

REVISTA
DE LA
ACADEMIA
DE
CIENCIAS

Exactas
Físicas
Químicas y
Naturales

DE
ZARAGOZA



Serie 2^a
Volumen 34

1979

INDICE DE MATERIAS

A. KASTLER. — <i>Max plant it le concept de quantum d'energie lumineuse</i> $E = h\nu^1$	5
E. RUBIO CALVO. — <i>Procedimientos empírico Bayes: una sobrevisión</i>	17
E. RUBIO CALVO y M. CANO SEVILLA. — <i>On singularities in linear models with prior information</i>	37
R. ARDANUY ALBAJAR. — <i>Nota sobre la unicidad de la representación de Stone de álgebras de Boole</i>	43
M. CARMEN DE LAS OBRAS L.-NASARRE. — <i>Propiedades de los límites superiores e inferiores en ()</i>	49
M. SOLER. — <i>Sobre dualidad en espacios localmente cuasiconvexos</i>	53
A. ALVAREZ DOTÚ. — <i>Sobre clases de Fitting π-saturadas definidas localmente</i>	59
J. BASTERO. — <i>Una clasificación para los espacios localmente pseudoconvexos sobre un cuerpo valorado no trivial</i>	69
J. ABAURREA, A. NOVALES y M. SAN MIGUEL. — <i>Monotone basic sequences of random elements in p-uniformly smooth banach spaces</i>	79
A. LARENA. — <i>Tris (ethylenediamine c-substituted) nickel (II) complexes</i>	83
F. GÓMEZ BELTRÁN, A. SALAS y A. VALERO. — <i>Spectral decomposition by computer in adverse cases. I Mathematical operating procedure</i>	87
F. J. ARCEGA, J. M. FORNIÉS-MARQUINA, G. VICO y A. M. BOBBREAU. — <i>Análisis térmico del espectro de relajación dieléctrica Cole-Davidson</i>	103
P. MARTÍNEZ, T. POLLÁN y V. FERNÁNDEZ. — <i>Estabilidad y oscilaciones en redes de neuronas formales y autómatas probabilísticos</i>	109
J. CARNICER, F. GIBANEL, J. S. URIETA y C. GUTIÉRREZ LOSA. — <i>Aparato para la medida de solubilidades de gases en líquidos, solubilidades de helio, deuterio, nitrógeno y hexafluoruro de azufre en p-xileno</i>	115
J. BELTRÁN y A. MOLINA. — <i>Obtención de la curva de equilibrio del sistema agua/n-butanol/etanol por medidas de la conductividad en presencia de pequeñas cantidades de electrolito</i>	123
J. BELTRÁN y A. MOLINA. — <i>Propiedades eléctricas y proceso de inversión en las emulsiones de sistemas ternarios</i>	129
J. BELTRÁN y C. MESEGUER. — <i>Estudio de sistemas ternarios mediante medidas de conductividad. Uso de eletrolitos indicadores</i>	135

MAX PLANCK ET LE CONCEPT DE QUANTUM D'ÉNERGIE LUMINEUSE $E = h\nu$ ¹

A. Kastler

Membre de l'Institut de France.
Prix Nobel de Physique.
École Normale Supérieure. Paris, France.

This paper is the text of a lecture given by Prof. Alfred Kastler at the University of Zaragoza, in April 1977.

A detailed and careful revision is made of the motivations that led Planck to the assumption of discontinuity for the electromagnetic radiation and to the introduction of the quantum of energy. The hypothesis of incoherence is stressed.

Max Planck était en physique un conservateur attaché profondément à la physique classique. C'est à son corps défendant qu'il a introduit en physique le concept révolutionnaire du quantum d'action. L'histoire mérite d'en être contée.

Bien qu'il ne l'ait jamais rencontré, Planck se considérait comme un disciple de Clausius qui avait, vers le milieu du 19^e siècle, fait la synthèse des deux principes de la thermodynamique et créé le concept d'entropie.

Rappelons-en l'essentiel: Considérons un système physique qui n'échange avec le milieu extérieur de l'énergie que sous forme de travail mécanique et de chaleur. L'accroissement infinitésimal dU de son énergie interne U peut se mettre sous la forme:

$$dU = dQ + dW, \quad (1)$$

dQ étant l'apport infinitésimal de chaleur et dW le travail infinitésimal reçu de la part du milieu extérieur. Le premier principe énonce que dU est une différentielle totale et le deuxième principe postule que dQ divisé par la température thermodynamique T en est une autre: $dS = \frac{dQ}{T}$.

La fonction d'état S ainsi définie par sa différentielle a été appelée "entropie" par Clausius.

La relation (1) se met ainsi sous la forme:

$$dU = TdS - PdV \quad (2)$$

et la fonction d'état U (énergie interne du système) apparaît ainsi comme une fonction de deux variables S et V

$$\text{d'où } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

La relation $U = U(S, V)$ peut se résoudre par rapport à S et s'écrire

$$S = S(U, V), \quad \text{d'où } \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = T^{-1} \quad (3)$$

C'est cette dernière relation, relation générale et fondamentale de la thermodynamique, que Planck a appliqué au rayonnement du corps noir.

Il a commencé à s'intéresser à ce problème vers 1895 et il convient de rappeler ce que l'on savait alors sur ce rayonnement, le rayonnement du corps noir étant défini comme le rayonnement électromagnétique existant à l'intérieur d'une cavité vide, en équilibre thermique avec les parois qui entourent complètement cette cavité et qui sont maintenues à une température donnée T exprimés dans l'échelle thermodynamique.

Kirchhoff avait montré que ce rayonnement a un caractère universel indépendant de la forme de la cavité et de la nature physique des parois. L'étude expérimentale de ce rayonnement en fonction de T par Stefan avait montré que la densité d'énergie rayonnante u (énergie para unité de volume) variait comme la 4^e puissance de T

$$u = a T^4$$

Boltzmann avait réussi à déduire cette "loi de Stéfán" des principes de la thermodynamique.

L'énergie de ce rayonnement se répartit entre les différentes fréquences du spectre et l'on peut définir une densité spectrale $u_\nu = \frac{du}{d\nu}$.

D'après la loi de Kirchhoff u_ν est une fonction universelle de ν et de T :

$$u_\nu = u_\nu(\nu, T) \quad (4)$$

Le problème fondamental qui se posait vers la fin du 19^e siècle était de trouver la forme de cette fonction.

L'étude expérimentale montrait que u_ν tend vers zéro aux deux extrémités du spectre (pour $\nu = 0$ et pour $\nu = \infty$) et passe par un maximum à une certaine fréquence ν_m , fonction croissante de la température T . Pour une température T donnée, la forme de la courbe u_ν avait donc l'aspect de la figure 1.

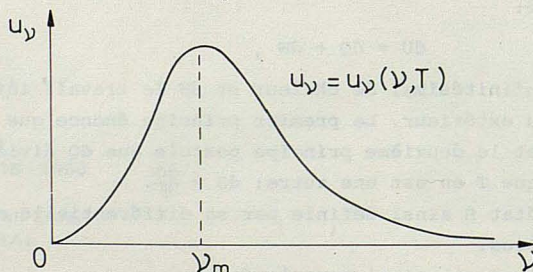


Fig. 1. Répartition spectral du rayonnement du Corps noir.

En 1894, se basant sur la thermodynamique et sur l'effect Doppler-Fizeau, Wien avait montré que cette fonction devait être de la forme:

$$u_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (5)$$

relation appelée "loi de déplacement de Wien".

Voici donc ce qu'on savait lorsque Planck, en 1895, a commencé à s'occuper du problème.

Planck était persuadé que les principes de la thermodynamique joints aux lois de l'électromagnétisme de Maxwell devaient mener à la solution et qu'il fallait essayer de trouver une expression non seulement de la densité spectrale de l'énergie u_ν mais aussi de la densité spectrale de l'entropie s_ν du rayonnement. De même qu'on a défini $u = \frac{dU}{dV}$ et $u_\nu = \frac{du}{d\nu}$ on peut en effet définir une densité d'entropie $s = \frac{dS}{dV}$ et une densité spectrale d'entropie $s_\nu = \frac{ds}{d\nu}$. La relation générale de la thermodynamique $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = T^{-1}$ peut s'appliquer au rayonnement d'une enceinte en la spécifiant:

$$\frac{ds}{du} = T^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{ds_\nu}{du_\nu} = T^{-1}. \quad (6)$$

Nous pouvons ici écrire des droites car ces grandeurs se rapportent par définition à un volume constant, le volume unité.

Pour attaquer son problème, Planck se proposait d'étudier l'échange d'énergie rayonnante entre la cavité et la paroi (les processus d'émission et d'absorption du rayonnement par la paroi). Comme la composition du rayonnement dans la cavité, d'après Kirchhoff, est indépendante de la nature de la paroi, Planck imaginait une paroi particulièrement simple et facile à traiter par le calcul. Il supposait que la paroi était formée, pour chaque fréquence ν , d'oscillateurs harmoniques linéaires constitués par une charge électrique soumise à une force élastique de rappel à un centre, et mise en oscillation par le champ électrique oscillant des ondes électromagnétiques de cette fréquence. Il montra qu'entre l'énergie moyenne $\bar{u}$, d'un tel oscillateur (encore appelé résonateur de Planck) et la densité d'énergie u_ν du rayonnement de la cavité existait une relation linéaire de la forme:

$$u_\nu = g \bar{u}_1 \quad (7)$$

(nous omettrons dans la suite le trait sur u_1 sans oublier qu'il s'agit d'une énergie moyenne, l'énergie réelle de chaque oscillateur individuel fluctuant autour de cette moyenne). Un calcul basé sur les lois de l'électromagnétisme permettait à Planck de montrer que

$$g = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3}, \quad (8)$$

ν étant la fréquence et c la vitesse de la lumière.

Pour établir cette relation il a fallu à Planck de longs calculs couvrant cinquante pages de son traité sur le rayonnement. Il aurait pu s'épargner ce calcul s'il avait prêté attention à une note de Lord Rayleigh parue en juin 1900² qui indiquait une autre méthode, simple et élégante, pour calculer g , méthode que Planck ne devait substituer à la sienne que beaucoup plus tard à la suite d'un mémoire de Debye publié en 1910³. A vrai dire la méthode de Lord

Rayleigh donnait à g une dignification physique différente: g représente le nombre de modes d'ondes stationnaires du rayonnement noir pour l'unité de volume de la cavité et pour un intervalle de fréquence $\Delta\nu = 1$.

Ce calcul est reproduit aujourd'hui dans tous les traités élémentaires sur le rayonnement. Reppelons-le succinctement: D'après la loi de Kirchhoff la composition du rayonnement d'une cavité en équilibre thermique avec les parois ne dépend pas, comme nous l'avons déjà dit, de la forme de la cavité et de la nature des parois. La forme des ondes stationnaires dépend naturellement de la forme de la cavité, mais leur nombre g , par intervalle de fréquence, n'en dépend pas. Le calcul de g est très facile pour une cavité de forme parallélépipédique dont les six parois sont parfaitement réfléchissantes (un petit grain absorbant sur l'une des parois suffit à assurer l'équilibre thermique). Considérons en particulier une cavité de forme cubique de longueur d'arête l , et dont les arêtes sont respectivement parallèles à Ox , Oy et Oz . Les parois devant être des surfaces nodales pour le champ électrique des ondes stationnaires, les projections sur les axes du vecteur d'onde $\vec{k}$, de module $|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$, inverse de la longueur d'onde, doivent satisfaire aux relations*:

$$k_x = n_1 \frac{1}{2l} \quad k_y = n_2 \frac{1}{2l} \quad k_z = n_3 \frac{1}{2l}$$

où n_1 , n_2 et n_3 sont des nombres entiers.

Si nous considérons un espace symbolique appelé espace du vecteur $\vec{k}$ et dans cet espace un réseau à trois dimensions de mailles cubiques d'arête $\frac{1}{2l}$, ces relations expriment que les vecteurs $\vec{k}$ des ondes stationnaires relient l'origine à l'un des noeuds du réseau. Le volume de la maille de ce réseau vaut $v = \frac{1}{8l^3} = \frac{1}{8V}$, V étant le volume de la cavité cubique.

Le nombre d'ondes stationnaires dont le module $|\vec{k}|$ est compris entre k et $k + \Delta k$ est égal au rapport du volume de l'octant positif compris entre les sphères de rayon k et $k + \Delta k$ divisé par le volume v de la maille, soit:

$$\Delta g' = \frac{1}{8} 4 \pi k^2 \Delta k \cdot \frac{1}{v} = 4 \pi k^2 \Delta k \cdot V$$

soit, par unité de volume de la cavité:

$$\Delta g = 4 \pi k^2 \Delta k.$$

k est lié à la fréquence par $k = \frac{\nu}{c}$, donc:

$$g = \frac{4 \pi \nu^2 \Delta \nu}{c^3}$$

soit, par unité de fréquence $\Delta\nu = 1$:

$$g = \frac{4 \pi \nu^2}{c^3}$$

Pour des ondes lumineuses, transversales, il faut faire correspondre à chaque vecteur $\vec{k}$ deux degrés de liberté correspondant à deux vecteurs vibra-

* Ces relations sont la généralisation à trois dimensions de la condition de résonance d'une corde vibrante ou d'un tuyau sonore:

$$l = n \frac{\lambda}{2} \quad \text{ou} \quad l = \frac{n}{2k}, \quad \text{soit} \quad k = \frac{n}{2l}$$

tion orthogonaux dans le plan d'onde normal au vecteur $\vec{k}$.

Il faut donc doubler la valeur de q et écrire finalement:

$$g = \frac{8 \pi v^2}{c^3} .$$

Cette expression est identique à celle obtenue par Planck, mais avec une signification physique différente. Cette identité montre que les modes d'ondes stationnaires du rayonnement dans une enceinte se comportent comme des oscillateurs linéaires. Au lieu d'avoir recours aux résonateurs de Planck dans la paroi qui ne sont que des auxiliaires de calcul - il est plus satisfaisant de raisonner sur le rayonnement lui-même et de considérer sa structure quantifiée sous forme de modes stationnaires.

Nous avons fait une entorse à l'ordre historique en introduisant la méthode de Lord Rayleigh et en substituant aux résonateurs de parois de Planck les modes d'ondes stationnaires du rayonnement lui-même, mais la simplification qui en résulte est telle qu'on voudra bien nous pardonner cette digression.

A la relation (7): $u_v = g u_1$ Planck devait adjoindre une relation analogue pour les entropies:

$$s_v = g s_1 \quad (9)$$

s_1 représentant l'entropie moyenne d'un mode d'onde stationnaire du rayonnement (ou d'un résonateur de Planck).

Mais, alors que la relation (7) est triviale et exprime l'additivité des énergies, la relation (9) ne l'est pas. En effet, les entropies ne satisfont à la relation d'additivité qu'à la condition que les vibrations des différents modes (ou résonateurs) soient indépendantes, sans relations de phase entre elles, c'est-à-dire à la condition qu'il n'y ait pas de cohérence entre leurs vibrations. Pour justifier la relation (9), Planck a donc été obligé d'introduire ce qu'il a appelé "hypothèse du rayonnement naturel", ce qui veut dire, "hypothèse de l'incohérence".

En tenant compte des relations (8) et (9) Planck pouvait spécifier davantage la relation (6) et la mettre sous la forme

$$\frac{ds_1}{du_1} = T^{-1} . \quad (10)$$

Cette relation jouera dans la suite un rôle fondamental.

La première chose que fit Planck fut d'appliquer la relation (10) à la loi de déplacement de Wien (5):

Tenant compte de (8) on peut mettre celle-ci sous la forme

$$u_1 = v F\left(\frac{v}{T}\right)$$

et inversant cette relation écrire:

$$\frac{v}{T} = \phi\left(\frac{u_1}{v}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{v} \phi\left(\frac{u_1}{v}\right) .$$

Appliquant (10) on obtient

$$\frac{ds_1}{du_1} = \frac{1}{v} \phi\left(\frac{u_1}{v}\right) \quad \text{ou} \quad ds_1 = \phi\left(\frac{u_1}{v}\right) d\left(\frac{u_1}{v}\right) .$$

On voit donc que l'entropie moyenne d'un mode (ou d'un résonateur) est une fonction de la seule variable $\frac{u_1}{v}$.

$$s_1 = \Phi \left(\frac{u_1}{v} \right) , \quad (11)$$

(11) représente la forme donnée par Planck à la loi de déplacement de Wien.

En 1896, Wien proposait pour la fonction $u_v(v, T)$ une forme satisfaisant à la loi de déplacement (5):

$$u_v = \alpha v^3 \exp \left(- \frac{\beta v}{T} \right) . \quad (12)$$

Cette "loi de Wien" rendait bien compte des résultats des mesures dans le domaine des grandes fréquences, dans les spectres visibles et ultraviolets, et Planck, avec la plupart des physiciens de son temps, l'adoptait comme relation générale. Il l'utilisa pour calculer une expression de l'entropie du rayonnement du corps noir. A partir d'elle on trouve en effet:

$$u_1 = \frac{u_v}{v} = \frac{\alpha c^3}{8\pi} v \exp \left(- \frac{\beta v}{T} \right) , \quad (13)$$

soit en posant avec Planck $\frac{\alpha c^3}{8\pi} = h$

$$u_1 = h v \exp \left(- \frac{\beta v}{T} \right)$$

et en passant au logarithme:

$$\ln \frac{u_1}{h v} = - \frac{\beta v}{T} \quad \text{ou} \quad T^{-1} = - \frac{1}{\beta v} \ln \frac{u_1}{h v} .$$

L'application de la relation fondamentale (10) donne:

$$\frac{ds_1}{du_1} = - \frac{1}{\beta v} \ln \frac{u_1}{h v}$$

$$ds_1 = - \frac{h}{\beta} \ln \frac{u_1}{h v} d \left(\frac{u_1}{h v} \right) .$$

D'où par intégration:

$$s_1 = - \frac{h}{\beta} \left[\left(\frac{u_1}{h v} - 1 \right) \ln \frac{u_1}{h v} \right] + \text{Cte} \quad (15)$$

expression qui est bien de la forme de (11).

Par dérivation de (14) Planck obtenait d'autre part:

$$\frac{d^2 s_1}{du_1^2} = - \frac{1}{\beta v} \frac{1}{u_1} ,$$

expression qu'il mit sous la forme: $R = \left[- \frac{d^2 s_1}{du_1^2} \right]^{-1} = \beta v u_1 . \quad (16)$

D'après la loi de Wien, l'expression R était donc une fonction linéaire de u_1 . Voici donc les conclusions que Planck avait tiré de la loi de Wien en 1899 et qu'il croyait définitives. Le problème devait rebondir au début de l'année 1900 lorsque des mesures de densité du rayonnement du corps noir dans l'infrarouge lointain furent connues et montrèrent que leurs résultats

n'étaient pas conformes à la loi de Wien. Ces mesures faites à Berlin même, où résidait Planck, par Kurlbaum et Pringsheim d'une part, par Rubens d'autre part, indiquèrent que dans le domaine des basses fréquences u_ν variait proportionnellement à la température thermodynamique T . Sur le plan théorique ce résultat était conforme, comme devait le faire remarquer Lord Rayleigh et Jeans² au "principe d'équipartition" d'après lequel, pour un oscillateur linéaire ou un "mode" on devait avoir:

$$u_1 = k T, \quad (17)$$

$k = \frac{R}{N}$, rapport de la constante des gaz parfaits au nombre d'Avogadro.

Planck en conclut que dans le cas limite des basses fréquences:

$$\frac{ds_1}{du_1} = T^{-1} = \frac{k}{u_1} \quad \text{et} \quad \frac{d^2s_1}{du_1^2} = -\frac{k}{u_1^2},$$

$$R = \left[-\frac{d^2s_1}{du_1^2} \right]^{-1} = \frac{1}{k} u_1^2. \quad (18)$$

Dans le domaine des basses fréquences, l'expression R devenait donc une fonction quadratique de u_1 alors que dans le domaine des hautes fréquences, cette fonction était linéaire.

Cette constatation de l'existence de deux expressions pour R , l'une (16) valable dans le cas limite des hautes fréquences (qui est le cas des faibles valeurs de u_1), l'autre (18) valable dans le cas limite des basses fréquences (qui est le cas des valeurs élevées de u_1) donna à Planck l'idée de combiner les deux lois limites par l'"Ansatz":

$$R = \beta \nu u_1 + \frac{1}{k} u_1^2 = \left[-\frac{d^2s_1}{du_1^2} \right]^{-1} \quad (19)$$

En effet, dans le cas limite $u_1 \rightarrow 0$ (ou ν grand), on trouve bien $R \rightarrow \beta \nu u_1$ et dans le cas limite u_1 grand (ou ν petit), $R \rightarrow \frac{1}{k} u_1^2$.

On retrouve bien ainsi les valeurs limites de R conformes aux résultats expérimentaux dans les deux régions spectrales extrêmes.

La relation (19) est équivalente à

$$-\frac{d^2s_1}{du_1^2} = \frac{1}{\beta \nu} \left[\frac{1}{u_1} - \frac{1}{u_1 + k\beta \nu} \right] \quad (20)$$

qui donne par intégration:

$$\frac{ds_1}{du_1} = \frac{1}{\beta \nu} \left[\ln(u_1 + k\beta \nu) - \ln u_1 + \ln \gamma \right], \quad (21)$$

$\ln \gamma$ étant une constante d'intégration.

En identifiant $\frac{ds_1}{du_1}$ avec T^{-1} (relation 10), Planck obtenait ainsi

$$T^{-1} = \frac{1}{\beta \nu} \ln \left(\gamma \frac{u_1 + k\beta \nu}{u_1} \right)$$

d'où

$$u_1 = \frac{k \beta v}{\gamma^{-1} \exp\left(\frac{\beta v}{T}\right) - 1} \quad (22)$$

Pour $\frac{\beta v}{T} \ll 1$ cette expression doit s'identifier avec (17) d'où $\gamma = 1$ et $\ln \gamma = 0$.

Pour $\frac{\beta v}{T} \gg 1$ elle doit s'identifier avec la loi de Wien sous la forme (13), d'où $\beta = \frac{h}{k}$ de sorte que (22) prend la forme définitive:

$$u_1 = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (23)$$

qui conduit à $u_\nu = g u_1 = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} u_1$ soit à

$$u_\nu = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (24)$$

C'est la loi pour la densité spectrale d'énergies du corps noir présentée par Planck à la Société de Physique de Berlin le 19 octobre 1900¹.

Planck la compléta en donnant, par l'intégration de (21), une expression de l'entropie s_1 .

Avec les données $\ln \gamma = 0$ et $\beta = \frac{h}{k}$, (21) s'écrit:

$$\frac{ds_1}{du_1} = \frac{k}{h\nu} [\ln(u_1 + h\nu) - \ln u_1]$$

En choisissant une constante d'intégration satisfaisant à la relation (11) on obtient:

$$s_1 = k \left[\left(1 + \frac{u_1}{h\nu}\right) \ln \left(1 + \frac{u_1}{h\nu}\right) - \frac{u_1}{h} \ln \frac{u_1}{h\nu} \right] \quad (25)$$

Grâce à la thermodynamique et à l'électromagnétisme et à son "Ansatz" Planck avait donc résolu le problème qu'il s'était posé et il aurait pu s'en tenir là. Mais il n'était pas satisfait. Il considérait son "Ansatz" comme une "heureuse trouvaille", et il se proposait de chercher une justification théorique aux relations qu'il venait d'établir. Il se tournait vers les vues atomistiques et les méthodes probabilistes de Boltzmann. Celui-ci l'avait d'ailleurs encouragé dans cette voie⁴. Jusque là Planck n'avait considéré l'oeuvre de Boltzmann qu'avec scepticisme. Il avait considéré le principe de Carnot comme un principe rigoureux de la Physique, et son interprétation probabiliste par Boltzmann l'avait choqué.

Boltzmann avait soumis à une analyse probabiliste le problème de l'énergie et de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique. L'énergie d'un tel gaz est constituée uniquement par l'énergie cinétique de translation $\frac{1}{2} m v^2$ de ses molécules. Pour représenter l'état microscopique à l'échelle moléculaire, d'un gaz, Boltzmann avait introduit "l'espace des vitesses", espace de coordonnées v_x, v_y, v_z dans lequel l'état instantané d'une molécule était représenté par l'extrémité de son vecteur vitesse $\vec{v}$ partant de l'origine des coordonnées. Il avait montré qu'un état d'énergie donné du gaz (état macroscopi

que) pouvait être représenté par un grand nombre de distributions différentes des points représentatifs des molécules dans l'espace des vitesses. Un état "macroscopique" du gaz était donc caractérisé par le nombre de distributions "microscopiques" qui lui correspondaient. Ce nombre W était appelé par Boltzmann la "probabilité" de l'état macroscopique. Selon lui l'état d'équilibre stable du gaz devait correspondre à un état qui rendait W maximum. Boltzmann avait montré en outre que l'entropie S du gaz devait être proportionnelle au logarithme de la probabilité de son état.

Mais pour calculer une probabilité W , c'est-à-dire un nombre de distribution des points représentatifs des molécules dans l'espace des vitesses, Boltzmann s'était heurté à une grosse difficulté. Le gaz lui-même avait une structure discontinue. Il était formé par un nombre immense mais fini de molécules. L'espace des vitesses par contre avait une structure continue. Pour pouvoir calculer une probabilité W d'un état, Boltzmann s'était vu obligé de compartimenter cet espace, de le diviser en éléments d'extension finie qu'il appella les "cellules" de l'espace des vitesses. Boltzmann s'était adonné à l'illusion que ces cellules n'étaient qu'un artifice de calcul et qu'il pouvait devoir les rendre infiniment petites, faire tendre leur extension vers zéro. Mais la suite devait montrer que cet espoir n'était pas fondé. Ces cellules sont d'extension finie.* En faisant tendre leur extension vers zéro, on aboutit à un non-sens, à une entropie infinie du gaz.

Le problème qui se posait à Planck était différent de celui de Boltzmann. Il s'agissait pour lui de distribuer une énergie de rayonnement u_ν entre des résonateurs ou des "modes" de rayonnement. La structure de ces modes était discontinue. Il y en avait un nombre g par unité de volume et par unité d'intervalle de fréquence. Mais la structure de l'énergie rayonnante, d'après la théorie électromagnétique, était continue. Pour pouvoir définir une probabilité de distribution du rayonnement, Planck se voyait obligé d'imiter Boltzmann et de donner à l'énergie rayonnante une structure discontinue, de supposer que cette énergie pouvait se diviser en un nombre fini N d'éléments d'énergie qu'il appela E en écrivant:

$$u_\nu = N E \quad (26)$$

Comme, d'après (8) ou (8 bis)

$$u_\nu = g u_1$$

il s'agissait donc de distribuer N éléments d'énergie rayonnante entre g résonateurs ou entre g modes.

Comme $NE = gu_1$, nous définirons avec Planck

$$n = \frac{N}{g} = \frac{u_1}{E} \quad (27)$$

n représente le nombre moyen d'éléments d'énergie rayonnante par résonateur ou par mode.

* A vrai dire, ce sont les cellules de "l'espace des phases", produit de l'espace des positions et de l'espace des vitesses, qui sont finies. L'espace des phases introduit en physique par Gibbs n'était pas familier à Boltzmann.

Ces définitions étant précisées, il s'agissait pour Planck de calculer une valeur de W en déterminant le nombre de manières différentes de distribuer N éléments d'énergie rayonnante entre g résonateurs ou modes.

Pour un intervalle de fréquence donné, la valeur W_v de ce nombre était donné par une formule que Planck empruntait à l'analyse combinatoire:

$$W_v = \frac{(N+g-1)!}{N!(g-1)!} \quad (28)$$

Cette formule est valable à la condition de supposer qu'une distribution donnée est caractérisée par le nombre n_i d'éléments E dans chaque mode sans qu'on puisse discerner ces éléments les uns des autres. Ils sont indiscernables alors que les résonateurs ou modes constituent des éléments discernables et localisables, distincts les uns des autres.

C'est en tout cas l'hypothèse que Planck a dû faire implicitement sans l'exprimer explicitement. Cette distinction n'a été rendue claire que plus tard, en 1911 dans une note rédigée par Ladislav Natanson⁵ et en 1924 quand Bose et Einstein eurent précisé les fondements de la statistique quantique de Bose-Einstein⁶. En fait la formule utilisée par Planck pour W est celle de la statistique de Bose-Einstein.

La probabilité totale W est $W = \prod W_v$, le produit s'étendant à tous les intervalles de fréquences. Planck introduisit ensuite le postulat de Boltzmann sous la forme qu'il lui donna personnellement*:

$$S = k \ln W \quad (29)$$

$$S \text{ étant l'entropie totale} \quad S = \int s_v dv = \sum_v s_v$$

Il en résulte que

$$s_v = k \ln W_v = k [\ln (N+g)! - \ln N! - \ln g!]$$

en négligeant l'unité par rapport à N et à g .

L'approximation de Stirling permet d'écrire:

$$\ln Z! = Z \ln Z - Z \quad , \text{ soit}$$

$$s_v = k [(N+g) \ln (N+g) - N \ln N - g \ln g]$$

ce qui peut encore s'écrire, en introduisant $n = N/g$.

$$s_v = k g [(1+n) \ln (1+n) - n \ln n]$$

d'où, en vertu de (9) et de (27):

$$s_1 = k \left[\left(1 + \frac{u_1}{E}\right) \ln \left(1 + \frac{u_1}{E}\right) - \frac{u_1}{E} \ln \frac{u_1}{E} \right] \quad (30)$$

* C'est Planck qui a défini la constante $k = R/N$ appelés constante de Boltzmann. Elle ne figure pas dans l'oeuvre de Boltzmann.

La comparaison de cette relation avec (25) montre qu'il faut poser $E=h\nu$. Appliquant la relation (10) $\frac{ds_1}{du_1} = T^{-1}$ on retrouve alors aisément les formules (23) et (24).

Planck devait présenter cette méthode de déduction de sa formule à la Société de Physique de Berlin le 14 décembre 1900, après avoir passé entre octobre et décembre "des semaines de travail intensif" pour obtenir ce résultat.

En confrontant sa formule avec les résultats des mesures expérimentales, il était en mesure de calculer les valeurs numériques des deux constantes fondamentales h et k qu'il avait introduit et il obtint:

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec} ,$$

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1} .$$

A partir de la valeur de k il put calculer aussi les valeurs numériques du nombre d'Avogadro $N=Rk$ et de la charge e de l'électron, et il obtint ainsi pour ces grandeurs les valeurs les plus précises connues à cette époque.

Je voudrais terminer par deux remarques:

La première est la suivante. Pour établir sa formule, Planck s'était servi de l'expression de

$$R = \left[- \frac{d^2 s_1}{du_1^2} \right]^{-1} = \frac{h\nu}{k} \cdot u_1 + \frac{1}{k} \cdot u_1^2 .$$

Einstein⁷ devait montrer plus tard en 1909, que cette grandeur avait une signification physique intéressante. Remplaçant en effet u_1 par $u_1 = n E = nh\nu$ la relation précédente s'écrit:

$$R = \frac{(h\nu)^2}{k} \cdot (n + n^2)$$

Einstein devait montrer que le carré des fluctuations d'un rayonnement lumineux est donné par

$$\overline{\Delta n^2} = n + n^2$$

que le premier terme n était dû à la structure corpusculaire et le deuxième terme n^2 à la structure ondulatoire du rayonnement.

La grandeur R est donc liée aux fluctuations du rayonnement.

La seconde remarque est la suivante:

Pour Planck la structure discontinue du rayonnement électromagnétique $E = h\nu$ n'apparaît que lorsque ce rayonnement entre en réaction d'échange avec la matière.

Einstein⁸, en 1905, a introduit une idée beaucoup plus radicale, celle de la structure discontinue du rayonnement lui-même dormé de corpuscules d'énergie $E = h\nu$ et de quantité de mouvement $\vec{p} = (\frac{h\nu}{c})$.

Planck n'a jamais voulu admettre le point de vue d'Einstein et la controverse entre les deux physiciens a duré longtemps⁹. Elle n'est pas résolue à l'heure actuelle.

Je voudrais enfin ajouter une dernière remarque.

Pour justifier la relation⁹ d'additivité des entropies, Planck a dû faire l'hypothèse de l'incohérence des vibrations des différents résonateurs ou modes de rayonnement.

Il s'est préoccupé dans la suite de savoir comment il faut modifier le théorème d'additivité des entropies en cas de cohérence entre des vibrations lumineuses. Il a proposé ce sujet d'étude à son élève Max van Laue qui l'a résolu dans deux publications importantes¹⁰ qui semblent être tombées dans l'oubli.

REFERENCES

1. La découverte du quantum d'action a été exposée par Planck dans les articles suivants:
M. PLANCK, Verhandlungen der deutschen Physikalischen Gesellschaft 2, 202 et 2, 237 (1900) et dans Annalen der Physik 1901, 4, 553 et 6, 818. Il en fait la synthèse dans son livre:
M. PLANCK, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, ed. Barth, Leipzig 1906.
2. Lord RAYLEIGH, 1900, Phil. Mag. 49, 539 et 1095, Nature 71, 559 et 72, 54 et 243.
Voir aussi JEANS, J.H., 1905, Nature 72, 293 et Phil. Mag. 10, 91.
3. P. DEBYE, 1910, Annalen der Physik 33, 1427.
4. L. BOLTZMANN, 1897, Berliner Berichte p. 106 et Wissenschaftliche Abhandlungen III, p. 618.
5. L. NATANSON, 1911, Physikalische Zeitschrift 12, 659.
6. S.N. BOSE, 1924, Zeitschrift für Physik 26, 178 et A. EINSTEIN, Sitzungsberichte der Preuss. Akademie der Wissenschaften, 1924, p. 261 et 1925, p. 3 et 18.
7. A. EINSTEIN, 1909, Physikalische Zeitschrift 10, 185.
8. A. EINSTEIN, 1905, Annalen der Physik 17, 132.
9. Voir par ex. les discussions au Congrès de Salzbourg: A. EINSTEIN, 1909, Physikalische Zeitschrift 10, 817.
10. Max van LAUE, Annalen der Physik, 1906, 20, 365 et 1907, 23, 1.

PROCEDIMIENTOS EMPÍRICO BAYES: UNA SOBREVISION

E. Rubio Calvo

Departamento de Estadística Matemática e Investigación Operativa.

In this paper we discuss the source, evolution and application of empirical-Bayes procedures, in the literature. In addition, we present a bibliographical review compiled up to the year 1977.

ANTECEDENTES PREVIOS

Los procedimientos empírico - Bayes , han surgido recientemente en la literatura científica .

Robbins , en sus trabajos de 1955, 1963, y 1964 , presenta los problemas fundamentales , y Johns en 1957 los extiende al caso no - paramétrico .

Por otra parte , Samuel , basándose en los trabajos anteriores , aborda el problema de la decisión compuesta desde el punto de vista clásico como lo manifiesta en sus publicaciones de 1963-a , y 1964 indicando el caso bayesiano . En 1963-b , dá un teorema límite para test de hipótesis (hipótesis simple frente a alternativa simple) , que utiliza en el problema de decisión compuesta . En 1965-a , introduce la novedad de considerar el problema de - decisión compuesta como un juego frente a la Naturaleza .

No obstante , la mayoría de los problemas fundamentales de los procedimientos empírico - Bayes ya habían sido abordados y estudiados de una manera informal en algunos casos particulares , von Mises (1943) y Robbins (1951) .

Como la aproximación empírico - Bayes puede considerarse como la utilización de todo dato importante , actual o pasado , en el análisis estadístico , resulta que en cualquier problema real que se pueda postular la existencia de una distribución a priori de tipo frecuentista , éste se podrá abordar desde el punto de vista empírico - Bayes .

Así , merecen mencionarse los trabajos de Guthrie y Johns (1959) , Hald - (1960,1967) y Wetherill (1960) , referente a la aceptación de lotes por muestreo y el de Hald (1967) que lo interrelaciona con el contraste de hipótesis

pues considera que es análogo al de aceptar un lote cuando $\lambda \leq \lambda_0$, y rechazarlo cuando $\lambda > \lambda_0$. Martz (1975) aborda el problema de planes de muestreo empírico Bayes en un contexto económico.

Samuel (1963,1966) estudia las puntuaciones del test de entrada a que somete a alumnos que llegan aleatoriamente a un colegio. Estimaciones del verdadero valor las obtiene Lord (1967) y Meredith y Kearns (1973). Cox (1968) y Williams (1969) estudian el problema de calibrado, siendo X la medida de un valor verdadero λ , sujeta a un error distribuido normalmente y $E(X|\lambda) = \alpha + \beta\lambda$. Lemon (1972) aplica estos procedimientos a la fiabilidad.

PLANTEAMIENTO Y DESARROLLO

Los procedimientos empírico - Bayes como parte de la Estadística, adquieren cuerpo de doctrina en la década de los 60. Robbins (1955), obtiene los primeros resultados. Su método se aplica a distribuciones discretas con pérdida cuadrática y el problema se reduce al cálculo de la distribución marginal mediante la aproximación de $p_G(x)$ por la correspondiente empírica $p_n(x)$. En distribuciones continuas, obtiene resultados particulares para el parámetro de la Gamma y Miyasawa (1961) para la media de una distribución Normal.

La obtención de estimadores, tanto del parámetro Λ , como de la función de decisión δ_G , dependen de la estimación de la distribución a priori, siendo por ello uno de los problemas más estudiados.

En ésta se plantean dos problemas: 1) La existencia y por tanto su determinación y 2) la unicidad.

Medgyessy (1961) y Teicher (1961,1963) abordan el problema de calcular la distribución a priori G , conocidas la núcleo $F(x|\lambda)$ ($\delta p(x|\lambda)$), y la marginal, $F_G(x)$ ($\delta p_G(x)$), relacionadas por la ecuación:

$$F_G(x) = \int F(x|\lambda) dG(\lambda)$$

Sin embargo, en el contexto empírico - Bayes, surge la complicación adicional de que la distribución marginal, $F_G(x)$, no se suele conocer y se tiene que sustituir por una distribución empírica, $F_n(x)$, obtenida a través de las observaciones realizadas de la variable aleatoria X_G , con lo que se tiene, de hecho, una estimación de $F_G(x)$. Esta estimación es sugerida por Parzen (1962), mediante la expresión: $f_n(x) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} k\left(\frac{x-u}{h}\right) dF_n(u)$ donde $k(\cdot)$ es una función de densidad y $h \rightarrow 0$ cuando $n \rightarrow \infty$.

Otra estimación interesante es la de Rosenblatt (1956), cuya expresión análoga a la de Parzen es:

$$f_n(x) = \frac{1}{na_n} \sum_{i=1}^n k\left(\frac{x-X_i}{a_n}\right)$$

siendo $X_1, \dots, X_n$, n variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas con densidad f , $\{a_n\}$ una sucesión de números positivos que tienden a cero y $k(\cdot)$ una función de probabilidad.

Nadaraya (1965) ha demostrado que si f es uniformemente continua, entonces para una gran cantidad de núcleos, f_n converge uniformemente, sobre la recta real, a f con probabilidad uno. Schuster (1969) demuestra que es

tas condiciones son suficientes . Además , si f y las $r + 1$ primeras derivadas están acotadas , los estimadores f_n son tales que $f_n^{(s)}$ converge uniformemente a $f^{(s)}$ con probabilidad uno para $s = 0, 1, \dots, r$.

Las técnicas usadas para la determinación de la distribución a priori, se basan en aproximaciones sucesivas , minimizando la "distancia" entre las distribuciones estimada y real . En esta línea destacan , Robbins (1964) que construye sucesiones de distribuciones que estiman la a priori . Demuestra, con ciertas hipótesis , que el estimador converge en métrica de Lévy .

Sin alterar el fondo del problema pero con ligeros matices destacan -- los trabajos de : Choi (1966) que estima los parámetros de una mixtura finita usando la distancia de Wolfowitz ; Barlett y Macdonald , (1968) , lo hacen aplicando el método de los mínimos cuadrados ; Deely y Kruse (1968) dan una solución mejorada de la de Choi , pues aplican algoritmos de la programación lineal usando la distancia supremo de la norma y encuentran un estimador que satisface la condición de Robbins . Fox (1970) generaliza el problema a decisión compuesta utilizando la distancia de Lévy .

Maritz (1966) , aproxima G por una función escalera , G_k , con saltos de tamaño θ_j en los puntos λ_j : $F_{G_k} = \sum_{j=1}^k \theta_j F(x|\lambda_j)$. En su texto de 1970 - recoge los distintos métodos de aproximar la marginal $F_G(x)$ en el caso de - que G pertenezca a una familia paramétrica .

Rutherford y Krutchkoff (1967) , suponen que G es un miembro de la familia de distribuciones de Pearson y construyen estimadores $G_n(\lambda)$ de $G(\lambda)$ - que convergen en media cuadrática .

Rolph (1968) examina el caso especial en que λ pertenece al intervalo $[0, 1]$, X es una variable aleatoria tal que $p(x|\lambda)$ es un polinomio en λ . Básicamente el procedimiento consiste en proponer una distribución a priori - para los momentos de G , y obtener estimadores Bayes de los momentos . Considera el problema de mixturas de forma más general para construir estimadores consistentes Bayes de G , a partir de la distribución posterior .

Meeden (1970 y 1972) obtiene procedimientos empírico Bayes que sean admisibles y amplía el problema de Rolph considerando que $\lambda \in [0, \infty)$. Siendo Snijders (1977) quien demuestra que las reglas sencillas de tipo empírico - Bayes obtenidas en un problema de decisión forman una clase completa .

Respecto al problema de la unicidad de G , conocido con el nombre de - identificación de mixturas , se ha demostrado que en un contexto general no posee solución . Sin embargo existe un gran número de casos particulares en los que se alcanza una solución satisfactoria , procediendo bien identificando restricciones sobre G , o bien estudiando familias especiales de distribuciones núcleo .

En la línea 1ª Raiffa y Schlaifer (1961) abordan el problema considerando la distribución a priori conjugada natural. Teicher (1963), Yakowitz y Spragins (1968) y Maritz (1970) resuelven el problema considerando mixturas finitas. Teicher (1963) da un resultado notable, pues establece una condición necesaria y suficiente para que la familia sea identificable con mixturas finitas. Yakowitz (1967) establece un teorema de caracterización para la identificación de mixturas finitas de familias exponencial, normal, Cauchy y binomial negativa. Maritz lo generaliza al caso de familia paramétrica.

Teicher (1967) da la demostración de que en el contexto general no existe solución, probando que un resultado obtenido por Barndorff - Nielsen --- (1965) es falso. Yakowitz (1968), construye un estimador consistente de G para familias de distribuciones.

Respecto a la segunda línea, Teicher (1961), da resultados generales, considerando que $F(x|\lambda)$ pertenezca a una familia cerrada aditivamente. Maritz (1970) da resultados particulares en los casos de Poisson y Gamma, -- Barndorff - Nielsen (1965) al considerar familias exponenciales y Maritz (1970) al considerar familias de la forma $F(x|\lambda) = k \left[(x-\lambda)/\sigma \right]$ en donde σ es conocida.

La determinación de la distribución a priori, tiene la inmediata aplicación de servir para la construcción de funciones de decisión δ_n que converjan a la decisión Bayes, δ_G .

Robbins, (1955) prueba que para una serie de familias núcleo (por ejemplo Poisson, geométrica, binomial y normal), no se necesita estimar explícitamente la a priori G . Posteriormente, en 1964, supuesto que G pertenece a una familia de distribuciones, da una caracterización del concepto de aproximación definiendo la optimalidad asintótica (o.a.) como la propiedad de que $E_n \left[\rho(\delta_n) \right] \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{C.O.} \rho(\delta_G)$, donde E_n expresa la esperanza matemática, δ_G es la decisión Bayes, δ_n la decisión empírica y ρ indica el riesgo.

Maritz (1970), usa otro tipo de optimalidad asintótica, más débil, al considerar la convergencia en probabilidad $\rho(\delta_n) \xrightarrow{P} \rho(\delta_G)$.

Por otra parte, Rutherford y Krutchkoff (1969-b) definen el concepto de ϵ - optimalidad asintótica para estimadores empírico Bayes.

Deely y Zimmer (1976) dan un método general basándose en la convergencia en probabilidad de las pérdidas: $L(\delta_n, \lambda) \xrightarrow{P} L(\delta_G, \lambda)$, para cada $\lambda \in \Omega$.

Como consecuencia, surgen problemas en cuanto al comportamiento en pequeñas muestras y a la rapidez de la convergencia, de ahí que se digan que son asintóticamente optimales de razón δ cuando: $\rho(\delta_n) - \rho(\delta_G) = O(n^{-\delta})$ -- siendo δ un racional positivo.

Esta cuestión la tratan Johns y van Ryzin (1971, 1972) que investigan la convergencia y optimalidad de procedimientos empírico Bayes considerando que las observaciones pertenecen a una familia exponencial.

Yu (1971) estudia razones δ de convergencia, obteniendo que los estimadores empírico-Bayes con $L = (\delta_n - \lambda)^2$ para la familia exponencial son asintóticamente optimales con una razón δ que depende del orden de la derivada de la función de densidad. Así, si existe la segunda derivada, δ es menor que $1/3$ y si no, los estimadores pueden no ser asintóticamente optimales.

Lin (1972) estudia distribuciones discretas, probando que la razón δ de convergencia es $0 < \delta \leq 1/3$, en el caso de Poisson $\delta = 1/3$ y en la binomial negativa $\delta = 1/6$. En 1975 considera el caso continuo, construyendo sucesiones asintóticamente optimales (en el sentido de Robbins) de estimadores empírico Bayes para una función de densidad dada y sus derivadas con $\delta \leq 1/3$.

O'Bryan y Susarla (1973), en el problema de estimación con pérdida cuadrática con muestras dinámicas de distribuciones normales, dan estimadores empírico Bayes de la media que son asintóticamente optimales con razón δ menor

que $1/3$, supuesto que el soporte de la distribución a priori es el intervalo $[0,1]$. En la misma línea Singh (1976) , obtiene estimadores empírico Bayes para familias exponenciales del tipo de Lebesgue , probando que la convergencia de los riesgos está acotada de la forma

$$c_1 n^{-4(4+3\gamma)^{-1}} \leq \rho(\delta_n) - \rho(\delta_G) \leq c_2 n^{-2(4+3\gamma)^{-1}}$$

siendo c_1 y c_2 constantes mayores que 0 y $\gamma \in [0,2)$.

La otra posibilidad se plantea cuando el estimador empírico Bayes , a pesar de ser asintóticamente optimal , puede no ser preferible al estimador convencional cuando el número de observaciones es "pequeño" . El problema lo sugiere Good (1953) y lo plantea Maritz , resolviéndolo en sus trabajos de 1966 , 1967 y 1968 proponiendo una suavización de los empírico Bayes , de tal forma que siendo asintóticamente optimales mejoren también al estimador convencional aún con un número reducido de observaciones previas , al aproximar la distribución a priori por una función en escalera .

Además de los autores citados , el problema de la estimación empírico Bayes y de la construcción de los correspondientes estimadores , ha sido estudiado por Macky (1966) y por Maritz y Lwin (1975) , Rutherford (1967) para la estimación de cuantiles de la distribución a posteriori de Λ , dado X , que convergen en valor absoluto . Destacamos el trabajo de Krutchkoff (1972) por su claridad didáctica a pesar de abordarlo de una forma elemental y que el ejemplo que presenta no sea asintóticamente Bayes . Hannan y Macky (1971) , para la familia exponencial cuando los desarrollos funcionales no están acotados demostrando que son asintóticamente optimales .

O'Bryan (1972) para muestras dinámicas , O'Bryan y Susarla (1975-a y 1976) y O'Bryan (1976) estudian el problema en el caso normal , demostrando, que son asintóticamente optimales obteniendo razones de convergencia, en (1975-b) lo generalizan al caso continuo . Couture y Martz (1972) a la distribución de Weibull , Canavos (1973) para la de Poisson , Martz y Liao (1974) a la binomial , calculando el estimador suavizado y comparándolo con el estimador empírico Bayes general . Lwin (1974) a la de Pareto . Posteriormente Lwin (1976) obtiene estimaciones lineales óptimas de los parámetros -- translación y escala utilizando estadísticos ordenados .

El problema de estimación en el caso n -dimensional , lo aborda Good (1965 , 1967) para distribuciones multinomiales . Posteriormente Cogburn (1967) establece el paralelismo entre los procedimientos empírico - Bayes -- multidimensionales , y las llamadas soluciones "estrictas" de los problemas de decisión (Stringent solutions , véase entre otros a Robbins (1964) y Haack (1975)). Efron y Morris , en 1972- b y 1973 , plantean la obtención de estimadores empírico Bayes de observaciones n -dimensionales generalizando el método de Stein . En 1976 plantean la estimación de la matriz covarianza .

Siendo Lwin y Maritz (1976) quienes estudian desde el punto de vista empírico Bayes la estimación por intervalos .

El problema del contraste de hipótesis surge de modo natural . Los autores que lo tratan , Robbins (1963) y Samuel (1963-a), estudian el caso paramétrico . Maritz (1968) plantea su aproximación empírico Bayes a problemas de test de hipótesis y demuestra la optimalidad asintótica de estos métodos . Asatryan (1973) estudia el contraste de hipótesis bajo el punto de vista de

la decisión , elige entre dos acciones (a_1, a_2) referentes a los parámetros - (λ_1, λ_2) realizaciones de variables aleatorias independientes . Susarla y - O'Bryan (1975) consideran un problema de dos acciones ($\lambda \leq c$ ó $\lambda > c$) para - la densidad $f(x|\lambda) = k \exp \{-k(x-\lambda)\}$, $x > \lambda$ y , $k > 0$, variable pero conocida . Van Houwelingen (1974,1976) , estudia el caso de test simple frente - alternativa simple y el de test monótonos para familias exponenciales uni-paramétricas continuas . Da resultados explícitos para la hipótesis nula ---- $H_0 : N(-1,1)$ frente a la alternativa $H_1 : N(1,1)$.

Gilliland y Hannan (1977) generalizan el caso de van Houwelingen al caso de k acciones y dan un ejemplo alternativo al de Van Ryzin y Susarla --- (1977), generalización del de Johns y van Ryzin (1971-1972) .

APLICACION DE LOS PROCEDIMIENTOS EMPIRICO BAYES

Procedimientos empírico Bayes y modelos lineales : Una de las partes de la Estadística , donde los procedimientos empírico Bayes han sido más fructíferos es la relativa a modelos lineales , ya que se basan en el aprovechamiento de datos numéricos .

El aprovechamiento de datos cronológicos , lo estudia Theil (1963) desde el punto de vista clásico . Desde la óptica bayesiana , es un problema -- muy elaborado y destacan los trabajos de Box - Tiao (1964,1965,1968,1973) , Tiao - Zellner (1964-a ; 1964-b) , Zellner - Tiao (1964) , Zellner - Chetty (1965) , Tiao - Drapper (1968) , etc.

Son Raiffa - Schlaifer (1961) y Evans (1964) los que inician el problema de la regresión desde el punto de vista empírico Bayes . Estudian el modelo $y = \alpha + \beta x + \epsilon$ donde los parámetros α y β no se consideran independientes y proponen como distribución a priori la conjugada natural de α y β . -- Evans (1964) dá un estimador Bayes de α y β .

En el contexto empírico - Bayes , Clemmer y Kruchkoff (1968) estudian el modelo anterior con parámetros independientes . Demuestran que los estimadores empírico Bayes tienen un error cuadrático medio inferior al de los convencionales que sólo utilizan la información actual . Martz y Kruchkoff --- (1969) , generalizan el modelo anterior al caso $\bar{y} = \bar{X} \bar{\beta} + \bar{\epsilon}$, donde el vector de errores $\bar{\epsilon}$ se distribuye normal multivariante de media cero y de matriz de covarianza $\sigma^2 I$. La distribución a priori $G(\beta)$ se supone desconocida . - Rencher y Krutchkoff (1975) generalizan el modelo y consideran las variaciones en σ^2 .

Ibarrola (1972-a) considera , con las mismas condiciones de Martz y --- Kruchkoff un modelo de regresión no ortogonal , estableciendo el método de - ortogonalizar el modelo . Posteriormente , Ibarrola (1972-b) aborda la estimación empírico - Bayes en modelos de regresión no lineales . Estudia el modelo lineal bajo dos perspectivas distintas : A) reduciéndolo a un modelo general multidimensional y B) estimándolo directamente por medio de polinomios ortogonales .

Wind (1970 y 1973) estudia el modelo lineal general múltiple , sin considerar que el vector de errores se distribuye normal . Considera la estimación del vector coeficiente con pérdida cuadrática y establece la conexión - con la estimación restringida de Cogburn (1967) , al obtener soluciones minimax restringidas , relativas a clases de equivalencia sobre el espacio de

todas las distribuciones de probabilidad a priori con los mismos momentos especificados . En el contexto empírico Bayes , obtiene estimadores restringidos asintóticamente optimales , es decir , funciones de decisión cuyos riesgos Bayes convergen al riesgo de la decisión minimax restringida en cada etapa componente .

Bunke y Gladitz (1974) estudian sucesiones de modelos lineales en los que la matriz de regresión es variable . Cox (1975-a) estudia el problema de la predicción dando intervalos de confianza empírico - Bayes . Rubio --- (1977) estudia el modelo lineal con y sin información previa , con especial detenimiento los casos en que existan singularidades .

Clasificación : En un problema de clasificación el decisor debe clasificar a un individuo en una de dos posibles categorías sobre la base de una observación X asociada con el individuo . Fix y Hodges , y Stoler , sin suponer la existencia de una distribución a priori , sugieren métodos que van acumulando toda la información a priori , y obtienen procedimientos cuyos riesgos se aproximan al riesgo que se tendría si la estructura del problema fuese completamente conocida . Estos procedimientos están valorados en términos de probabilidades . Problema enunciado y estudiado por Fix y Hodges - (1951 , 1952) y Stoler (1954) , desde un punto de vista clásico . Johns -- (1961) hace un análisis exhaustivo de los procedimientos empírico Bayes -- aplicados al problema de la clasificación y aporta la novedad de introducir en la estructura del problema la función de pérdida . Krutchkoff (1967) lo aplica al caso en que tras cada observación actual , hay disponible más información sobre el parámetro actual . Supone que es un estadístico Y independiente de X tal que $E(Y|\lambda) = \lambda$, obtiene un nuevo estimador $\Psi_n(x)$, de $\lambda_G(x)$ y demuestra que es asintóticamente optimal . También aborda el problema de la suavización de los procedimientos empírico Bayes ajustándoles una recta , $E(Y|x) = \alpha + \beta x$, por el método de los mínimos cuadrados , en donde los x_i son variables controladas y las y_i variables sujetas a error . Por último Shimauchi y otros (1975) consideran la mixtura de distribuciones en estos problemas .

Van Ryzin y Susarla (1977) obtienen generalizaciones, para el problema múltiple, a los teoremas de Johns y van Ryzin (1971 y 1972) y los aplican al problema de clasificación .

Selección : Deely (1966) estudia el problema de selección de la mejor población entre k de ellas , cuyo planteamiento es , dado $\Omega = (\lambda_1, \dots, \lambda_k)$ $X = \{X^{(1)}, \dots, X^{(k)}\}$ conociendo que las distribuciones condiciones de -- $(X^{(1)}, \dots, X^{(k)})$ dado $(\lambda_1, \dots, \lambda_k)$ son independientes , siendo $X^{(i)}$, de densidad definida por f_{λ_i} . Define la mejor población o distribución como la de mayor parámetro , $\lambda_{\text{mejor}} = \max_{1 \leq i \leq k} \{ \lambda_i \}$. Deely obtiene reglas de decisión y demostrará la optimalidad asintótica de ellas . Van Ryzin (1970) extiende y perfecciona el trabajo de Deely , presentándolo como problema de decisión múltiple monótona . En este trabajo sigue la línea de Johns y extiende algunos de los resultados de Johns y Van Ryzin (1966,67) (publicados en Ann. Math. Statist. los años 1971 y 1972) a problemas de decisión múltiple empírico Bayes no paramétrica , estudiando la optimalidad asintótica y

las razones de convergencia al riesgo Bayes . Quesada (1973-b) también presenta el problema de selección múltiple no paramétrica , pero estudia el caso continuo , mientras Van Ryzin (1970) lo hace respecto al caso discreto ; obteniendo una razón de convergencia $2(k+4)^{-1}$.

Quesada (1973-a) aplica los procedimientos empírico Bayes no paramétricos a los problemas de predicción que habían sido planteados por Wald (1950) Blackwell y Girshick (1954) , que consideran el problema de predicción como uno de decisión en el que todos los elementos del mismo son conocidos . Cox (1975-a) estudia también el problema de predicción dando intervalos de confianza empírico Bayes .

Basándose en un resultado de Špaček (1957) , Pospišil (1972) , considera el problema de decisión estadística con espacio paramétrico finito $\Lambda = \{0,1\}$, con distribuciones a priori bidimensionales y estableciendo razones de convergencia . Vajda (1973) generaliza el problema de Pospišil al considerar el problema con $\Lambda = \{0,1,\dots,r\}$ distribuciones a priori r-dimensionales y obtener resultados de convergencia , el principal es : si p^* es la verdadera distribución sobre Λ , obtiene un procedimiento δ_n , cuya razón de convergencia es $\{\mu(p^*)\}^n$, $0 \leq \mu(p^*) < 1$.

Una de las recientes aportaciones de los procedimientos empírico Bayes es su aplicación a los problemas de inferencia y decisión en procesos estocásticos . Destacan : Cox (1975-b) que estima los parámetros de un proceso de Poisson , Kogut (1975) , respecto a una cadena de Markov y Susarla y Phadia (1975) en procesos de Dirichlet sobre la recta real .

En la estimación no paramétrica de funciones de distribución , además de lo ya citado , merecen destacarse los trabajos de Korwar y Hollander (1976) y de Hollander y Korwar (1976) que definen una sucesión de estimadores empírico Bayes para estimar una función de distribución . Demuestran -- que es asintóticamente optimal relativa a procesos a priori del tipo de Ferguson - Dirichlet : Problema importante en el momento actual en el análisis bayesiano no paramétrico (ver por ejemplo Ferguson (1973) , Blackwell (1973) Korwar y Hollander (1973) , Antoniuk (1974) y Goldstein (1975-a) , (1975-b) entre otros) . Calculan expresiones para los riesgos y la razón de convergencia del riesgo total esperado al Bayes . Aplica la aproximación empírico Bayes , basada en proceso de Dirichlet a la estimación de la media de una distribución .

Bioestadística : La gran variedad de las aplicaciones de los procedimientos empírico Bayes en la medicina nos impide realizar una sistematización adecuada . Por ello resaltaremos algunos de los trabajos que fueron pioneros en este área y otros que por su actualidad son punta de lanza .

La aplicación más intuitiva la realiza Neyman (1962) basándose en un modelo considerado por Neyman (1947) y Chiang (1951) considerando que la seriedad de una enfermedad puede expresarse en términos de un parámetro λ , que no puede medirse directamente y se sustituye por una serie de medidas como presión sanguínea , temperatura , azúcar en sangre , etc. Un test realizado en un paciente nos da un resultado que es una variable aleatoria cuya distribución depende de λ .

Otra aplicación interesante es la de Winner y otros (1962) , realizan estudios fisiológicos de la respuesta de la temperatura del cuerpo de los

mineros . La eficacia de los procedimientos de aclimatación se controla examinando la distribución de temperatura individuales en una población sometida a ciertas condiciones de stress , el cual viene medido en términos de -- temperatura ambiente , humedad , etc. , la distribución núcleo que usan es la denominada valor extremo .

En la actualidad los trabajos dominantes se refieren al método secuencial entre los que destacamos los trabajos de Motuza y Zaborskis (1975) y - Zaborskis (1977) estudiando el número de éxitos en la elección del mejor de los tratamientos . Weima (1976) en ensayos de tipo bacteriológico , etc .

RELACION CON LA DECISION COMPUESTA

Aunque la decisión compuesta es una parte de la Estadística independiente de los procesos empírico Bayes , tiene en común con ellos , el tomar decisiones en una sucesión finita de problemas de decisión estadística llamados problemas componentes , que : a) Están idénticamente distribuidos , b) tienen observaciones independientes , c) dependen de parámetros , los cuáles son desconocidos y en general distintos .

La aproximación compuesta busca elegir la acción , en cada problema , que minimice la pérdida media ya que el riesgo en un problema compuesto se define como la media de los riesgos de los problemas componentes , y los parámetros son una sucesión de constantes desconocidas .

La aproximación empírico Bayes parte de la hipótesis de que estando seccionados independientemente y teniendo alguna , fijada pero desconocida distribución de probabilidad a priori se elige la decisión en el último problema de la sucesión , tratándolos otros problemas como datos previos . De esta forma pueden considerarse los parámetros como variables aleatorias independientes con la misma , desconocida , distribución a priori .

Por tanto , aunque las reglas de decisión producidas por ambas aproximaciones suelen ser idénticas , se observarán diferencias substanciales al considerar los problemas de convergencias , asintóticamente optimal , etc .

La decisión compuesta , es , incluso en el contexto empírico Bayes , un problema antiguo . Fué tratado parcialmente , desde el punto de vista empírico Bayes por Robbins (1951) como un ejemplo repetido de test de hipótesis simple frente alternativa simple .

Hannan y Robbins (1955) prueban la convergencia de los riesgos y la -- correspondiente en probabilidad para las funciones de decisión del tipo -- $\lambda_{\hat{G}}$, donde $\hat{G}$ es una estimación directa de G , es decir , la proporción de componentes en los cuáles la hipótesis nula es cierta .

Hannan y van Ryzin (1965) , investigan la razón de esta convergencia , demostrando que en condiciones bastante generales es del orden $1/2$ y en condiciones más restrictivas del orden 1 .

Van Ryzin (1966-a) lo amplía al caso en que los espacios paramétricos y de acciones son finitos de dimensiones m y n respectivamente .

Oaten (1969,1972) usa $\bar{x} = (x_1, \dots, x_N)$ para estimar G_N , siendo G_N la empírica de $(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$. Estos procedimientos juegan el papel de empírico Bayes frente a la estimación en cada problema componente . Establece , para el caso $m \times n$, resultados análogos a los obtenidos por van Ryzin (1966-a) .

Obtienen razones de convergencia de orden 1 y la consideración de reglas ϵ - Bayes le permite ampliar el problema , en condiciones más débiles, al caso en que el espacio de las acciones es infinito ($m \times \infty$) y al caso - ($\infty \times \infty$) .

La versión secuencial del problema de decisión compuesta la inicia Samuel (1963-a) (1964) y posteriormente van Ryzin (1966-b) . La modificación, consiste en usar como estimación de G una sucesión de estimadores y definir δ como una regla secuencial .

Samuel (1963-a) considera que el problema componente ocurre secuencialmente en el tiempo , y el problema de decisión compuesta secuencial en un caso especial de una regla de decisión compuesta en la cual el problema i -ésimo puede depender sólo de los datos $x_1, \dots, x_i$. Copas (1969) indica otro tipo de aproximación secuencial , suponiendo que en cada problema componente tras haber elegido la acción , se conoce el valor del parámetro , entonces el problema i -ésimo puede hacerse sobre la base de $\lambda_1, \dots, \lambda_{i-1}, x_i$.

Merece destacarse la aproximación como juego frente a la Naturaleza -- que da Samuel (1965-a) al problema de decisión compuesta , obteniendo como caso particular la empírico Bayes .

La naturaleza tiene una estrategia desconocida que le permitirá elegir el valor de λ_i dependiendo de las acciones previas y de los parámetros elegidos , demostrando que si las pérdidas están acotadas la convergencia de los riesgos es asintóticamente optimal .

Gilliland (1968) estudia la estimación secuencial compuesta para la familia de distribuciones discretas , usa pérdida cuadrática y demuestra que los resultados de convergencia en estimación compuesta secuencial implican la convergencia (en el sentido de Césaro) en el contexto empírico Bayes . En este trabajo , Gilliland se basa en resultados obtenidos por Swain (1965), para el problema de decisión compuesta secuencial (en un contexto no bayesiano) . Posteriormente Gilliland y Hannan (1969) obtienen una extensión del problema de decisión compuesta , conocido en la literatura como "extended compound decision problem" .

Los problemas de test de hipótesis en decisión compuesta son abundantes en la literatura , destacando los de Neyman (1962) , Samuel (1963-a y -1964) y Sanved (1970) que plantea el problema desde los puntos de vista Bayes , empírico Bayes y Decisión Compuesta . Samuel (1966) generaliza los métodos usados en (1963 y 1964) obteniendo una regla de decisión de tipo secuencial para un problema de decisión compuesta en el cual el problema componente tiene espacio paramétrico y espacio de acciones finito . Es un trabajo similar al expuesto por van Ryzin (1966-a) . Demuestra que la regla Bayes con respecto a una estimación de la función de distribución empírica de los parámetros previos es asintóticamente optimal . Considera la convergencia de los riesgos compuestos y de las correspondientes pérdidas .

La idea de que si δ_G es una regla Bayes (componente) respecto a G implica que , en aplicación repetida , sea Bayes frente a $\prod_{i=1}^n G(\lambda_i)$ la había considerado antes Samuel (1965-b) , añadiendo que la propiedad análoga para reglas admisibles componentes no tiene por qué cumplirse para el problema compuesto . En este trabajo destaca el hecho de que en problemas de decisión

compuesta , la existencia de una a priori lleva implícita una mayor o menor dependencia entre las λ_i . De hecho demuestra que todas las reglas Bayes en el problema de decisión compuesta , que satisfaga las propiedades asintóticas de los riesgos deben de corresponder a distribuciones a priori que implique que las λ_i son dependientes estadísticamente . Copas (1969) añade -- que una independencia a priori conduciría a una regla simple , y el teorema de Samuel afirma que las reglas simples no pueden converger en riesgo .

Los contrastes de hipótesis han sido también estudiados por Maritz --- (1968) , aplicándoles su método de suavización . Maritz (1970) hace una síntesis de simple frente a simple , compuesto frente compuesto y lo análogo - para el secuencial . Merecen citarse los trabajos de Samuel (1967) y Copas (1969) que dan una revisión parcial de las aportaciones y de los métodos -- aportados en la literatura . Johns (1967) estudia los problemas no paramétricos en Decisión Compuesta .

Una formulación diferente de las decisiones compuestas secuenciales no paramétricas es la dada por van Ryzin (1966-c) , considerando que en el -- i-ésimo problema componente están disponibles los $\lambda_1, \dots, \lambda_{i-1}$ y los $x_1, \dots, x_{i-1}$, y que $F(x|\lambda)$ es desconocido . Van Ryzin establece una regla Bayes basada en la distribución empírica de $\lambda_1, \dots, \lambda_{i-1}$ como a priori y una estimación de $F(x|\lambda)$ como verosimilitud .

La estimación de la distribución a priori en el problema de Decisión - Compuesta la realiza Fox (1970) como ya se ha señalado y Rao (1976-a) .

Rao (1976-b) interrelaciona la estimación de la distribución a priori, el problema de Decisión Compuesta , los modelos lineales de regresión y los procedimientos convencionales , Bayes y empírico Bayes , y obtiene un estimador empírico Bayes , que es una alternativa del de James - Stein , explicando alguna de sus ventajas . Demuestra que las pérdidas en el estimador - empírico Bayes son inferiores al convencional aunque superiores al Bayes .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- ANTONIAK C.E. (1974) : "Mixtures of Dirichlet processes with applications to bayesian nonparametric problems". Ann. Statist. Vol. 2 , n° 6 .
- 2.- ASATRAJAN D.G. (1973) : "Empirical Bayesian comparison of two populations" Akad. Nauk. Armjan SSR Dokl , vol. 57.
- 3.- BARLETT M.J. , MACDONALD P. (1968) : "Least squares estimation of distributions mixtures" Nature. Vol. 217.
- 4.- BARNDORFF-NIELSEN O. (1965) : "Identifiability of mixtures of exponential - families" J. Math. Anal. Appl. Vol. 12.
- 5.- BLACKWELL D. y GIRSHICK M.A. (1954) : "Theory of Games and Statistical - Decision" John Wiley , New York .
- 6.- BLACKWELL D. (1973) : "Discreteness of Ferguson selections" Ann. Statist., Vol. 1 , n° 2 .
- 7.- BOX G.E.P. y TIAO G.C. (1964) : "A Bayesian Approach to the importance of Assumptions Applied to the Comparison of Variances" Biometrika Vol., 51.
- 8.- BOX G.E.P. y TIAO G.C. (1965) : "Multiparameter Problems from a Bayesian Viewpoint" Ann. Math. Statist. Vol. 36 , n° 6 .

- 9.- BÓX G.E.P. y TIAO G.C. (1968) : "Bayesian Estimation of Means for the -- Random Effect Model" J. Amer. Statist. Assoc. , vol. 63
- 10.- BOX G.E.P. y TIAO G.C. (1973) : "Bayesian Inference in Statistical Analysis" Addison Wesley .
- 11.- BUNKE H. y GLADIZT J. (1974) : "Empirical Linear Bayes decision rules -- for a sequence of lineal models with different regressor matrices" Math. Operationsforsch. . Statist. Vol. 5 , Heft. 3 .
- 12.- CANAVOS G.C. (1973) : "An empirical Bayes Approach for the Poisson life distribution " IEEE Trans. Reliab. R-22 , n^a 2 .
- 13.- CHIANG C.L. (1951) : "On the design of mass medical surveys" Human. Biology Vol. 23 .
- 14.- CHOI G. (1966) : "Estimates for the parameters of a finite mixture of -- distributions" UNIV. of Missouri. T.R. n^a 18 .
- 15.- CLEMMER B.A. y KRUTCHKOFF R.G. (1968) : "The use of Empirical Bayes estimators in a linear regression model" . Biometrika , Vol. 55 ,
- 16.- COGBURN R. (1967) : "Stringent solutions to statistical decision problems" Ann. Math. Statist. Vol. 38 , n^a 2 .
- 17.- COPAS J.B. (1969) : "Compound decisions and empirical Bayes (with discussion)" J. Roy. Statist. Soc. Ser. B. Vol. 31 .
- 18.- COUTURE D.J. y MARTZ H.F. (1972) : "Empirical Bayes estimation in the -- Weibull distribution" IEEE. Trans. Reliab. R-21 , n^a 2
- 19.- COX D.R. (1968) : "Notes on some Aspects of Regression Analysis" J.R. -- Statist. Soc. (A) , Vol. 131 , .
- 20.- COX D.R. (1975-a) : "Prediction intervals and empirical Bayes confidence intervals" perspective in Prob. and Statist. Sheffield .
- 21.- COX D.R. (1975-b) : "A note empirical Bayes inference in a finite ---- Poisson process" Biometrika , vol. 62 , n^a 3 .
- 22.- DEELY J.J. (1966) : "Non-parametric Empirical Bayes procedures for selecting the best of k population" Cita en van Ryzin (1970) .
- 23.- DEELY J.J. y KRUSE R.L. (1968) : "Construction of Sequences estimating - the mixing distribution" Ann. Math. Statist. Vol. 39 , n^a 1 .
- 24.- DEELY J.J. y ZIMMER W.J. (1976) : "Asymptotic optimality of the empirical Bayes procedure" Ann. Statist. Vol. 4 , n^a 1 .
- 25.- EFRON B. y MORRIS C. (1972-a) : "Limiting the risk of Bayes and empirical Bayes estimators" Part. II , the empirical Bayes case" J. Amer. -- Statist. Assoc. Vol. 67 .
- 26.- EFRON B. y MORRIS C. (1972-b) : "Empirical Bayes on vector observations. An extension of stein's method" Biometrika , vol. 59
- 27.- EFRON B. y MORRIS C. (1973) : "Stein's estimation rule and its competitors an empirical Bayes approach" J. Amer. Statist. Assoc. vol. 68,
- 28.- EFRON B. y MORRIS C. (1976) : "Multivariate empirical Bayes and estimation of covariance matrices" Ann. Statist. Vol. 4 , n^a 1 .
- 29.- EVANS I.G. (1964) : "Bayesian estimation of the variance of a normal -- distribution" J.R. Statist. Soc. B , vol. 26 , .
- 30.- FERGUSON R.S. (1973) : "A Bayesian analysis of some nonparametric problems" Ann. of Statist. Vol. 1 , n^a 2 .
- 31.- FIX E. y HODGES J.L. (1951) : "Discriminatory analysis Non-parametric -

- discrimination : Consistency Properties" R.M. n° 4 R. ADB Texas ---
School of Aviation Medicine .
- 32.- FIX E. y HODGES J.L. (1952) : "Discriminatory analysis non-parametric
discrimination : Small sample performance" R.M. n° 11, R. AFB Texas,
Scholl Aviation Medicine .
 - 33.- FOX R.J. (1970) : "Estimating the empiric function of distribution of a
parameter sequence" Ann. Math. Statist. Vol. 41 , n° 6 .
 - 34.- GILLILAND D.C. (1968) : "Sequential compound estimation" Ann. Math. Sta-
tist. Vol. 39 , n° 6 .
 - 35.- GILLILAND D.C. y HANNAN J.F. (1969) : "On an extended compound decision
problem" Ann. Math. Statist. Vol. 30 , n° 4 .
 - 36.- GILLILAND D.C. y HANNAN J.F. (1977) : "Improved rates in the empirical -
Bayes monotone multiple decision problem with MLR family" Ann. of Sta-
tist. , Vol. 5 , n° 3 .
 - 37.- GOLDSTEIN M. (1975-a) : "Aproximate Bayes solutions to some nonparametric
problems" Ann. Statist. Vol. 3 , n° 2 .
 - 38.- GOLDSTEIN M. (1975-b) : "A note some Bayesian nonparametric estimator" -
Ann. Statist. Vol. 3 , n° 3 .
 - 39.- GOOD I.J. (1953) : "The population frequencies of species and the estima-
tion of population parameters" Biometrika , Vol. 40 .
 - 40.- GOOD I.J. (1965) : "The estimation of probabilities . An essay on Modern
Bayesian Methods" Cambrigde Mass , M.I.T. Press .
 - 41.- GOOD I.J. (1967) : "A Bayesian significance test for multinomial distri-
butions" J. Roy Statist. Soc. Ser. B Vol. 29 .
 - 42.- GUTHRIE D. y JOHNS M.V. (1959) : "Bayes acceptance sampling procedures --
for large lots" Ann. Math. Statist. Vol. 30 , n° 4 .
 - 43.- HAACK D.G. (1975) : "Stringency in the empirical Bayes problem" Comm. --
Statist. Vol. 4 .
 - 44.- HALD A. (1960) : "The compound hypergeometric distribution and a systems
of single inspection plans based on prior distributions and costs". Tech-
nometrics , Vol. 2 .
 - 45.- HALD A. (1967) : "Asymptotic properties of Bayesian single sampling plans"
J.R. Statist. Soc. Vol. 29 .
 - 46.- HANNAN J. y MACKY D.W. (1971) : "Empirical Bayes squared error loss esti-
mation of a bounded functionals in exponential families" R.M. 290 - De-
partment of Statist. and Probability , Michigan , State Univ .
 - 47.- HANNAN J. y ROBBINS H. (1955) : "Asymptotic solutions of the compound de-
cision problem for two completely specified distribution" Ann. Math. --
Statist. Vol. 26 , n° 3 .
 - 48.- HANNAN J., VAN RYZIN J.R. (1965) : "Rate of convergence in the compound -
decision problem for two completely specified distributions" Ann. Math.
Statist. Vol. 36 , n° 6 .
 - 49.- HOLLANDER M. , KORWARD R.M. (1976) : "Nonparametric empirical Bayes esti-
mation of the probability that $X < Y$ ". Comm. Statist. Theory Methods -
A5 , n° 14 .
 - 50.- VAN HOUWELINGEN J.C. (1974) : "An empirical Bayes rule for testing sim-
ple hypotheses against simple alternative" Statistical Neerlandica , --

Vol. 28 .

- 51.- VAN HOUWELINGEN J.C. (1976) : "Monotone empirical Bayes test for the --
continuous one parameter exponential family" Ann. Statist. Vol. 4 N° 5.
- 52.- IBARROLLA M.P. (1972-a) : "La estimación empírico Bayes en modelos de re-
gresión lineal no ortogonales" Trab. de Estadística e Investigación Ope-
rativa , Vol. XXIII , n° 1 y 2 .
- 53.- IBARROLLA M.P. (1972-b) : "La estimación empírico Bayes en modelos de -
regresión no lineales" Trab. de Estadística e Investigación Operativa .
Vol. XXIII , n° 3 .
- 54.- JOHNS M.V. (1961) : "An empirical Bayes approach to non parametric 'two
way classification" . Studies in Item Analysis and Prediction Univ. ---
Standord .
- 55.- JOHNS M.V. JR. (1957) : "Non parametric empirical Bayes procedures" Ann.
Math. Statist. Vol. 28 .
- 56.- JOHNS M.V. (1967) : "Two action compound decision problems" Proc.Fifth
Berkely Symp. Math. Statist. Prob. Vol. 1 .
- 57.- JOHNS M.V. y VAN RYZIN (1971) : "Convergence rates for empirical Bayes
two - action problems . I : Discrete case" Ann. Math. Statist. Vol. 42
n° 3 .
- 58.- JOHNS M.V. y VAN RYZIN (1972) : "Convergence rates for empirical Bayes
two action problems : II : Continuous case" Ann. Math. Statist. Vol. 43
n° 3 .
- 59.- KOGUT J. (1975) : "An empirical finite Bayesian decision problem for a
Markov Chain" Prage Naik. Instit. Math. Politech. Wroclaw , n° 11 , Ser.
Stu. Materialy , n° 10 , Prob. rachunk .
- 60.- KORWARD R.M. y HOLLANDER M. (1973) : "Contributions to the theory of -
Dirichlet processes" Ann. Prob. Vol. 1 .
- 61.- JORWARD R.M. y HOLLANDER M. (1976) : "Empirical Bayes estimation of a
distributions functions" Ann. Statist. Vol. 4 , n° 3 .
- 62.- KRUTCHKOFF R.G. (1967) : "A supplementary sample non - parametric Ba-
yes approach to some statistical decision problems" Biometrika , Vol.
54 .
- 63.- KRUTCHKOFF R.G. (1972) : "Empirical Bayes estimation" Amer. Statisti.-
Vol. 26 , n° 5 .
- 64.- LEMON G.H. (1972) : "An empirical Bayes approach to realiability" IEEE
Trans. Reliab. R-21 , n° 3 .
- 65.- LIN P.E. (1972) : "Rates of convergence in empirical Bayes estimation
problems": Discrete case" Ann. Inst. Stat. Math. Vol. 24 .
- 66.- LIN P.E. (1975) : "Rates of convergence in empirical Bayes estimation
problems , Continuos Case" Ann. of Statist. Vol. 3 , n° 1 .
- 67.- LORD F.M. (1967) : "Estimating true score distributions in psychologi-
cal testing (an empirical Bayes estimation problem) " Educational Tes-
ting Service , Princeton , New Jersey .
- 68.- LWIN T. (1974) : "Empirical Bayes approach to statistical estimation -
in the Paretian law" Scand. actuar. 1974 .

- 69.- LWIN T. (1976) : "Optimal linear estimators of location and scale parameters using order statistics and related empirical Bayes estimation" . Scand. Actuar. J. 1976 , n° 2 .
- 70.- LWIN T. y MARITZ S.J. (1976) : "Empirical Bayes interval estimation" -- Scand. Actuar. J. 1976 , n° 4 .
- 71.- MACKY D.W. (1966) : "Empirical Bayes estimation in a exponential family" R.M. 176 , Departament of Statistics and Probability Michigan , State - Univ.
- 72.- MARITZ J.S. (1966) : "Smooth empirical Bayes estimation for one-parameter discrete distributions" Biometrika , Vol. 53 .
- 73.- MARITZ J.S. (1967) : "Smooth empirical Bayes estimation continuous distributions" Biometrika , Vol. 54 .
- 74.- MARITZ J.S. (1968) : "On the smooth approach empirical Bayes to testing of hypotheses and the compound decision problem" Biometrika, Vol. 55 ,
- 75.- MARITZ J.S. (1970) : "Empirical Bayes Methods" Methuen , London .
- 76.- MARITZ J.S. y LWIN T. (1975) : "Construction of simple empirical Bayes estimators" J. Roy Statist. Soc. Serv. B , Vol. 37 , n° 3 .
- 77.- MARTZ H.F. (1975) : "Empirical Bayes single Sampling plans for specified posterior consumer and producer risks" Naval Re. Logist. Quart. Vol.22 n° 4 .
- 78.- MARTZ H. y KRUTCHKOFF R. (1969) : "Empirical Bayes estimators in a multiple linear regression model" Biometrika Vol. 56 .
- 79.- MARTZ H.F. y LIAU F.G. (1974) : "Empirical Bayes estimation of the binomial parameter " Biometrika , Vol. 61
- 80.- MEDGYESSY P. (1961) : "Decomposition of superpositions of distributions functions" Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences , Budapest .
- 81.- MEEDEN G. (1970) : "Some admissible empirical Bayes procedures" Annals - of Math. Statist. Vol. 41 , n° 5 .
- 82.- MEEDEN G. (1972) : "Bayes estimation of the mixing distribution , the discrete case" Annals. of Math. Statist. Vol. 43 , n° 6 .
- 83.- MEREDITH W. y KEARNS J. (1973) : "Empirical Bayes point estimates of latent trait scores without knowledge of the trait distributions" Psychometrika , Vol. 38 .
- 84.- MISES R. von (1942) : "On the correct use of Bayes formula" Ann. Math., Statist Vol. 13 , n° 1 .
- 85.- MIYASAWA K. (1961) : "An empirical Bayes estimator of the mean of a -- normal population " Bull. Inst. Internat. Statist. Vol. 38
- 86.- MOTUZA A. J. y ZABORSKIS A.A. (1975) : "The distribution of the number successes in choosing the letter of two methods of treatment " Automat. i Vycils. Techn.
- 87.- NADARAYA E.A. (1965) : "On non-parametric estimates of density functions and regression curves" Theor. Probability Apply. Vol. 10
- 88.- NEYMAN J. (1947) : "Outline of statistical treatment of the problem of diagnosis " Public. Health Reports , Vol. 62
- 89.- NEYMAN J. (1962) : "Two breakthroughs in the theory of statistical decision making" Rev. Inst. Inter. Statist. Vol. 30

- 90.- OATEN A. (1969): "e - Bayes and infinite action results for the compound decision problem" (abstract) , Vol. 40 , n° 5 .
- 91.- OATEN A. (1972) : "Aproximation to Bayes risk in compound decision problem" Ann. Math. Statist. Vol. 43 , n° 4 .
- 92.- O'BRYAN T.E. (1972) : "Empirical Bayes results in the case of non identical components " RM-306 , Departament of Statistics and Probability Michigan State Univ .
- 93.- O'BRYAN T.E. (1976) : " Some empirical Bayes results in the case of component problems with varying sample sizes for discrete exponential families" Ann. Math. Statist. Vol. 4 , n° 6 .
- 94.- O'BRYAN T.E. y SUSARLA V. (1973) : "Rates in the empirical Bayes estimation problem with nonidentical components". Case of normal distributions" Technical report. Dept. of Mathematics Univ. of Wisconsin . Milwaukee.
- 95.- O'BRYAN T.E. y SUSARLA V. (1975-a) : "An empirical Bayes estimation problem with monidentical components involving normal distributions" Comm Statist. Vol. 4 , n° 11 .
- 96.- O'BRYAN T.E. y SUSARLA V. (1975-b) : "Empirical Bayes estimation with nonidentical component . Continuous case" . Technical report. Dpt. of Mathematics , Univ. of Wisconsin . Milwaukee .
- 97.- O'BRYAN T.E. y SUSARLA V. (1976) : "Rates in the empirical Bayes estimation problem with non-identical components case of normal distributions" Ann. Inst. Statist. Mat. Vol. 28 , n° 3 .
- 98.- PARZEN E. (1962) : "On estimation of a probability density function and mode" Ann. Math. Statist. Vol. 33 , n° 4 .
- 99.- POSPIŠIL J. (1972) : "Convergence rates in Špaček's decision problems" . Tesis iz Czech . FJPI , CVUT Prague .
- 100.- QUESADA V. (1973-a) : "Métodos empírico Bayes aplicados a problemas de -- predicción" Trabajos de Estadística e Investigación Operativa , Vol. 24 n° 1 y 2 .
- 101.- QUESADA V. (1973-b) : "Métodos empírico Bayes no paramétricos aplicados a problemas de selección" Trabajos de Estadística e Investigación Operativa , Vol. 24 , n° 3 .
- 102.- RAIFFA H. y SCHLAIFER R. (1961) : "Applied statistical decision theory". Harward University . Boston .
- 103.- RAO C.R. (1976-a) : "Characterization of prior distributions and solutions to a compound decision problem" Ann. Statist. Vol. 4 , n° 5 .
- 104.- RAO C.R. (1976-b) : "Estimation of parameters in a lineal model" Ann.-- Statist. Vol. 4 , n° 6 .
- 105.- RENCHER A.C. y KRUTCHKOFF R.G. (1975) : "Some empirical Bayes estimators for varying error variances" Biometrika , Vol. 62 , n° 3 .
- 106.- ROBBINS H. (1951) : "Asymptotically subminimax solutions of compound decision problem" Proc. Second Berkeley SYMP on Math. Statist. and Prob.
- 107.- ROBBINS H. (1955) : "An empirical Bayes approach to statistics" Proc. - third Berkeley Symp. on Math. Statist. and Prob. Vol. 1 .
- 108.- ROBBINS H. (1963) : "The empirical approach to testing statistical hypotheses" Rev. Inst. Internat. Statist. Vol. 31 .
- 109.- ROBBINS H. (1964) : "The empirical Bayes approach to statistical Decision Problem" Ann. Math. Statist. Vol. 35 . N° 1 .

- 110.- ROSENBLATT M. (1956) : "Remarks on some nonparametric estimates of a -- density function" Ann. Math. Statist. Vol. 27 , n° 3 .
- 111.- ROLPH J.E. (1968) : "Bayesian estimation of mixing distributions (abstract) " Ann. Math. Statist. Vol. 39 , n° 5 .
- 112.- RUBIO E. (1977) : "Cuestiones Notables en el Análisis de la Regresión - (Casos clásico , bayesiano y empírico - Bayes) " Tesis Doctoral . Universidad de Zaragoza , Junio 1977 .
- 113.- RUTHERFORD J.R. (1967) : "The empirical Bayes approach : estimating posterior quantiles" Biometrika , n° 54 .
- 114.- RUTHERFORD J.R. y KRUCHKOFF R.G. (1967) : "The empirical Bayes approach estimating the prior distribution" Biometrika n° 54 .
- 115.- RUTHERFORD J.R. y KRUCHKOFF R.G. (1969-a) : "Some empirical Bayes techniques in point estimation" Biometrika , Vol. 56 .
- 116.- RUTHERFORD J.R. y KRUCHKOFF R.G. (1969-b) : "ε - asymptotic optimality - of empirical Bayes estimators" Biometrika , Vol. 56 .
- 117.- VAN RYZIN J. (1966-a) : "The compound decision problem with m x n finite loss matrix" Ann. Math. Statist. Vol. 37 .
- 118.- VAN RYZIN J. (1966-b) : "The sequential compound decision problem with - m x n finite loss matrix" Ann. Math. Statist. Vol. 37 .
- 119.- VAN RYZIN J. (1966-c) : "Repetitive play in finite statistical games with unknown distributions" Ann. Math. Statist. Vol. 37 .
- 120.- VAN RYZIN J. (1970) : "On some nonparametric empirical Bayes multiple -- problems" (Ed. by M. Puri) Cambridge .
- 121.- VAN RYZIN J. y SUSARLA V. (1977) : "On the empirical Bayes approach to - multiple decision problems" Ann. Statist. Vol. 5 , n° 1 .
- 122.- SAMUEL E. (1963-a) : "Asymptotic solutions of the sequential compound decision problem" Ann. Math. Statist. Vol. 34 .
- 123.- SAMUEL E. (1963-b) : "An empirical Bayes approach to the testing of certain parametric hypotheses" Ann. Math. Statist. Vol. 34 .
- 124.- SAMUEL E. (1964) : "Convergence of the losses of certain rules for the - sequential compound decision problem" Ann. Math. Statist. Vol. 35 .
- 125.- SAMUEL E. (1965-a) : "The compound decision problem in the opponent case" Israel , J.M. 1965 .
- 126.- SAMUEL E. (1965-b) : "On single rules for the compound decision problem" J. Roy Statist. Soc. (B) , Vol. 27 .
- 127.- SAMUEL E. (1966) : "Sequential compound rules for the finite decision -- problem" J.R. Statist. Soc. B , vol. 28 .
- 128.- SAMUEL E. (1967) : "The compound statistical decision problem" Sankhyā , A , Vol. 29 .
- 129.- SANVED E. (1970) : "A comment on the compound decision theory" Ann. of -- Math. Statist. Vol. 41 , n° 5 .
- 130.- SCHUSTER C. (1969) : "Estimation of a probability density function and - its derivatives" Ann. Math. Statist. Vol. 40 .
- 131.- SHIMAUCHI T. , NOGUCHI S. y OIZUMI J. (1975) : "The empirical Bayes ---- approach to unsupervised parameter estimation and classification problems for mixture distributions" Systems computers Controls Vol. 6, n° 4 .
- 132.- SINGH R.S. (1976) : "Empirical Bayes estimation with convergence rates -

- in noncontinuous Lebesgue Exponential families" Ann. Statist. Vol. 4 --
n^o 2 .
- 133.- SNIJDERS T. (1977) : "Complete class theorems for the simplest empirical Bayes Decision Problems" Ann. Statist. Vol. 5 , n^o 1 .
 - 134.- ŠPAČEK A. (1957) : "An elementary experience problem" Trans. First. Prague Conf. on Information theory , Academic Praha .
 - 135.- STOLLER D.S. (1954) : "Univariate two-population distribution - free discrimination" J.A.S.A. , Vol. 49 .
 - 136.- SUSARLA V. y O'BRYAN T. (1975) : "An empirical Bayes two action problem with nonidentical components for a translated exponential distribution" Comm. Statist. Vol. 4 , n^o 8 .
 - 137 - SUSARLA V. y PHADIA E.G. (1976) : "Empirical Bayes testing of a distribution function with Dirichlet process prior". Comm. Statist. Theory Methods A5 , n^o 5 .
 - 138.- SWAIN D. (1965) : "Bounds and rates of convergence for the extended compound problem" T.R. n^o 81 , Dpt. of Statist. Stanford .
 - 139.- TEICHER H. (1961) : "Identifiability of mixtures" Ann. Math. Statist. -- Vol. 32 .
 - 140.- TEICHER H. (1963) : "Identifiability of finite mixtures" Ann. Math. Statist. , Vol. 34 , n^o 3 .
 - 141.- TEICHER H. (1967) : "Identifiability of mixtures of produc. measures" -- Ann. Math. Statist. Vol. 38 , n^o 4 .
 - 142.- THEIL H. (1963) : "On the use of incomplete prior information in regression analysis" J. Amer Statist. Assoc. Vol. 58 .
 - 143.- TIAO G.C. y DRAPER N.R. (1968) : "Bayesian analysis on linear models --- with two random components , reference to balanced incomplete block design" Biometrika , Vol. 55 , n^o 1 .
 - 145.- TIAO G.C. y ZELLNER A. (1964-a) : "On the Bayesian estimation of multivariate regression" J. Roy Statist. Soc. Series B , Bol. 26 .
 - 146.- TIAO G.C. y ZELLNER A. (1964-b) : "Baye's theorem and the use of Prior knowledge in regression analysis" Biometrika , Vol. 51 .
 - 147.- VADJA I. (1973) : "On the convergence of Bayes empirical decision functions" Symp. Prague Septiembre 1973 , Vol. II .
 - 148.- VINCZE I. (1973) : "Asymptotic methods in nonparametric theory" Symp. - Prague Septiembre , 1973 , Vol. I .
 - 149.- WALD A. (1950) : "Statistical Decision Functions" John Wiley , New York.
 - 150 - WEIMA J. (1976) : "Bacteriological assay : the best motley row" Statistical Neerlandia , Vol. 30 , n^o 3 .
 - 151.- WETHERILL G.B. (1960) : "Some remarks on the bayesian solutions of the single sample inspection scheme" Technometrics Vol. II .
 - 152 - WILLIAMS E.J. (1969) : "A note on regression methods in calibration" Technometrics , Vol. 11 .
 - 153 - WIND S.L. (1970) : "An empirical Bayes approach to the multiple linear regression problem (abstract) " Ann. Math. Statist. Vol. 41 , n^o 5 .
 - 154 - WIND S.L. (1973) : "An empirical Bayes approach to multiple linear regression" Annals. of Statist. Vol. I , n^o 1 .

- 155 - WINNER P. , MARITZ J.S. y WYNDHAM C.H. (1962) : "Estimation of risks of heat - stroke" Nature , Vol. 193 .
- 156 - YAKOWITZ S.J. (1967) : "On finite mixtures" Ann. Math. of Statist. Vol. 38 , n° 4 .
- 157 - YAKOWITZ S.J. (1968): "A consistent estimator for the identification on finite mixtures"(abstract) " Ann. Math. Statist. Vol. 39 , n° 5 .
- 158.- YAKOWITZ S.J. y SPAGINS J.D. (1968) : "On the identifiability of finite mixtures" Ann. Math. Statist. Vol. 39 n° 1 .
- 159.- YU B. (1971) : "Rates of convergence in empirical Bayes two-action and - estimation problems and in sequence compound estimation" R.M. 279 Dpt. of Statist. and Prob. Michigan Univ .
- 160.- ZABORSKIS A.A. (1977) : "Sequential Bayesian plan for choosing the best method of medical treatment" Automat. Remote Control Vol. 37,n° 11 part. 2 .
- 161 .- ZELLNER A. y CHETTY V.K. (1965) : "Prediction and decision problems in regression models from the bayesian point of view" J. Am. Statist. --- Assoc. Vol. 60 .
- 162 .- ZELLNER A. y TIAO G.C. (1964) : "Bayesian of the Regression Model with autocorrelated errors" J. Amer. Statist. Assoc. Vol. 59 .

ON SINGULARITIES IN LINEAR MODELS WITH PRIOR INFORMATION

E. Rubio Calvo y F. Cano Sevilla

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

The linear model $y = X\beta + \epsilon$, knowing the prior information $H = R\beta + v$, with three degrees of knowledge of σ^2 is studied. In every case is obtained the best linear unbiased estimators of β , proving its asymptotic convergence to $\hat{\beta}$. This study is also done when the design matrix is no full rank and when the covariance matrix is non negative.

Let the linear model given by

$$\begin{pmatrix} Y \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X \\ R \end{pmatrix} \beta + \begin{pmatrix} \epsilon \\ v \end{pmatrix} \quad \text{or} \quad \Lambda = Z\beta + \epsilon_1 \quad (1)$$

with

$$E(\epsilon_1) = \bar{0} \quad \text{and} \quad E(\epsilon_1 \cdot \epsilon_1') = \begin{pmatrix} \sigma^2 V & \emptyset \\ \emptyset & s^2 \Psi \end{pmatrix} = U \quad (2)$$

which is composed by the linear model $Y = X\beta + \epsilon$ (3)

where Y is an observable random n -vector, X is an $(n \times p)$ known matrix, $p \leq n$, β is an unknown p -vector with values belonging to $\mathbb{R}^p$ and ϵ an random n -vector of the errors such that $E(\epsilon) = \bar{0}$ and $E(\epsilon \cdot \epsilon') = \sigma^2 V$ (4)

where σ^2 is a finite parameter, known or unknown, and V a real and symmetric matrix which is either totally or partially known.

In addition, this linear model (1), is also composed by the known previous information $H = R\beta + v$ (5)

being R a $(k \times p)$ known matrix, v a random k -vector of the errors with

$$E(v) = \bar{0} \quad \text{and} \quad E(v \cdot v') = s^2 \Psi \quad (6)$$

We wish to obtain a β 's estimator, or an estimator of some function of β , such that it will be optimum in some way.

A) CASE OF FULL RANK OF Z

If Z is a full rank matrix and, V and Ψ are not singulars, the least squares estimator of β is given by:

$$\hat{\beta} = \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R \right)^{-1} \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}Y + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}H \right) \quad (7)$$

that is to say $\hat{\beta} = \beta + \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R \right)^{-1} \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}\epsilon + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}v \right)$

$$= \beta + M^{-1} N \quad (8)$$

when

$$\left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R \right) = M \text{ and } \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}\epsilon + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}v \right) = N$$

then we have : $E(\hat{\beta}) = \beta$ and $V(\hat{\beta}) = M^{-1}$. Thus the calculated $\hat{\beta}$ is the Best Linear Unbiased Estimator (BLUE) with respect to sample and prior information simultaneously.

The case of unknown σ^2 and known s^2

When σ^2 is unknown and we replace f by $1/\sigma^2$ in (4), we obtain an f -class of estimators, $\hat{\beta}_f$. Every one of them is generated by a linear combination whose vectors and squared matrices are linear functions of f .

The $\hat{\beta}_f$ estimators are unbiased of β for every f , and its covariance matrix is :

$$V(\hat{\beta}_f) = E[(\hat{\beta}_f - \beta)(\hat{\beta}_f - \beta)'] = (fX'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R)^{-1} \left[(\sigma^2 f^2 X'(V^{-1})'X + \frac{1}{s^2} R'(\Psi^{-1})'R) \right] \cdot (fX'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R)^{-1} \quad (9)$$

Discussion

1) If $f = 1/\sigma^2$, without error, $V(\hat{\beta}_f) = M^{-1}$ that is an identical case to the σ^2 known.

2) $f = 1/\sigma^2(1 + \delta)$, where δ stands the relative specification error of f with respect to $1/\sigma^2$. Then $\sigma^2 f^2 = f(1 + \delta)$, so that (9) can be written in the form :

$$V(\hat{\beta}_f) = (fX'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R)^{-1} \left[1 + \delta fX'V^{-1}X(fX'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R)^{-1} \right] \quad (10)$$

Therefore the approximation error is of the same order of magnitude as δ . This implies that any f -class of estimators has the same properties as $\hat{\beta}$.

Observation

If we use experimentally an f -class we may observe that if f increases the estimator converges to the least squared estimator only based on the present sample information. On the contrary if f approaches zero the previous information increases into its significance and in the limit we only consider to it.

The unicity of the estimator of β is obtained normally giving σ^2 . When no a priori knowledge on σ^2 is done we shall use its least square unbiased sample estimator; we write $\hat{\beta}$ for the respective estimator.

3) If f is a random variable such that the difference $f - 1/\sigma^2$ is $O(n^{-1/2})$, in probability, being n the observations number in the sampling information of the sample. ³ proves that

$$\hat{\beta}_f = \hat{\beta} + O(n^{-1}) \quad (11)$$

Then we can obtain the next conclusions :

a) If β is unbiased, $\hat{\beta}_f$ will be asymptotically unbiased, with its bias ---

$O(n^{-1})$ in probability .

b) $\hat{\beta}_f$ asintotically has the same covariance matrix that $\hat{\beta}$.

c) $\hat{\beta} - \tilde{\beta}$ is $O(n^{-1/2})$, in probability , with $\hat{\beta}$ being the general least -- square estimator . Which $\hat{\beta}$ uses the prior and sample information simultaneously. $\tilde{\beta}$ is the least square estimator obtained when σ^2 is substituted by its unbiased sampling estimator $\hat{\sigma}^2$.

d) From (11) and b) we may obtain that $\hat{\beta}_f - \tilde{\beta}$ is $O(n^{-1/2})$ in probability .

Case of no full rank of X

Let be (1) , (2) , rank of $X = r < p < n$, rank of $R = q \leq k < p$ and V and Ψ non-negatives .

Then, the Z-rank will be full rank p , when subspace R being complementary to X (with respect to the maximum possible dimension p) . In particular if R -- and X are disjointed we will have $p = r + q$.

As U is non-negative and Z is full rank , the least square estimator may be obtained from : $(Z'U^{-1}Z)$. $\hat{\beta} = Z'U^{-1}\Lambda$, and its is : $\hat{\beta} = (Z'U^{-1}Z)^{-1}(Z'U^{-1}\Lambda)$.

Therefore , in a similar cf ³ way we shall obtain

a) $V(\hat{\beta}_f) \approx (fX'V^{-1}X + \frac{1}{s^2}R'\Psi^{-1}R)^{-1}$

b) $\hat{\beta}_f = \hat{\beta} + O(n^{-1})$ in probability .

c) $\hat{\beta}_f$ asintotically has the same covariance matrix than $\hat{\beta}$.

d) $\hat{\beta} - \tilde{\beta}$ is $O(n^{-1/2})$ in probability .

e) $\hat{\beta}_f - \tilde{\beta}$ is $O(n^{-1/2})$ in probability .

B) CASE OF NO FULL RANK OF Z

In this case , we consider to X no full rank , but V and Ψ are non-negative , therefore U is non-negative and the least squares estimators may be obtained from:

$$(X'R') \begin{pmatrix} \sigma^2 V & \emptyset \\ \emptyset & s^2 \Psi \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} Y \\ H \end{pmatrix} = (X'R') \begin{pmatrix} \sigma^2 V & \emptyset \\ \emptyset & s^2 \Psi \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} X \\ R \end{pmatrix} \hat{\beta} \quad (12)$$

In applying the thecnique giving by ² , and having into account that t is - the Z-rank , there exists a subset of vectors of the Z matriz , say $z(i_1) \dots z(i_t)$ where $i_1 < \dots < i_t$, such that the matrix $z = ||z(i_1), \dots, z(i_t)||$ has t -rank .

Therefore , if $\beta_i = 0$ for all $i \neq \{i_1, \dots, i_t\}$ is clear that :

$$\hat{\beta} = (z'U^{-1}z)^{-1} z' U^{-1} \Lambda \quad (13)$$

so we obtain a unique estimation of a subset composed by t elements of β , concretely of $\beta_{i_1}, \dots, \beta_{i_t}$.

In other words , we express a set of linear restrictions with the complementary matrix to Z , which conduces to the full rank model . This model admits unique solution and it is a conditionally unbiased estimation to the complementary matrix .

The estimator $\hat{\beta}_1$, is the result of the minimization of : $(Z - \Lambda \hat{\beta}_1)' (Z - \Lambda \hat{\beta}_1)$ restricted to $W \beta_1 = C$, where W is the complementary matrix to Z , which specifies the restrictions of the problem, $W\beta = C$

As the rank of Z is t , the rank of $Z'U^{-1}Z$ will be t . Therefore (12) will not give a unique solution rather than a linear manifold $VL(p-t)$ of solutions. Each solution is named "the generalized linear squares estimator" ¹ and its expression is given by :

$$\hat{\beta} = \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}R \right)^+ \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^{-1}Y + \frac{1}{s^2} R' \Psi^{-1}H \right) \quad (14)$$

where $(-)^+$ points out the g -inverse in the sense of Moore - Penrose.

Theorem 1

Everyone of the solutions of (13) or (14) is the best linear unbiased estimator.

from (13) $E(\hat{\beta}_t) = \beta_t$ and $V(\hat{\beta}_t) = (Z'U^{-1}Z)^{-1}$

from (14) $E(\hat{\beta}) = \beta$ and $V(\hat{\beta}) = M^+$

Proof:(only for (14))

$$E(\hat{\beta}) = E[\beta + M^+N] = \beta$$

$$V(\hat{\beta}) = E[(\beta - \beta)(\beta - \beta)'] = M^+ M M^+ = M^+$$

We deduce that the corresponding calculated β are the B.L.U.E. with respect to the prior and sample information simultaneously.

Furthermore, if $\lambda'\beta$ is estimable, it is to say so, if λ' belongs to the generated linear manifold by the rows of Z , or in other form -----
 $\lambda'[(Z'U^{-1}Z)^+(Z'U^{-1}Z)] = \lambda'$, then $\lambda'\beta$ has a unique B.L.U.E. and it is given by $\lambda'\hat{\beta}$, for each $\hat{\beta}$ solution of (14).

When σ^2 is unknown, but fixed, we could obtain the f -class estimator. Similarly we should have that its variance is : $V(\hat{\beta}_f) \approx (fX'V^{-1}X + \frac{1}{2}R'\Psi^{-1}R)^+$.

The sample estimator of σ^2 should be now $\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{s} Y'V^{-1} \left[I - X(X'V^{-1}X)^+X'V^{-1} \right] Y$ naming to $\tilde{\beta}$ the corresponding estimator of β in the $\tilde{R}^2$ situation.

If f is a random variable such that the difference $f-1/\sigma^2$ is $O(n^{-1/2})$ in -- probability, ³ proves that.

$$1) \hat{\beta}_f = \beta + (fX'V^{-1}X + \frac{1}{s^2}R'\Psi^{-1}R)^+ (fX'V^{-1}\epsilon + \frac{1}{s^2}R'\Psi^{-1}v) = \beta + M^+N \quad (15)$$

2) Analogously to (11) we obtain

$$\hat{\beta}_f = \hat{\beta} + O(n^{-1}), \text{ in probability.}$$

Similarly to the full rank case, all the convergences are asymptotics in -- probability.

C) THE CASE OF SINGULAR V

In this situation we have the next model : (1), (2), V singular, anyone Ψ , rank of $X = r \leq p$ and rank of $R = q \leq k$. This implies that U is singular - and rank of $Z = t \leq p$.

The least squares solution is obtained from : $Z'U^*Z = Z'U^*\Lambda$ where U^* is a g -inverse of U in the Bose's sense.

Now then, the least square estimator is not unique, however anyone of them - are the best linear unbiased estimators with respect to the prior and sample in-

formation simultaneously, for each estimable parametric function if and only if some of the next conditions (which form the generalized Gauss-Markov theorem) - holds:

1.- There exists a subset of t -eigenvectors of U forming a basis for $VL(t)$.

2.- There exists a full rank reparametrization so that: $E(\Lambda) = Z\beta = W\theta$, - where W is a $(n+k) \times t$ -matrix.

3.- $U = O' \bar{U} O$, where $O' = (O_1', O_0')$ is orthogonal, O_1' is any orthonormal basis of $VL(t)$ and O_0' any orthonormal basis of $C^\perp VL(t)$ and $\bar{U}$ any diagonal matrix with non-negative elements.

4) $UD = DU$ if and only if UD is symmetric, where $D = Z(Z'Z)^{-1}Z'$.

5) $VL(t)$ is an invariant subspace of V .

A version of this theorem for the elemental model may be seen in ⁴ and the - prove of the general case may be seen in ³.

Theorem 2

Let U be the class of the every pseudo-inverse of the singular U -matrix. Whichever choice of $U^* \in U$ satisfying the conditions of Gauss-Markov theorem, implies that the class of everyone of the β solutions to the equations $Z'U^*Z\beta = Z'U^*\Lambda$ is - the same.

Proof:

Let be any U_1^* and U_2^* . As $\text{rank}(Z'U_1^*Z) = \text{rank}(Z'U_2^*Z) = t$, the row-space - of $Z'U_1^*Z$, is equal to the $Z'U_2^*Z$. Therefore exists a non singular B -matrix such that:

$$B(Z'U_1^*Z) = Z'U_2^*Z \quad (16)$$

We shall use the symbol $(-)^{\wedge}$ to express the set of the best linear unbiased estimators of $(-)$. From Gauss-Markov theorem we obtain that:

$$(Z'U_2^*Z\beta)^{\wedge} = Z'U_2^*\Lambda$$

Let $\hat{\beta}_1$ be, any vector so that

$$Z'U_1^*Z\hat{\beta}_1 = Z'U_1^*\Lambda$$

and applying again the Gauss-Markov theorem

$$B(Z'U_1^*\Lambda) = B(Z'U_1^*Z)\hat{\beta}_1 = (BZ'U_1^*Z\beta)^{\wedge} = (Z'U_2^*Z\beta)^{\wedge} = Z'U_2^*\Lambda \quad (17)$$

If $U_1 = \{\beta \mid Z'U_1^*Z\beta = Z'U_1^*\Lambda\}$ and $U_2 = \{\beta \mid Z'U_2^*Z\beta = Z'U_2^*\Lambda\}$ may be seen that $U_1 = U_2$.

Therefore: $B[Z'U_1^*Z\beta = Z'U_1^*\Lambda] = [Z'U_2^*Z\beta = Z'U_2^*\Lambda]$ it is to say so that the - two sets are equivalent.

Corollary 2.1: In the conditions of the above theorem if σ^2 and s^2 are known, a least squares estimator expression is:

$$\begin{aligned} \hat{\beta} &= \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^*X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^*R \right)^+ \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^*Y + \frac{1}{s^2} R' \Psi^*H \right) = \\ &= \beta + \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^*X + \frac{1}{s^2} R' \Psi^*R \right)^+ \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^*\varepsilon + \frac{1}{s^2} R' \Psi^*v \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Holding that every one of the solutions of (18) is B.L.U.E. with $E(\hat{\beta}) = \beta$ and $V(\hat{\beta}) = \left(\frac{1}{\sigma^2} X'V^*X + \frac{1}{s^2} R'\Psi^*R \right)^+$

In a similar manner we should develop the case when σ^2 be unknown but ---- fixed and s^2 known we could obtain $V(\hat{\beta}_f) \approx (fX'V^*X + \frac{1}{s^2} R'\Psi^*R)^+$.

When σ^2 is unknown then its estimator is : $\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-k} Y'V^* I - X(X'V^*X)^+ X'V^* Y$
Therefore $\tilde{\beta} = \left(\frac{1}{\hat{\sigma}^2} X'V^*X + \frac{1}{s^2} R'\Psi^*R \right)^+ \left(\frac{1}{\hat{\sigma}^2} X'V^*Y + \frac{1}{s^2} R'\Psi^*H \right)$.

If f is a random variable, such that $f - 1/\sigma^2 = O(n^{-1/2})$ in probability, then, in a similar manner, we should have :

- a) $\hat{\beta}_f = \hat{\beta} + O(n^{-1})$ asymptotically unbiased.
- b) $\hat{\beta}_f$ has asymptotically the same covariance matrix than $\hat{\beta}$.
- c) $\hat{\beta} - \tilde{\beta}$ is $O(n^{-1/2})$ in probability.
- d) $\hat{\beta}_f - \tilde{\beta}$ is $O(n^{-1/2})$ in probability.

REFERENCES

1. - RAO C.R. (1975) : "Theory of estimation of parameters on the general --- Gauss - Markov model" (Ed. by J.N. Srivastava) North Holland.
2. - RAYNER A.A. y PRINGLE R.M. (1967) : "A note on generalized inverses in - the linear hypotheses not of full rank" Ann. Math. Statist. Vol. 38, n°3.
3. - RUBIO E. (1977) : "Some questions in regression analysis (classic, bayesian and empirical-bayesian)" Ph. D. University of Saragossa (Spain).
4. - ZYSKIND G. y MARTIN F.B. (1969) : "On least linear estimation a general Gauss-Markov theorem in linear models with arbitrary non negative covariance structure" SIAM J. Appl. Math. Vol. 17, n° 6.

NOTA SOBRE LA UNICIDAD DE LA REPRESENTACION DE STONE DE ALGEBRAS DE BOOLE

R. Ardanuy Albajar

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

Are two totally disconnected compact Hausdorff spaces homeomorphic, when their Boolean algebras of open - closed subsets are isomorphic?

The answer is affirmative and this paper is intended to prove the above affirmation. This results is used to demonstrate the uniqueness, except for homeomorphisms, of the representation of Boolean algebras by means of Boolean algebras of sets.

1.- INTRODUCCION

Es conocido que :

Para toda álgebra de Boole y en particular para todo álgebra de sucesos , se puede encontrar un "álgebra de conjuntos isomorfa a ella" . (Teorema de Stone , cuya demostración puede verse en ¹ .

Otra forma del resultado anterior la establece ² .

"Si $\mathcal{Q}$ es un álgebra de Boole, existe un espacio de Hausdorff totalmente conexo y compacto S tal que $\mathcal{Q}$ es isomorfa al álgebra de Boole de todos los subconjuntos abierto - cerrados de S " .

Surge entonces , de manera natural , el problema de la unicidad de la representación , (ver figura 1) , esto es , sean S y T dos espacios de Hausdorff, totalmente conexos y compactos , que en lo sucesivo denominaremos espacios de Stone , $\mathcal{B}(S)$ y $\mathcal{B}(T)$ las respectivas álgebras de Boole de los subconjuntos ---- abierto - cerrados que suponemos isomorfas a la misma álgebra de Boole $\mathcal{Q}$, y por tanto isomorfas entre sí , nos preguntamos ¿qué sucede entre los espacios S y T ? , ¿son homeomorfos ? , o en otras palabras : ¿son homeomorfos dos espacios de Stone cuyas álgebras de Boole de los subconjuntos abierto-cerrados sean isomorfas ? .

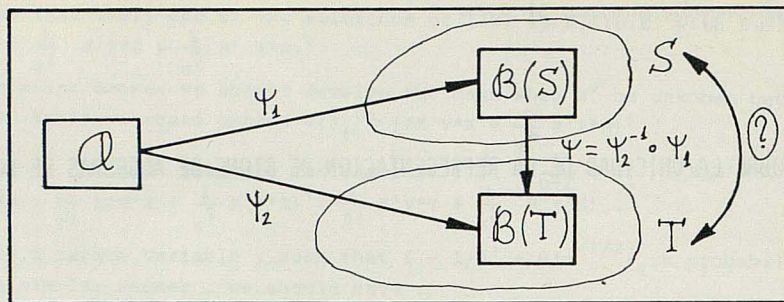


Figura 1 : Diagrama relativo a la unicidad de la representación de álgebras de Boole .

Lema 1 :

Si S es de Stone , la familia $\mathcal{B}(S)$, de los subconjuntos abierto-cerrados, es una base de la topología .

Lema 2:

Toda aplicación biunívoca y abierta de un espacio de Hausdorff en espacio compacto es un homeomorfismo .

Son inmediatos .

2.- TEOREMA DE LA REPRESENTACION DE STONE

Dado un espacio de Stone S y un punto $x \in S$ representaremos por $\mathcal{B}(x,S)$ a la familia de abierto - cerrados que contienen a x , esto es :

$$\mathcal{B}(x,S) = \{ G \in \mathcal{B}(S) \mid x \in G \} \quad , \quad (1)$$

Proposición 1

Sea S y T dos espacios de Stone , $\Psi : \mathcal{B}(S) \longrightarrow \mathcal{B}(T)$ un isomorfismo entre esas álgebras de Boole , entonces , para cada $x \in S$ se verifica que el conjunto

$$Y = \bigcup_{G \in \mathcal{B}(x,S)} \Psi(G)$$

es unitario .

Demostración : (Por reducción al absurdo)

$$\text{Sea } Y = \bigcup_{G \in \mathcal{B}(x,S)} \Psi(G) \quad (2)$$

si Y no es unitario , entonces o i) $Y = \emptyset$, o ii) existen dos puntos distintos en Y .

i) Si $Y = \emptyset$, tomando complementarios en (2) y teniendo en cuenta que Ψ es un isomorfismo se tiene el recubrimiento abierto de T :

$$T = \bigcup_{G \in \mathcal{B}(x,S)} \Psi(G^c) \quad (3)$$

pero al ser T compacto existe un subrecubrimiento finito :

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \bigcup_{i=1}^n \Psi(G_i^C) \\ G_i \in \mathcal{B}(x, S), \quad i = 1, \dots, n \end{array} \right. \quad (4)$$

tomando complementarios en (4) y teniendo en cuenta que Ψ es un isomorfismo

$$\emptyset = \bigcap_{i=1}^n \Psi(G_i) = \Psi \left[\bigcap_{i=1}^n G_i \right] = \Psi(\emptyset) \quad (5)$$

por tanto :

$$\emptyset = \bigcap_{i=1}^n G_i$$

lo cual es absurdo ya que $x \in G_i$, $i = 1, \dots, n$.

ii) Si existen dos puntos distintos en Y , llamémosles y_1, y_2 , por ser T totalmente inconexo, existirá un conjunto abierto - cerrado H_1 tal que :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_1 \in H_1 \in \mathcal{B}(T) \\ y_2 \in H_1^C \end{array} \right. \quad (6)$$

sea :

$$G_1 = \Psi^{-1}(H_1) \quad (7)$$

por ser Ψ isomorfismo se tendrá :

$$\left\{ \begin{array}{l} G_1 \in \mathcal{B}(S) \\ G_1^C = \Psi^{-1}(H_1)^C = \Psi^{-1}(H_1^C) \end{array} \right. \quad (8)$$

Supongamos que $x \in G_1$, es decir :

$$G_1 \in \mathcal{B}(x, S) \quad (9)$$

entonces :

$$y_2 \in Y \cap H_1^C = \left[\bigcap_{G \in \mathcal{B}(x, S)} \Psi(G) \right] \cap \Psi(G_1^C) = \bigcap_{G \in \mathcal{B}(x, S)} \Psi(G \cap G_1^C) = \emptyset \quad (10)$$

lo cual es absurdo, y lo mismo ocurre si suponemos que $x \in G_1^C$; en consecuencia, no pueden existir dos puntos distintos en Y .

Esta proposición permite que dados dos espacios de Stone S y T , cuyas álgebras de Boole $\mathcal{B}(S)$ y $\mathcal{B}(T)$ sean isomorfas mediante Ψ , se pueda definir una --- aplicación $f : S \longrightarrow T$ en la forma :

$$\{f(x)\} = \bigcap_{G \in \mathcal{B}(x, S)} \Psi(G), \quad \text{para cada } x \in S \quad (11)$$

Proposición 2

La aplicación f definida en (11) es biunívoca.

Demostración

Tendremos que probar que f es inyectiva y suprayectiva.

i) Sean x_1, x_2 dos puntos distintos de S y supongamos que $f(x_1) = f(x_2)$, por ser S totalmente inconexo existirá un abierto - cerrado G_1 tal que :

$$\begin{cases} x_1 \in G_1 \in \mathcal{B}(S) \\ x_2 \in G_1^c \end{cases} \quad (12)$$

entonces :

$$\{f(x_1)\} \cap \Psi(G_1^c) = \left[\bigcup_{G \in \mathcal{B}(x_1, S)} \Psi(G) \right] \cap \Psi(G_1^c) = \bigcup_{G \in \mathcal{B}(x_1, S)} \Psi(G \cap G_1^c) = \emptyset \quad (13)$$

lo cual es absurdo , ya que teniendo en cuenta que $G_1^c \in \mathcal{B}(x_2, S)$ será :

$$\begin{aligned} \{f(x_1)\} \cap \Psi(G_1^c) &= \{f(x_2)\} \cap \Psi(G_1^c) = \left[\bigcup_{F \in \mathcal{B}(x_2, S)} \Psi(F) \right] \cap \Psi(G_1^c) = \\ &= \bigcup_{F \in \mathcal{B}(x_2, S)} \Psi(F) = \{f(x_2)\} \neq \emptyset \end{aligned} \quad (14)$$

por tanto f es inyectiva .

ii) Para cada $y \in T$, existe un $x \in S$ tal que :

$$\{x\} = \bigcup_{F \in \mathcal{B}(y, T)} \Psi^{-1}(F) \quad (15)$$

pues basta aplicar la proposición 1 cambiando los papeles de S y T y tener en cuenta que Ψ^{-1} es un isomorfismo entre las álgebras de Boole $\mathcal{B}(T)$ y $\mathcal{B}(S)$. Veamos , por reducción al absurdo , que $f(x) = y$. Para ello , si suponemos $f(x) \neq y$, al ser T totalmente inconexo , existirá un abierto-cerrado F_0 tal que :

$$\begin{cases} y \in F_0 \in \mathcal{B}(T) \\ f(x) \in F_0^c \end{cases} \quad (16)$$

De (15) y (16) y al ser Ψ^{-1} isomorfismo se verifica que :

$$x \in \Psi^{-1}(F_0) \in \mathcal{B}(S) \quad (17)$$

luego por la definición de $f(x)$, en (11) :

$$f(x) \in \Psi \left[\Psi^{-1}(F_0) \right] = F_0 \quad (18)$$

lo cual estaría en contradicción con (16) .

En consecuencia f es suprayectiva e inyectiva , por tanto , biunívoca .

Proposición 3 :

La aplicación f definida en (11) verifica que :

$$f(G) = \Psi(G)$$

para cada $G \in \mathcal{B}(S)$.

Demostración :

Si $y \in f(G)$, existirá un $x \in G$ tal que $y = f(x)$, con lo cual $G \in \mathcal{B}(x, S)$, - por ello :

$$y = f(x) \in \bigcup_{F \in \mathcal{B}(x, S)} \Psi(F) \subset \Psi(G) \quad (19)$$

luego $y \in \Psi(G)$ y en consecuencia $f(G) \subset \Psi(G)$ para todo $G \in \mathcal{B}(S)$.

Además , de ser f biunívoca (proposición 2) , y $G^C \in \mathcal{B}(S)$, se tiene :

$$f(G)^C = f(G^C) \subset \Psi(G^C) = \Psi(G)^C$$

para todo $G \in \mathcal{B}(S)$.

Proposición 4

La aplicación f definida en (11) es un homeomorfismo entre los espacios topológicos S y T .

Demostración

Sea G un subconjunto abierto de S , para probar que $f(G)$ es un abierto de T tomamos un punto $y \in f(G)$, entonces existe un $x \in G$ tal que $y = f(x)$, por el lema 1 existe un $G_0 \in \mathcal{B}(S)$ tal que :

$$x \in G_0 \subset G \tag{20}$$

por tanto :

$$y = f(x) \in f(G_0) \subset f(G) \tag{21}$$

pero por la proposición 3 es $f(G_0) = \Psi(G_0)$ y por tanto abierto , en consecuencia $f(G)$ también lo es y de ahí f es abierta .

Al ser f biunívoca , (proposición 2), abierta , S de Hausdorff y T compacto del lema 2 f es un homeomorfismo .

Teorema 1

Si dos espacios de Stone S y T tienen isomorfas sus álgebras de Boole , --- $\mathcal{B}(S)$ y $\mathcal{B}(T)$, de los subconjuntos abierto - cerrados , entonces dichos espacios son homeomorfos .

Teorema fundamental (de la representación de Stone) .

Si $\mathcal{Q}$ es un álgebra de Boole , existe un único espacio de Stone S , salvo homeomorfismos , tal que $\mathcal{Q}$ es isomorfa al álgebra de Boole de todos los subconjuntos abierto - cerrados de S .

La demostración de la existencia es consecuencia de la establecida en ----- Simmons (1963) .

La unicidad salvo homeomorfismos se deduce del teorema 1 .

REFERENCIAS

- 1 FRINK O.(1941) : "Representations of Boolean Algebras" Bull.Amer.Math.Soc. , 47 pp. 755 - 756 .
- 2 SIMMONS G.E.(1963) : "Introduction to topology and modern analysis" Mc. Graw - Hill . Book. Co., New York .

PROPIEDADES DE LOS LÍMITES SUPERIORES E INFERIORES EN ()

M. Carmen de las Obras L. - Nasarre

Cátedra de Geometría Analítica y Topología. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

Given a real separable Hilbert space , we denote with () the geometry of the closed linear subspaces of .

The upper and lower, strong and weak limits are defined. The lower limits are closed linear subspaces; the upper limits are closed although, in general, not linear subspaces but unions of closed linear subspaces, one of them being the weak or strong lower limit respectively.

Consideremos el espacio de Hilbert separable real $\mathcal{H}$. Con $\mathcal{G}(\mathcal{H})$ designamos la geometría de los subespacios lineales cerrados de $\mathcal{H}$.

Las definiciones de límite superior e inferior para espacios métricos (1) pueden ser aplicadas a la convergencia fuerte de sucesiones vectoriales de $\mathcal{H}$ dando lugar a la convergencia fuerte de sucesiones de subespacios lineales cerrados (3) y paralelamente se pueden definir estos límites para la convergencia débil.

Definición.— Dada una sucesión $\{E^{(n)} | n \in \mathbb{N}\}$,

$$\text{ls } E^{(n)} = \{x \in \mathcal{H} | \exists x_n \in E^{(n)} \ni x_n \rightarrow x\}$$

$$\text{li } E^{(n)} = \{x \in \mathcal{H} | \exists x_{h_n} \in E^{(h_n)} \wedge \{E^{(h_n)}\} \subset \{E^{(n)}\} \ni x_{h_n} \rightarrow x\}$$

$$\text{ls } E^{(n)} = \{x \in \mathcal{H} | \exists x_n \in E^{(n)} \ni x_n \rightarrow x\}$$

$$\text{li } E^{(n)} = \{x \in \mathcal{H} | \exists x_{h_n} \in E^{(h_n)} \ni x_{h_n} \rightarrow x\}$$

Estos límites existen siempre ya que $0 \in E^{(n)} \forall n$.

Lema.— Dadas las sucesiones $\{x_p^{(n)} | n \in \mathbb{N}\}$ $x_p^{(n)} \rightarrow x_p \forall p \in \mathbb{N}$, si $x_0 \xrightarrow{n \rightarrow \infty} x$, existe una sucesión $\{x_{p_n}^{(n)} | n \in \mathbb{N}\}$ $x_{p_n}^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} x$ siendo $p_1 \leq p_2 \leq \dots$

Demostración.— Sea una sucesión $\{\varepsilon_n | n \in \mathbb{N}\} \ni \varepsilon_i > \varepsilon_{i+1}, \varepsilon_i \rightarrow 0$ y un vector cualquiera pero fijo $z \in \mathcal{H}, \|z\| = 1$.

Para ε_1 existirá $p_1 \ni |(x_{p_1}^{(n)} - x|z)| \leq \|x_{p_1}^{(n)} - x\| < \varepsilon_1$ y $\forall n \geq v_1(p_1)$ se verificará $|(x_{p_1}^{(n)} - x|z)| < \varepsilon_1$.

Para ε_i , $\exists p_i$ $|(x_{p_i} - x|z)| \leq \|x_{p_i} - x\| < \varepsilon_i$ $\forall n \geq v_i(p_i)$,
 $|(x_{p_i}^{(n)} - x_p|z)| < \varepsilon_i$.

Reiterando el proceso, tomemos la sucesión
 $x_{p_1}^{(v_1)}, \dots, x_{p_1}^{(v_2-1)}, x_{p_2}^{(v_2)}, \dots, x_{p_2}^{(v_3-1)}, x_{p_3}^{(v_3)}, \dots, x_{p_i}^{(v_i)}, \dots$
 $\dots, x_{p_i}^{(v_{i+1}-1)}, x_{p_{i+1}}^{(v_{i+1})}, \dots$

De acuerdo con lo anterior, tendremos

$$|(x_{p_i}^{(v_i)}|z) - (x|z)| = |(x_{p_i}^{(v_i)} - x_{p_i}|z) + (x_{p_i} - x|z)| < 2 \varepsilon_i$$

$$|(x_{p_i}^{(v_{i+1}-1)}|z) - (x|z)| = |(x_{p_i}^{(v_{i+1}-1)} - x_{p_i}|z) + (x_{p_i} - x|z)| < 2 \varepsilon_i$$

($i = 1, \dots, p, \dots$).

Completando la sucesión con $x_{p_1}^{(1)}, \dots, x_{p_1}^{(v_1-1)}$, tendremos la sucesión buscada. $\square$

Proposición 1.- Para toda sucesión $\{E^{(n)} | n \in \mathbb{N}\}$, $\varinjlim E^{(n)}$ es un subespacio lineal cerrado.

Demostración.- Evidentemente es subespacio lineal. Sea $x \in \overline{\varinjlim E^{(n)}}$, como las clausuras fuerte y débil coinciden al ser $\varinjlim E^{(n)}$ subespacio, $\exists x_p \in \varinjlim E^{(n)}$ $\ni x_p \rightarrow x$ y por definición de $\varinjlim E^{(n)}$, $\forall p \in \mathbb{N} \exists x_p^{(n)} \ni x_p^{(n)} \rightarrow x_p$. Estamos en las condiciones del Lema y existe entonces una sucesión $\{v_n | n \in \mathbb{N}\}$ $v_n \in E^{(n)} \ni v_n \rightarrow x \implies x \in \varinjlim E^{(n)}$. $\square$

Proposición 2.- Dada $\{E^{(n)} | n \in \mathbb{N}\}$, $\varprojlim E^{(n)}$ es fuertemente cerrado.

Demostración.- Análoga a la de la Proposición 1, teniendo en cuenta que al tratarse de $\varprojlim E^{(n)}$, las sucesiones parciales débilmente convergentes pueden ser disjuntas, lo que no interfiere para encontrar una parcial $\{v_n | h_n \in \mathbb{N}\}$, $v_n \in E^{(h_n)}$, $v_n \rightarrow x$. $\square$

Observación.- Si $v^{(n)} \rightarrow x$, E es siempre cerrado.

Observación.- Dada una sucesión $\{v^{(n)} | n \in \mathbb{N}\}$, $\varprojlim v^{(n)}$, $\varinjlim v^{(n)}$ son cerrados (1).

De acuerdo con lo anterior, es fácil advertir que los límites superior, fuerte y débil, de subespacios son uniones de subespacios lineales cerrados, siendo uno de ellos el límite inferior fuerte o débil, respectivamente.

Si $\varprojlim E^{(h_n)} = \text{cte } \forall h_n \in \mathbb{N}$, es un subespacio lineal cerrado. Si $\varprojlim E^{(h_n)} = \text{cte } \forall h_n \in \mathbb{N}$ es también un subespacio lineal cerrado.

Proposición 3.- Si $E^{(n)} = E'^{(n)} \oplus E''^{(n)}$ y $\varprojlim E'^{(h_n)} = E' \wedge \varprojlim E''^{(h_n)} = E''$ para todo h_n , se verifica $\varprojlim E^{(h_n)} = E' + E''$, $\forall h_n$.

Demostración.— Sea $x \in \underline{\text{ls}} E^{(h_n)}$, $\exists x_{k_n} \in E^{(k_n)}$ $(k_n) \subset (h_n) \ni x_{k_n} \rightarrow x$. Descomponiendo según $E^{(k_n)}$ y $E^{(k_n)^\perp}$ $x_{k_n} = x'_{k_n} + x''_{k_n}$, $x'_{k_n} \in E^{(k_n)}$, $x''_{k_n} \in E^{(k_n)^\perp}$ y al ser acotadas $\{x'_{k_n}\}$, $\{x''_{k_n}\}$ y los límites superiores constantes $\exists \{x'_{p_n}\}$, $\{x''_{p_n}\}$, $(p_n) \subset (k_n) \ni x'_{p_n} \rightarrow x'$, $x''_{p_n} \rightarrow x'' \Rightarrow x' + x'' = x \wedge x' \in \underline{\text{ls}} E^{(h_n)}$, $x'' \in \underline{\text{ls}} E^{(h_n)}$.

Recíprocamente, sea $y \in E' + E'' \Leftrightarrow y = y' + y''$, $y' \in E'$, $y'' \in E'' \Rightarrow y'_{k_n} \in E^{(k_n)}$, $y''_{k_n} \in E^{(k_n)^\perp}$, $y'_{k_n} \rightarrow y'$, $y''_{k_n} \rightarrow y'' \Rightarrow y'_{k_n} + y''_{k_n} \rightarrow y \Rightarrow y \in \underline{\text{ls}} E^{(h_n)}$. $\square$

Teorema 1.— Sea $\{E^{(n)} | n \in \mathbb{N}\}$ una sucesión de subespacios tales que $\underline{\text{ls}} E^{(h_n)} = E \setminus \{h_n\}$, entonces $E^{(n)} \rightarrow E$.

Demostración.—

i) Si $x_{h_n} \in E^{(h_n)}$ $x_{h_n} \rightarrow x \Rightarrow x \in \underline{\text{ls}} E^{(h_n)} = E$.

ii) Sea $x \neq 0 \wedge x \in E$. Toda bola de centro x , corta a casi todos los términos de la sucesión $\{E^{(n)}\}$, pues si existiese una bola $B(x, \epsilon)$ y una sucesión parcial $\{E^{(h_n)}\}$ que verificasen $B(x, \epsilon) \cap E^{(h_n)} = \emptyset$, como $\underline{\text{ls}} E^{(h_n)} = E$, existiría una sucesión $\{x_{k_n}\}$, $x_{k_n} \in E^{(k_n)} \wedge \{E^{(k_n)}\} \subset \{E^{(h_n)}\}$ $\ni x_{k_n} \rightarrow x$ y $\forall n > N$, $x \in B(x, \epsilon) \cap E^{(k_n)}$.

Probado esto, construyamos las bolas de centro x y radio la sucesión $\{\epsilon_n | n \in \mathbb{N}\}$ $\epsilon_n > \epsilon_{n+1}$, $\epsilon_n \rightarrow 0$. Tomemos ϵ_1 y consideremos la bola $B(x, \epsilon_1)$ $\forall n > \epsilon_1$, $B(x, \epsilon_1) \cap E^{(n)} \neq \emptyset$ y los subespacios $E^{(1)}, \dots, E^{(v_1)}$. Pasemos a la siguiente bola $B(x, \epsilon_2)$ $\forall n > \epsilon_2$ $B(x, \epsilon_2) \cap E^{(n)} \neq \emptyset$ y los subespacios $E^{(v_1+1)}, \dots, E^{(v_2)}$:

Reiterando el proceso obtenemos una sucesión $E^{(1)}, \dots, E^{(v_1)}$, $E^{(v_1+1)}, \dots, E^{(v_2-1)}$, $E^{(v_2)}, \dots$ y proyectando el vector x sobre esta sucesión obtenemos la de vectores correspondientes $\{x_n | n \in \mathbb{N}\}$ $\ni x_n \in E^{(n)}$ $x_n \rightarrow x$ y $\{x_{v_i+1}, \dots, x_{v_{i+1}}\} \subset B(x, \epsilon_i)$. $\square$

Corolario 1.1.— $E^{(n)} \rightarrow E \Leftrightarrow \underline{\text{ls}} E^{(h_n)} = E \setminus \{h_n\}$.

El Teorema anterior no se cumple en la convergencia débil por carecer ésta de bases numerables de entornos.

Proposición 4.— $\underline{\text{li}} E^{(h_n)} = E \setminus \{h_n\} \Leftrightarrow E^{(n)} \rightarrow E$.

$\underline{\text{li}} E^{(h_n)} = E \setminus \{h_n\} \Leftrightarrow E^{(n)} \rightarrow E$.

Proposición 5.— Si $\underline{\text{ls}} E^{(h_n)} = E \setminus \{h_n\} \Rightarrow \underline{\text{ls}} E^{(h_n)^\perp} = E^\perp \setminus \{h_n\}$.

Demostración.—

a) Sea $x \in \underline{\text{ls}} E^{(h_n)^\perp}$. Entonces existe $x_{k_n} \in E^{(k_n)^\perp}$, $(k_n) \subset (h_n)$ $\ni x_{k_n} \rightarrow x$. $\forall y \in E$, $\exists y_{p_n} \in E^{(p_n)}$ $(p_n) \subset (k_n) \ni y_{p_n} \rightarrow y \Rightarrow (x_{p_n} | y_{p_n}) \rightarrow (x | y) \Rightarrow x \in E^\perp$.

b) Si $x \in E^\perp$, $\forall y \in E$ existe $y_{k_n} \in E^{(k_n)} \ni y_{k_n} \rightarrow y$. Descompongamos x según $E^{(k_n)}$ y $E^{(k_n)\perp}$, $x = x'_{k_n} + x''_{k_n}$, $x'_{k_n} \in E^{(k_n)}$, $x''_{k_n} \in E^{(k_n)\perp}$. Pasando a representantes unitarios $u_{k_n} = \frac{x''_{k_n}}{\|x''_{k_n}\|}$, $\exists \{u_{p_n}\} \subset \{u_{k_n}\} \ni u_{p_n} \rightarrow u$, $u \in E$.

Si $u = 0 \Rightarrow \alpha(u_{p_n}, z) \rightarrow \pi/2$, $\forall z \in \mathcal{H}$, en particular $\alpha(u_{p_n}, x) \rightarrow \pi/2 \Rightarrow \alpha(x'_{p_n}, x) \rightarrow 0 \Rightarrow x'_{p_n} \rightarrow x \Rightarrow x \in \text{ls } E^{(k_n)}$, $\nexists k_n$.

Si $u \neq 0$, $(u_{p_n} | z) \rightarrow (u | z)$, $\forall z \in \mathcal{H} \Rightarrow (u_{p_n} | x) \rightarrow (u | x)$ y $\alpha(u_{p_n}, x) \rightarrow \pi/2$. Estamos en el caso anterior.

El recíproco en general no es cierto (2).

Este trabajo es una parte de mi Tesis Doctoral. Quiero expresar mi agradecimiento al Prof. A. Plans director de la misma por su continua ayuda.

BIBLIOGRAFIA.-

1. K. KURATOWSKI, Topology, vol. I. Academic Press (1966).
2. M.C., OBRAS, Sobre convergencia en el espacio de Hilbert de sucesiones de subespacios de dimensión o codimensión finita II. Rev. Mat. Hisp.-Amer., n° 6 (1974).
3. A., PLANS, Propiedades angulares de la convergencia en el espacio de Hilbert. Rev. Mat. Hisp.-Amer., 4ª Serie, T. XXI, n° 3-4 (1961).

SOBRE DUALIDAD EN ESPACIOS LOCALMENTE CUASICONVEXOS.

M. Soler

Departamento de Teoría de Funciones. Facultad de Ciencias. Zaragoza (España).

We study a duality theory on locally quasi-convex spaces. These ones coincide with the locally pseudo-convex spaces.

INTRODUCCION

En ³ definimos lo que se entendía como espacio localmente cuasiconvexo, y vimos que este concepto coincide con el de espacio localmente pseudoconvexo. Estudiamos aquí una teoría de dualidad sobre estos espacios localmente cuasiconvexos. El desarrollo general es similar al clásico, aunque aparecen algunas diferencias, debidas, por una parte, a que ahora no tiene por qué existir un entorno absolutamente convexo (distinto del espacio total), y por otra, a que sustituimos el cuerpo de escalares por un cierto espacio vectorial cuasiseminormado, con lo cual influye la dimensión algebraica de este espacio vectorial en los resultados que se obtienen. Precisamente en estas diferencias es donde creemos que radica el interés de este artículo.

Sean E, F, G tres espacios vectoriales sobre el cuerpo Φ , que supondremos es $\mathbb{R}$ ó $\mathbb{C}$. Suponemos que hay definida en G una cuasiseminorma q , con constante de subaditividad K .

Si tenemos definida una aplicación bilineal

$$B : E \times F \longrightarrow G$$

decimos que (E, F) forman un G -par respecto de B . Decimos que B , o el G -par separa puntos en E si dado $x \in E$, $x \neq 0$, existe $y \in F$ tal que $B(x, y) \neq 0$. De forma similar se define en F . Si B separa puntos en E y F ,

se dice que forma un *G-par dual*. Veamos un ejemplo de *G-par dual*:

Sean E, G dos espacios vectoriales y $L(E, G)$ el espacio vectorial de las aplicaciones lineales de E en G . Si definimos la aplicación bilineal usual

$$B : E \times L(E, G) \longrightarrow G \\ B(x, f) = f(x)$$

se sigue sin dificultad que $(E, L(E, G))$ forman un *G-par dual*.

Consideremos ahora un *G-par* (E, F) respecto de una aplicación B . Dado $y \in F$, queda definida una aplicación

$$y^* : E \longrightarrow G \\ y^*(x) = B(x, y)$$

que, evidentemente, es un elemento de $L(E, G)$. Podemos hacer corresponder a cada y su imagen y^* , quedando definida una aplicación

$$\psi : F \longrightarrow L(E, G) \\ \psi(y) = y^*$$

que es lineal. De forma totalmente similar, a cada $x \in E$ le corresponde un elemento $x^* \in L(F, G)$ y la aplicación

$$r : E \longrightarrow L(F, G) \\ r(x) = x^*$$

es también lineal. Si B separa puntos en F , la aplicación ψ anteriormente definida, es inyectiva, y por tanto, se puede identificar F con un subespacio lineal de $L(E, G)$. Se tiene un resultado similar para E y r . En lo sucesivo, indicaremos $\psi(y)$ por y^* .

Si q es la cuasiseminorma de G , las aplicaciones

$$p_y : E \longrightarrow R$$

definidas, para cada $y \in F$, como

$$p_y(x) = q[B(x, y)] = q \circ y^*(x)$$

esto es, $p_y = q \circ y^*$, son cuasiseminormas, con la misma constante de subaditividad K de q . Por tanto la familia $(p_y)_{y \in F}$ define en E una topología, con la cual E es localmente cuasiconvexo.

1. DEFINICION.- Se llama *topología débil* en E a la definida por la familia $(p_y)_{y \in F}$ de cuasiseminormas. La representaremos por $\sigma(E, F)$.

Resulta evidente que si q y q' son dos cuasiseminormas en G , y $\sigma_q(E, F)$, $\sigma_{q'}(E, F)$ las correspondientes topologías débiles, se verifica que si la topología inducida por q en G es más fina que la inducida por q' , $\sigma_q(E, F)$ es más fina que $\sigma_{q'}(E, F)$.

Si q es una cuasinorma, $\sigma(E, F)$ es de Hausdorff si, y sólo si, B separa puntos en E .

La demostración de nuestro próximo resultado es inmediata.

2. PROPOSICION.- Sean E, F un G -par. Para cada $y \in F$, la aplicación

$$y^* : E \longrightarrow G$$

$$y^*(x) = B(x, y)$$

es débilmente continua. #

Sin embargo, el recíproco no es cierto en general. Veremos un contraejemplo, en el que la dimensión algebraica de G es 2:

Sea E el espacio de las sucesiones finitamente no nulas, $F = R$ y $G = R^2$, dotado este último de la norma

$$||(x_1, x_2)|| = |x_1| + |x_2|$$

La aplicación bilineal que consideramos es:

$$B : E \times F \longrightarrow G$$

$$B((x_n), \alpha) = (\alpha x_1, \alpha x_2)$$

La topología débil viene dada por la seminorma p :

$$p((x_n)) = ||B((x_n), 1)|| = |x_1| + |x_2|$$

Si $\beta \in R$, $\beta \neq 0$, la aplicación

$$g : E \longrightarrow G$$

definida como

$$q((x_n)) = (\beta x_1, 0)$$

es lineal y continua.

Pero como dado $\alpha \in R$, la aplicación α^* tiene la forma

$$\alpha^*((x_n)) = B((x_n), \alpha) = (\alpha x_1, \alpha x_2)$$

resulta que $g \neq \alpha^*$ para todo $\alpha \in R$. Así F no coincide con el espacio $L_c(E, G)$ de las aplicaciones lineales continuas de F en G .

En el caso particular de que la dimensión algebraica de G sea 1 y q una cuasinorma, el recíproco anterior es cierto, y la demostración es similar a la clásica.

Por tanto, si la dimensión de G es 1, q es una cuasinorma y P separa puntos en F , F es isomorfo al espacio vectorial de las aplicaciones lineales débilmente continuas de E en G .

De igual forma que en el caso clásico, la topología débil verifica aquí una condición de mínimo: *La topología débil es la mínima que hace continuas a las aplicaciones y^* , para cada $y \in F$.*

Pasamos ahora a estudiar el polar de un conjunto:

3. DEFINICION.- Sea A un subconjunto de F . Se llama *polar* de A al conjunto

$$A^{\circ} = \{x \in E \mid q[B(x,y)] \leq 1 \quad \forall y \in A\}$$

El polar verifica

- i) $A \subseteq B \Rightarrow B^{\circ} \subseteq A^{\circ}$
- ii) Si $\Delta = \{\lambda \in \phi \mid |\lambda| \leq 1\}$, entonces $(\Delta A)^{\circ} = A^{\circ}$.
- iii) $A \subseteq A^{\circ\circ}$
- iv) $A^{\circ} = A^{\circ\circ\circ}$
- v) A° es equilibrado y absolutamente cuasiconvexo, con constante $1/k$ (siendo k la constante de subaditividad de q).
- vi) $(\lambda A)^{\circ} = \frac{1}{\lambda} A^{\circ}$ si $\lambda \in \phi \wedge \lambda \neq 0$. Por lo tanto, A° es absorbente si y sólo si, A es débilmente acotado.
- vii) $(\bigcup_{i \in I} A_i)^{\circ} = \bigcap_{i \in I} A_i^{\circ}$.
- viii) Si q es semicontinua inferiormente, A° es débilmente cerrado.

En efecto: i-vii) tienen demostraciones similares a las clásicas. La demostración de viii) se sigue de

$$A^{\circ} = \bigcap_{y \in A} (y^*)^{-1} \{x \in G \mid q(x) \leq 1\}$$

y de que al ser q semicontinua inferiormente, $\{x \in G \mid q(x) \leq 1\}$ es cerrado. #

Sea $M \subseteq F$. Definimos

$$\varphi_M : E \longrightarrow \bar{R}$$

$$\varphi_M(x) = \sup \{q[B(x,y)] \mid y \in M\}$$

Se verifica que para cada $M \subseteq F$ coinciden φ_M y el funcional de Minkowski de M° . Como además, si M es un subconjunto de F , M es débilmente acotado si y sólo si M es absorbido por $\{x\}^{\circ}$ para cada $x \in E$, tenemos que

4. PROPOSICION.- Sea $M \subseteq F$. M es débilmente acotado si, y sólo si, φ_M es una cuasiseminorma.

DEMOSTRACION: Sea $\psi_{M^{\circ}}$ el funcional de Minkowski de M° . Si M es débilmente acotado, φ_M es una cuasiseminorma por ser M° absolutamente cuasiconvexo, equilibrado y absorbente, y $\psi_{M^{\circ}} = \varphi_M$.

Si φ_M es una cuasiseminorma, para cada $x \in E$ existe $\alpha > 0$ tal que

$$\varphi_M(x) \leq \alpha.$$

Se sigue que M es absorbido por $\{x\}^0$, y por tanto, que M es débilmente acotado. #

5. DEFINICION: Si M es una familia de subconjuntos de F débilmente acotados, a la topología inducida por la familia $(\varphi_M)_{M \in M}$ de cuasiseminormas, se le llama *topología polar* de M .

Además, si M induce una topología polar, cada $M \in M$ es débilmente acotado. Teniendo en cuenta que si E es un espacio vectorial topológico localmente cuasiconvexo, y ϵ la familia de los subconjuntos de F que son equicontinuos (como aplicaciones de E en G), $M \in \epsilon$ si, y sólo si, existe un entorno del origen U en E , absolutamente cuasiconvexo tal que $U \subseteq M^0$, obtenemos,

6. PROPOSICION.- Existe la topología polar T_ϵ , de ϵ . #

Resulta evidente que T es más fina que T_ϵ . En general, estas dos topologías no coinciden. Como ejemplo basta considerar el espacio $L_p[0,1]$, $0 < p < 1$, con respecto a la medida de Lebesgue. Como su dual topológico es $\{0\}$, los conjuntos equicontinuos se reducen a $\{0\}$. Por tanto T_ϵ es la topología indiscreta, que es estrictamente menos fina que la topología inicial de $L_p[0,1]$. Además, este mismo ejemplos nos dice que no existe, en general, ninguna familia de conjuntos del dual tales que la topología polar correspondiente coincida con la topología original del espacio.

Sin embargo, como los elementos de F , considerados como aplicaciones de E en G , son continuas para T_ϵ , resulta que si $F = L_c[(E, T), G]$,

$$L_c[(E, T_\epsilon), G] = L_c[(E, T), G]$$

REFERENCIAS.

- 1.- J. GARAY: "Topologías localmente convexas en espacios vectoriales topológicos". Curso de doctorado. Zaragoza (1972).
- 2.- J. HORVATH: "Topological vector spaces and distributions" (I). Addison-Wesley, Pub. Co. 1966.
- 3.- M. SOLER: "Una generalización de la convexidad y su aplicación a los espacios vectoriales topológicos". I Jornadas Matemáticas Hispano-Lusitanas. Madrid (1973).

SOBRE CLASES DE FITTING π -SATURADAS DEFINIDAS LOCALMENTE

A. Alvarez Dotú

Colegio Universitario de Logroño. Logroño.

Given a locally defined π -saturated Fitting class F , for each Sylow π -system of a π -solvable group G one obtains a subgroup of G , being its F -injectors also F -injectors of G .

1. INTRODUCCION

En 5, D'Arcy estudia el comportamiento de un grupo resoluble G respecto de una clase de Fitting F , también de grupos resolubles y definida localmente, en términos de p -grupos que inducen el automorfismo trivial en ciertos cocientes del F -radical de G . Este estudio constituye de alguna manera una dualización de la teoría de formaciones de grupos definidas localmente, donde el comportamiento de un grupo G respecto de la clase viene determinado por los grupos de G -automorfismos de los factores principales de G . En el presente trabajo se hace un estudio similar, dentro del universo de los grupos π -resolubles, para las clases de Fitting π -saturadas definidas localmente introducidas en 1 y se utilizan los resultados así obtenidos para la determinación de los inyectores respecto de las clases de los grupos π -cerrados y de los grupos de π -longitud acotada. Todos los grupos aquí considerados se suponen finitos y π -resolubles. En todo lo que sigue, F representa una clase de Fitting π -saturada definida localmente de la forma $\bigcap_p F(p)U_p$. La notación general y todos los resultados utilizados referentes a estas clases pueden verse en 1; en particular, según las proposiciones (2.1) y (2.2) de dicho artículo, supondremos, sin que ello constituya una pérdida de generalidad, que para los primos $p \in \pi$, las clases de Fitting $F(p)$ que definen a F localmente, verifican: 1) Están integradas ($F(p) \subseteq F$) y 2) $F(p) = F(p)U_p$.

Dados H y K , subgrupos de un grupo G , K normal en H , el centralizador en G de H/K es el subgrupo de G $C_G(H/K) = \{g \in G \mid h^g K = hK \ \forall h \in H\}$. Si T es un nuevo subgrupo de G , escribiremos $C_T(H/K) = T \cap C_G(H/K)$. Puesto que $C_G(H/K)$ es subgrupo

normal de $N_G(H)$, se sigue que $T \cap C_G(H/K) = C_T(H/K) \leq N_G(H)$, luego $HC_T(H/K)$ es un subgrupo de G y está contenido en $N_G(H)$. Se dice que el subgrupo T cubre al cociente H/K si $K(T \cap H) = H$ y que T evita a H/K cuando $K(T \cap H) = K$.

Un π -sistema de Sylow de un grupo G es un conjunto S de subgrupos de G formado por un π' -subgrupo de Hall de G , $S_{\pi'}$, y para cada primo $p \in \pi$ un $(p \cup \pi')$ -subgrupo de Hall de G , S_p , verificando: 1) $S_{\pi'} \leq S_p \quad \forall p \in \pi$, y 2) $S_p S_q = S_q S_p \quad \forall p, q \in \pi$. Se escribirá $S = \{S_p, S_{\pi'} \mid p \in \pi\}$. En 2 se demuestra que cualquier grupo G π -resoluble posee π -sistemas de Sylow que además son conjugados. Se dice que el π -sistema de Sylow S reduce en el subgrupo H de G si $S \cap H = \{S_p \cap H, S_{\pi'} \cap H \mid p \in \pi\}$ es un π -sistema de Sylow de H . Dado H , siempre es posible encontrar un π -sistema de Sylow de G que reduzca en H , y si H es normal en G , todos los π -sistemas de G reducen en H .

2. EL CARACTER F-MAXIMAL

El Teorema que sigue a continuación, objeto central de este párrafo, proporciona un método para la construcción en un grupo G de una clase conjugada de subgrupos F -maximales a partir de ciertos subgrupos de G .

(2.1) Teorema

Sea G un grupo π -resoluble y M un subgrupo normal de G tal que G/M es un π' -grupo o bien un π -grupo nilpotente; si K es un subgrupo F -maximal de M y $S = \{S_p, S_{\pi'} \mid p \in \pi\}$ un π -sistema de Sylow de G que reduce en $N_G(K)$, entonces $C = \left(\prod_{p \in \pi} C_{S_p}(K/K_F(p)) \right) (S_{\pi'} \cap N_G(K))$ es un subgrupo F -maximal de G con $K = C \cap M$. Además, todo subgrupo F -maximal H de G con $K \leq H$ es un conjugado de C en G .

Este resultado es un caso particular del lema (2.4) de 7, pero la demostración es distinta, no involucra al subgrupo de Carter, y además, por el hecho de ser la clase de Fitting definida localmente, se obtiene una mayor información sobre la estructura de los subgrupos F -maximales.

Antes de abordar la demostración de (2.1) precisamos el siguiente lema:

(2.2) Lema

Sea G un grupo π -resoluble y S un p -subgrupo de G .

i) Si K es F -subgrupo de G , entonces $K C_S(K/K_F(p))$ es también F -subgrupo de G .

ii) Dado $K \leq G$, para cualquier F -subgrupo H que contenga a K se verifica

$$C_S(H/H_F(p)) \leq C_S(K/K_F(p)).$$

Demostración. Sea $C = C_S(K/K_F(p))$. Se tiene la situación representada en el diagrama 1 donde:

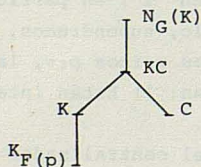


diagrama 1

a) $K_F(p)$ car $K \leq KC$, que implica $K_F(p) \leq KC$, es decir, KC normaliza a $K_F(p)$.

b) $[C, K] \leq K_F(p)$, de donde $\forall k \in K, \forall c \in C, k^{-1}c^{-1}kc \in K_F(p)$; o equivalentemente, el conjugado de c por k está en $K_F(p)C$, luego $\forall h \in KC$ se tiene $(K_F(p)C)^h = (K_F(p))^{h_c h} = K_F(p)C$, es decir, el subgrupo $K_F(p)C$ es normal en KC .

Como $K_{F(p)}^C \in F(p)U_p \subseteq F$ y K es un F -grupo, $KC = KK_{F(p)}^C$ es un F -grupo, con lo que queda demostrado i).

Ahora $K \trianglelefteq G$ y $K \trianglelefteq H \in F$, por lo que $[K, C_S(H/H_{F(p)})] \leq K \cap [H, C_S(H/H_{F(p)})] \leq K \cap H_{F(p)} = K_{F(p)}$ lo que nos dice que $C_S(H/H_{F(p)}) \leq C_S(K/K_{F(p)})$.

Pasamos ahora a demostrar (2.1).

Sea $\mathcal{C} = \{S^p = S_\pi, \prod_{q \neq p} S_q \mid p \in \pi\}$ el π -sistema de complementos de G asociado a S (Cf. 2). Formamos $C_o = \bigcap_{p \in \pi} ((S^p \cap N_G(K)) C_G(K/K_{F(p)}))$ y notemos en primer lugar que C_o es subgrupo de G , ya que: a) $K_{F(p)}^C$ car $K \trianglelefteq N_G(K)$ implica $K_{F(p)} \trianglelefteq N_G(K)$, b) $C_G(K/K_{F(p)}) \leq N_G(K)$ y c) $C_{N_G(K)}(K/K_{F(p)}) = N_G(K) \cap C_G(K/K_{F(p)}) = C_G(K/K_{F(p)})$. Por todo ello, $C_G(K/K_{F(p)}) \trianglelefteq N_G(K)$, luego $(S^p \cap N_G(K)) C_G(K/K_{F(p)})$ es un subgrupo de G para cada $p \in \pi$, y por lo tanto lo es la intersección de todos ellos.

Destacamos los distintos pasos de la demostración.

(A) $C = C_o$

Para cada $p \in \pi$, puesto que S reduce en $N_G(K)$ y $C_G(K/K_{F(p)}) \trianglelefteq N_G(K)$, S reduce en $C_G(K/K_{F(p)})$, es decir $\{S_q \cap C_G(K/K_{F(p)}) \mid q \in \pi\}$ es un π -sistema de Sylow de $C_G(K/K_{F(p)})$. Como $S_\pi \cap C_G(K/K_{F(p)}) \leq S_q \cap C_G(K/K_{F(p)}) \forall q \in \pi$, se tiene $C_G(K/K_{F(p)}) = \prod_{q \in \pi} (S_q \cap C_G(K/K_{F(p)})) = \prod_{q \in \pi} C_{S_q}(K/K_{F(p)})$.

En el caso de que el conjunto π conste de un solo primo p , $S^p = S_\pi$, y $S_p = G$ con lo cual $C_o = (S^p \cap N_G(K)) C_G(K/K_{F(p)}) = (S_\pi \cap N_G(K)) C_G(K/K_{F(p)}) = C_{S_p}(K/K_{F(p)}) (S_\pi \cap N_G(K)) = C$.

Por lo anterior, podemos suponer que existen al menos dos primos distintos en π . En este caso, para todo $p, q \in \pi$, $p \neq q$, $S_q \subseteq S^p$, por lo que $S^p \cap N_G(K)$ contiene a $S_q \cap C_G(K/K_{F(p)}) = C_{S_q}(K/K_{F(p)})$, y así $(S^p \cap N_G(K)) C_G(K/K_{F(p)}) =$

$(S^p \cap N_G(K)) (\prod_{q \in \pi} C_{S_q}(K/K_{F(p)})) = (S^p \cap N_G(K)) C_{S_p}(K/K_{F(p)})$, y por tanto

$C_o = \bigcap_{p \in \pi} ((S^p \cap N_G(K)) C_{S_p}(K/K_{F(p)}))$.

Aplicando ahora la identidad de Dedekind

$C_o = (\prod_{p \in \pi} C_{S_p}(K/K_{F(p)})) (\bigcap_{p \in \pi} (S^p \cap N_G(K))) = \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(K/K_{F(p)}) (S_\pi \cap N_G(K)) = C$.

(B) K es subgrupo normal de C .

Puesto que S reduce en $N_G(K)$, $S^p \cap N_G(K)$ es un p -complemento de $N_G(K)$, y siendo K un F -grupo, $K \in F(p)U_p U_p = F(p)U_p$, de donde $K/K_{F(p)} \in U_p$, luego todo p -complemento de K cubre a $K/K_{F(p)}$. En particular $(S^p \cap K) K_{F(p)} = K$.

Dado que $K \cap S^p \leq S^p \cap N_G(K)$ y $K_{F(p)} \leq C_G(K/K_{F(p)})$ resulta $K = (S^p \cap K) K_{F(p)} \leq (S^p \cap N_G(K)) C_G(K/K_{F(p)})$ cualquiera que sea el primo $p \in \pi$, luego $K \leq \bigcap_{p \in \pi} ((S^p \cap N_G(K)) C_G(K/K_{F(p)})) = C$, y como $C \leq N_G(K)$, se concluye que $K \trianglelefteq C$.

(C) C es un F -grupo y $K = C \cap M$.

Escribimos $A_p = C_S(K/K_{F(p)})$ y distinguiremos dos casos:

CASO I: G/M es un π' -grupo.

Veamos en primer lugar que KA_p/K es un π' -grupo para todo p en π .

En efecto, A_p es un $(p \cup \pi')$ -grupo contenido en $N_G(K)$. Sea $P \in \text{Sylow}_p(A_p)$; se tiene $P \in \text{Sylow}_p(C)$, $KP/K \in \text{Sylow}_p(KA_p/K)$ y $KP/K \in \text{Sylow}_p(C/K)$. Puesto que:

a) $(C/C \cap M) \leq (CM/M) \cong (G/M)$ es un π' -grupo, $(C \cap M)/K$ contiene todo π -subgrupo de Hall de G/K . En particular $(KP/K) \leq (C \cap M)/K \leq C/K$.

b) $P \leq A_p \leq C_G(K/K_F(p))$ implica, según el lema anterior, $KC_P(K/K_F(p)) = K(P \cap C_G(K/K_F(p))) = KP \in F$

se deduce $K \neq KP \leq C \cap M \leq M$ y por la F -maximalidad de K en M , $KP = K$.

Teniendo en cuenta que $\prod_{p \in \pi} (KA_p/K) (K(S_\pi, \cap N_G(K))/K) = (K(S_\pi, \cap N_G(K)) \prod_{p \in \pi} A_p)/K = C/K$, resulta que C/K es un π' -grupo, y como $K \in F$ y F es π -saturada, $C \in F$.

Siendo $C \cap M \neq C$, $C \cap M$ es un F -grupo conteniendo a K , subgrupo F -maximal de M , luego $K = C \cap M$.

CASO II: G/M es un π -grupo nilpotente.

a) Probaremos que para cada $p \in \pi$, KA_p/K es un p -grupo, lo que equivale a decir que $\text{Hall}_\pi(KA_p/K)$ solo contiene al grupo trivial, pues KA_p/K es siempre un $(p \cup \pi')$ -grupo.

En este caso, $C/C \cap M \cong CM/M \leq G/M$ es un π -grupo nilpotente. Por reducir el π -sistema de Sylow dado en $N_G(K)$, $S_\pi, \cap N_G(K) \in \text{Hall}_\pi(N_G(K))$ y dado que $S_\pi, \cap N_G(K) \leq C \leq N_G(K)$, resulta $S_\pi, \cap N_G(K) \in \text{Hall}_\pi(C)$. Por tanto se sigue que $S_\pi, \cap N_G(K) \leq C \cap M$. Puesto que $K(S_\pi, \cap N_G(K)) \leq N_G(K)$, K es subgrupo normal de $K(S_\pi, \cap N_G(K))$, y siendo la clase de Fitting F π -saturada, este último es un F -subgrupo de M que ha de coincidir con K , F -maximal en M , luego

$$S_\pi, \cap N_G(K) \leq K.$$

En el diagrama 2, C/K es un π -grupo, y siendo KA_p/K un $(p \cup \pi')$ -grupo se sigue que KA_p/K es un p -grupo; mas todavía, $KA_p/K \in \text{Sylow}_p(C/K)$. Consecuencia de lo anterior es que $C/K = \prod_{p \in \pi} (KA_p/K)$ (π -grupo).

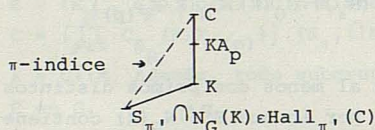


Diagrama 2

b) Demostraremos a continuación que $\forall p \in \pi$, KA_p es normal en C . Si $\pi = \{p\}$, $KA_p = C$ y el resultado es trivial. Sean $p, q \in \pi$, $p \neq q$; se tiene:

$[A_p M/M, A_q M/M] \leq [S_p M/M, S_q M/M] = 1$, ya que $S_p M/M, S_q M/M$ son respectivamente p y q subgrupos de Sylow del π -grupo nilpotente G/M . Se deduce que $[A_p, A_q] M/M = 1$, que equivale a

$$(1) \quad [A_p, A_q] \leq M$$

Por otra parte se tiene $[A_q, K] \leq K_F(q)$, de donde $[A_q, K, A_p] \leq [K_F(q), A_p] \leq [K, A_p] \leq K_F(p)$ y como $[K_F(q), A_p] \leq K_F(q)$ por ser este último normal en $N_G(K)$, que contiene a A_p , resulta $[A_q, K, A_p] \leq K_F(q) \cap K_F(p)$. Análogamente $[K, A_p, A_q] \leq K_F(q) \cap K_F(p)$, y aplicando el lema de los tres subgrupos se obtiene $[A_p, A_q, K] \leq K_F(p) \cap K_F(q)$, de donde $[A_p, A_q] \leq C_G(K/K_F(p) \cap K_F(q))$. Pero $A_p, A_q \leq S_p S_q$, luego

$$(2) \quad [A_p, A_q] \leq S_p S_q \cap C_G(K/K_F(p) \cap K_F(q)) \leq S_p S_q (K/K_F(p) \cap K_F(q))$$

Por (1) y (2) tenemos $[A_p, A_q] \leq M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$. Además $C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q)) = S_p S_q \cap C_G(K/K_F(p) \cap K_F(q)) = S_p S_q \cap C_{N_G(K)}(K/K_F(p) \cap K_F(q)) = (S_p S_q \cap N_G(K)) \cap C_{N_G(K)}(K/K_F(p) \cap K_F(q)) \leq S_p S_q \cap N_G(K)$ y como $S_p \cap (S_p S_q \cap N_G(K)) = S_p \cap N_G(K)$ es un $(p \cup \pi')$ -subgrupo

de Hall de $N_G(K)$, llegamos a que $S_p \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$ es un $(p \cup \pi')$ -subgrupo de Hall de $C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$.

Ahora bien, $M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q)) \leq C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$ y por tanto $S_p \cap (M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))) = M \cap C_{S_p}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$ es un $(p \cup \pi')$ -subgrupo de Hall de $M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$. Por consiguiente, podemos escoger un p -subgrupo de Sylow de $M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$ que esté contenido en $M \cap C_{S_p}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$ y al que designaremos por X_p . Como $[K, C_{S_p}(K/K_F(p) \cap K_F(q))] \leq K_F(p) \cap K_F(q) \leq K_F(p)$, se verifica $C_{S_p}(K/K_F(p) \cap K_F(q)) \leq S_p \cap C_G(K/K_F(p)) = C_{S_p}(K/K_F(p))$, con lo cual $X_p \leq C_{S_p}(K/K_F(p)) = A_p$, y por el lema (2.2) KX_p es un F -subgrupo de M que coincide con K por ser este último F -maximal en M . Por lo tanto $X_p \leq K$.

Análogamente K contiene un q -subgrupo de Sylow de $M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$.

Si X_π es un π' -subgrupo de Hall de $M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$, entonces $X_\pi \leq M \cap N_G(K)$, luego $K \not\leq KX_\pi \leq M$, de donde $KX_\pi \in F$ por π -saturación, y en consecuencia $X_\pi \leq K$ por ser K F -maximal en M .

Hemos demostrado que K contiene un p -subgrupo de Sylow, un q -subgrupo de Sylow y un π' -subgrupo de Hall del $(\{p, q\} \cup \pi')$ -grupo $M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q))$, que por tanto está contenido en K . En consecuencia podemos escribir $\forall p, q \in \pi, p \neq q, [A_p, A_q] \leq M \cap C_{S_p S_q}(K/K_F(p) \cap K_F(q)) \leq K$, de donde se deduce que $[KA_p/K, KA_q/K] \leq 1$ luego $KA_q/K \leq N_{C/K}(KA_p/K) \forall q \in \pi$ (trivialmente si $q=p$), de donde $C/K = \prod_{q \in \pi} (KA_q/K) \leq N_{C/K}(KA_p/K) \leq C/K$, con lo que $KA_p/K \leq C/K$, lo que equivale a $KA_p \leq C$.

Notemos que $\forall p \in \pi, KA_p/K$ es un p -subgrupo de Sylow de C/K , con lo que este grupo es nilpotente.

c) Sea P un p -subgrupo de Sylow de A_p . Como KA_p/K es un p -grupo, $KA_p/K = KP/K$, es decir $KA_p = KP$. Puesto que $P \leq C_{S_p}(K/K_F(p)) \leq C_G(K/K_F(p))$, resulta $KP = KC_P(K/K_F(p))$ y por el lema (2.2) $KA_p = KP \in F$; luego $C = \prod_{p \in \pi} (KA_p)$ es un F -grupo.

Finalmente K es F -maximal en M y $C \cap M$ es un F -subgrupo de M conteniendo a K , luego de hecho $K = C \cap M$.

(D) C es F -maximal en G y todo subgrupo F -maximal de G que contenga a K es conjugado de C .

Supongamos que H es un subgrupo F -maximal de G que contiene a K . Entonces $K \leq H \cap M \trianglelefteq H$, y por F -maximalidad de K en M tenemos $K = H \cap M \trianglelefteq H$.

Tomemos un π -sistema de Sylow de G , $T = \{T_p, T_\pi \mid p \in \pi\}$, que reduzca en $N_G(K)$ y en $N_{N_G(K)}(H)$, el cual reducirá también en H , pues $K \trianglelefteq H$ implica $H \trianglelefteq N_G(K) \cap N_{N_G(K)}(H) = N_{N_G(K)}(H)$. Demostraremos que H tiene la misma forma que C , con lo cual, en virtud de la conjugación de los π -sistemas de Sylow de G , se obtendrá la demostración de este apartado final.

Aplicando los apartados (A), (B) y (C) anteriores con G y M sustituidos por $N_G(K)$ y H en lugar de K , resulta $H \trianglelefteq \prod_{p \in \pi} C_{T_p} \cap N_{N_G(K)}(H/H_F(p)) (T_\pi, \cap N_{N_G(K)}(H))$

y este último grupo pertenece a la clase F. Por el caracter F-maximal de H,
 $H = \prod_{p \in \pi} C_{T_p} \cap N_G(K) (H/H_F(p)) (T_\pi, \cap N_G(K) (H)) = \prod_{p \in \pi} C_{T_p} \cap N_G(K) (H/H_F(p)) (T_\pi, \cap H).$

El π -sistema de Sylow T de G reduce en $N_G(K)$ y por tanto el subgrupo
 $\bar{C} = \prod_{p \in \pi} C_{T_p} (K/K_F(p)) (T_\pi, \cap N_G(K))$ verifica las mismas propiedades que el subgru-
 C anterior. Probaremos a continuación que $H = \bar{C}$.

Sea P_1 un p-subgrupo de Sylow de $C_{T_p} \cap N_G(K) (H/H_F(p))$, que será también
 p-subgrupo de Sylow de H, y P un p-subgrupo de Sylow de $T_p \cap N_G(K)$ conteniendo
 a P_1 . De $P_1 \leq P$ y $P_1 \leq C_{T_p} \cap N_G(K) (H/H_F(p))$ se sigue $P_1 \leq C_P (H/H_F(p))$. Pero
 $C_P (H/H_F(p))$ es un p-subgrupo de $C_{T_p} \cap N_G(K) (H/H_F(p))$ y contiene a P_1 , que es
 p-subgrupo de Sylow de $C_{T_p} \cap N_G(K) (H/H_F(p))$, luego $P_1 = C_P (H/H_F(p))$, y como por
 el lema (2.2) $C_P (H/H_F(p)) \leq C_P (K/K_F(p)) \leq C_T (K/K_F(p))$ resulta $P_1 \leq \bar{C}$, es
 decir, $\forall p \in \pi$, $\bar{C}$ contiene un p-subgrupo de Sylow de H.

Además $T_\pi, \cap H$ es un π' -subgrupo de Hall de H contenido en $T_\pi, \cap N_G(K)$,
 luego en $\bar{C}$. Por tanto, $H \cap \bar{C}$ tiene $(\pi' \cap \pi)$ -índice en H, o sea $H \leq \bar{C}$, y como $\bar{C}$
 es F-grupo, se concluye $H = \bar{C}$.

La conjugación de los π -sistemas de Sylow de G completa la demostración.
 En efecto: $S \cap N_G(K)$ y $T \cap N_G(K)$ son conjugados en $N_G(K)$, es decir, existe un
 $g \in N_G(K)$ tal que $\forall p \in \pi$, $(S_p \cap N_G(K))^g = (T_p \cap N_G(K))$ y $(S_\pi, \cap N_G(K))^g =$
 $(T_\pi, \cap N_G(K))$, por lo que

$$\begin{aligned} C^g &= \prod_{p \in \pi} (C_{S_p} (K/K_F(p)))^g (S_\pi, \cap N_G(K))^g = \prod_{p \in \pi} (S_p \cap C_G (K/K_F(p)))^g (S_\pi, \cap N_G(K))^g \\ &= \prod_{p \in \pi} (S_p \cap N_G(K) \cap C_G (K/K_F(p)))^g (S_\pi, \cap N_G(K))^g \\ &= \prod_{p \in \pi} ((S_p \cap N_G(K))^g \cap C_G (K/K_F(p))) (S_\pi, \cap N_G(K))^g \\ &= \prod_{p \in \pi} (T_p \cap N_G(K) \cap C_G (K/K_F(p))) (T_\pi, \cap N_G(K)) \\ &= \prod_{p \in \pi} C_{T_p} (K/K_F(p)) (T_\pi, \cap N_G(K)) = \bar{C}. \end{aligned}$$

3. EL SUBGRUPO B(S)

Sea $S = \{S_p, S_\pi, \mid p \in \pi\}$ un π -sistema de Sylow de un grupo G, y sea
 $\mathcal{C} = \{S^P \mid p \in \pi\}$ el π -sistema de complementos de G definido unívocamente por S.
 Asociado a tales sistemas definimos el subgrupo B(S) de G según

(3.1) Definición

$B(S) = \bigcap_{p \in \pi} (S^P C_G (G_F/G_F(p)))$ o equivalentemente $B(S) = \prod_{p \in \pi} C_{S_p} (G_F/G_F(p)) S_\pi$.
 (para la equivalencia, vease la demostración del apartado (A) de (2.1)).

Consecuencias:

- $G_F \trianglelefteq B(S)$. En efecto: siendo $G_F/G_F(p)$ un p' -grupo se tiene $G_F \leq S^P G_F(p)$,
 y puesto que $G_F(p) \leq C_G (G_F/G_F(p))$, resulta $G_F \leq S^P C_G (G_F/G_F(p))$, cualquiera que
 sea el primo $p \in \pi$, por lo que $G_F \leq B(S)$.
- $\forall p \in \pi$, $S_\pi, C_{S_p} (G_F/G_F(p))$ es un $(p \cup \pi')$ -subgrupo de Hall de B(S) que coincide
 con $S_p \cap B(S)$; trivialmente $S_\pi, \cap B(S) = S_\pi$.
- $\mathcal{C} \cap B(S)$ es un π -sistema de complementos de B(S). En efecto: sean $p, q \in \pi$, $p \neq q$.

Sabemos que $S_p = \bigcap_{r \neq p} S^r$, luego $S_p \cap B(S) = \bigcap_{r \neq p} (S^r \cap B(S))$. Se sigue por tanto que $\forall q \in \pi, q \neq p, S^q \cap B(S)$ contiene un $(p \cup \pi')$ -subgrupo de Hall de $B(S)$, luego $|B(S) : S^q \cap B(S)|$ es necesariamente una potencia de q . Finalmente $S^q \cap B(S)$ es un q' -grupo por serlo S^q . Se concluye que $S^q \cap B(S)$ es un q -complemento de $B(S)$ para todo $q \in \pi$. Notar que en el caso de constar π de un solo primo, tal afirmación es trivial, pues $\mathcal{Q}$ queda reducido a un π' -subgrupo de Hall de G contenido en $B(S)$.

d) El π -sistema de Sylow S reduce en $B(S)$. Basta tener en cuenta la consecuencia anterior y el teorema (2.4) de 2.

e) Teniendo en cuenta que cada dos π -sistemas de G son conjugados, si $g \in G$,

$$B(S)^g = \left(\bigcap_{p \in \pi} S^p C_G(G_F/G_{F(p)}) \right)^g = \bigcap_{p \in \pi} (S^p)^g C_G(G_F/G_{F(p)}) = B(S^g).$$

(3.2) Proposición

Si M es un subgrupo subnormal de G , entonces $M \cap B(S) = B(S \cap M)$.

Demostración. Sea $1 = M_0 \trianglelefteq M_1 \trianglelefteq \dots \trianglelefteq M_{n-1} \trianglelefteq M_n = G$ una serie de composición de G obtenida por refinamiento de una serie del tipo de $1 \trianglelefteq \dots$

$\dots \trianglelefteq M \trianglelefteq \dots \trianglelefteq G$, y sea $k, 0 \leq k \leq n$, tal que $M_k = M$. Por recurrencia sobre k , podemos suponer que M es un subgrupo normal de G . Puesto que

$$[C_{S_p}(G_F/G_{F(p)}), M_F] \leq M \cap [C_{S_p}(G_F/G_{F(p)}), G_F] \leq M \cap G_{F(p)} = M_{F(p)},$$

se deduce que $\forall p \in \pi, C_{S_p}(G_F/G_{F(p)}) \leq C_{S_p}(M_F/M_{F(p)})$, y así

$$M \cap B(S) = M \cap (S_\pi, \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(G_F/G_{F(p)})) \leq M \cap (S_\pi, \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(M_F/M_{F(p)})),$$

subgrupo este último que en lo sucesivo se designará por T .

Demostraremos a continuación que $M \cap B(S) = T$. Para ello notemos en primer lugar que $S_\pi \cap M$ es un π' -subgrupo de Hall de M contenido en $T \leq M$ y en $B(S) \cap M$, luego es π' -subgrupo de Hall de ambos, T y $B(S) \cap M$.

Sea P un p -subgrupo de Sylow de $C_{S_p}(M_F/M_{F(p)})$; de esta forma $P \cap M$ es un p -subgrupo de Sylow de T . Llamemos $A = G_F/G_{F(p)}$; A es un p' -grupo sobre el que opera el p -grupo $(P \cap M)G_F(p)/G_{F(p)}$, y, según el teorema de Schur-Zassenhaus, cualquier extensión de A por $(P \cap M)G_F(p)/G_{F(p)}$ es un producto semi-directo y se tiene (Cf. 6, pag. 350)

$$[G_F, P \cap M]G_F(p)/G_{F(p)} \cong [G_F/G_{F(p)}, (P \cap M)G_F(p)/G_{F(p)}] =$$

$$[G_F/G_{F(p)}, (P \cap M)G_F(p)/G_{F(p)}], \quad (P \cap M)G_F(p)/G_{F(p)} \cong$$

$$[G_F, P \cap M, P \cap M]G_F(p)/G_{F(p)}.$$

Teniendo en cuenta que $[G_F, P \cap M] \leq M \cap G_F = M_F$, y que $[M_F, P \cap M] \leq M_{F(p)}$, pues $P \cap M \leq C_{S_p}(M_F/M_{F(p)})$, resulta

$$[G_F, P \cap M, P \cap M]G_F(p)/G_{F(p)} \leq [M_F, P \cap M]G_F(p)/G_{F(p)} \leq M_{F(p)}G_F(p)/G_{F(p)} = 1$$

de donde $[G_F, P \cap M] \leq G_{F(p)}$, es decir $P \cap M \leq C_{S_p}(G_F/G_{F(p)})$.

Podemos tomar ahora $\bar{P} \in \text{Sylow}_p(C_S(G_F/G_{F(p)}))$ de forma que $P \cap M \leq \bar{P}$.

De este modo $\bar{P} \in \text{Sylow}_p(B(S))$ y como $B(S) \cap M \trianglelefteq B(S)$ tenemos

$\bar{P} \cap B(S) \cap M = \bar{P} \cap M \in \text{Sylow}_p(B(S) \cap M)$. Puesto que $\bar{P} \cap M$ contiene a $P \cap M \in \text{Sylow}_p(T)$ y $B(S) \cap M \leq T$ se concluye que $P \cap M \in \text{Sylow}_p(M \cap B(S))$, cualquiera que sea el primo $p \in \pi$, y por consideraciones de orden se llega a que $M \cap B(S) = T$.

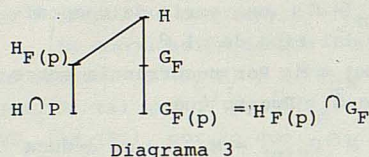
Por otra parte $B(S \cap M) = (M \cap S_\pi) \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(M/M_F(p)) \leq M \cap (S_\pi \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(M/M_F(p))) = T$, con lo cual $T = B(S \cap M) = M \cap B(S)$.

(3.3) Proposición

Sea G un grupo y H un F -subgrupo de G tal que $G_F \leq H$; si el π -sistema de Sylow S de G reduce en H , entonces H está contenido en $B(S)$.

Demostración. Puesto que S reduce en H , $H = (H \cap S_\pi) \prod_{p \in \pi} (H \cap S_p)$. Demostraremos que $\forall p \in \pi$, $H \cap S_p \leq S_\pi C_{S_p}(G_F/G_F(p))$, con lo que $H = (H \cap S_\pi) \prod_{p \in \pi} (H \cap S_p) \leq S_\pi \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(G_F/G_F(p)) = B(S)$.

Por un lado, tanto $H \cap S_p$ como $S_\pi C_{S_p}(G_F/G_F(p))$ son $(p \cup \pi')$ -grupos, y además un π' -subgrupo de Hall de H , $S_\pi \cap H$, está contenido en S_π , π' -subgrupo de Hall de G , y por tanto de $S_\pi C_{S_p}(G_F/G_F(p))$. Por otra parte, podemos escoger $P \in \text{Sylow}_p(S_p)$ de forma que $P \cap H$ sea un p -subgrupo de Sylow de $S_p \cap H$. Entonces $P \cap H$ es un p -subgrupo de Sylow de H . Se tiene la situación representada en el diagrama 3, donde $H \cap P \leq H_F(p)$ por ser $H/H_F(p)$ un p' -grupo, pues $H \in F$.

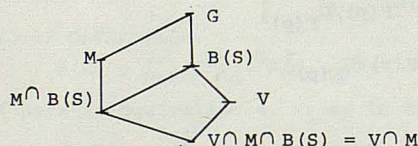


Siendo G_F y $H_F(p)$ subgrupos normales de H , $[H \cap P, G_F] \leq [H_F(p), G_F] \leq H_F(p) \cap G_F = G_F(p)$, lo cual prueba que $P \cap H$ centraliza a $G_F/G_F(p)$, es decir $P \cap H \leq C_{S_p}(G_F/G_F(p))$.

(3.4) Teorema.

Sea G un grupo, S un π -sistema de Sylow de G y V un subgrupo de G en el que reduce S ; en esta situación, V es F -inyector de G si y solo si V es F -inyector de $B(S)$.

Demostración. Si V es F -inyector de G , $V \in F$ y $G_F \leq V$; como S reduce en V , según (3.3) se tiene $V \leq B(S)$, y siendo F π -saturada V es F -inyector de $B(S)$ (Cf. 7). Recíprocamente, supongamos que V es F -inyector de $B(S)$. Utilizaremos el procedimiento de contraejemplo minimal. La tesis es trivialmente cierta si



$|G| = 1$. Sea G contraejemplo minimal; tomando un subgrupo normal maximal M de G , en el diagrama 4 $V \cap M$ es F -inyector de $M \cap B(S) = B(S \cap M)$. Siendo G contraejemplo minimal y $|M| < |G|$, la tesis es válida para M y $V \cap M$ es F -inyector de M .

Por ello bastará con demostrar que V es

F -maximal en G para concluir que V es F -inyector de G . Puesto que:

- i) $|G : V| = |G : B(S)| |B(S) : V|$ es un π -número, pues $B(S)$ contiene a S_π , π' -subgrupo de Hall de G , y V , F -inyector de $B(S)$ es de π -índice en $B(S)$
- ii) $V = N_G(V \cap M)$ ya que $V \cap M = V$
- iii) S reduce en $V \cap M$ por hacerlo en V que contiene a $V \cap M$ como subgrupo

normal.

iv) $V \cap M$ es pronormal en G (Cf. 7, lema (3.6))

se verifican las hipótesis de la proposición (5.3) de 3, y en consecuencia el π -sistema de Sylow S reduce en $N_G(V \cap M)$.

Siendo M normal maximal de G π -resoluble, G/M es un π' -grupo o un grupo p -elemental abeliano con $p \in \pi$ (4, pag. 35), y de acuerdo con (2.1)

$W = (S_\pi, \cap_{N_G(V \cap M)}) \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(M \cap V / (M \cap V)_{F(p)})$ es un subgrupo F -maximal de G que verifica $W \cong V \cap M$. Además, si P es un p -subgrupo de Sylow de V contenido en S_p , P también está contenido en $V_{F(p)}$, con lo cual $[P, V \cap M] \leq M \cap [P, V] \leq M \cap V_{F(p)} = (M \cap V) \cap V_{F(p)} = (M \cap V)_{F(p)}$, es decir $P \leq C_{S_p}(V \cap M / (V \cap M)_{F(p)})$ y así $V = (S_\pi, \cap V) \prod_{p \in \pi} (V \cap S_p) \leq (S_\pi, \cap_{N_G(V \cap M)}) \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(V \cap M / (V \cap M)_{F(p)}) = W$.

Claramente S reduce en W y como V es F -inyector de $B(S)$, $G_F \leq B(S)_F \leq V$ y $V \leq W$, luego podemos aplicar (3.3) teniendo $V \leq W \leq B(S)$, y siendo V F -maximal en $B(S)$, V coincide con W y es F -maximal en G .

4. APLICACIONES

La clase de los grupos π -cerrados, extensiones de un π -grupo resoluble por un π' -grupo, es de Fitting π -saturada y puede definirse localmente tomando como clase $F(p)$ la clase de los π -grupos cuando $p \in \pi$, y la de todos los grupos cuando $p \in \pi'$, verificandose claramente que $\bigvee_{p \in \pi} F(p) = F(p)U_p \subseteq F$, pues para $p \in \pi$, la clase $F(p)U_p$ es la de los π -grupos.

Sabemos que dado un grupo G , $G_F = O_{\pi\pi'}(G)$ y $\bigvee_{p \in \pi} G_F(p) = O_\pi(G)$. Siendo G π -resoluble es π' -separable y se tiene (ver 8) $C_G(G_F/G_F(p)) \leq G_F$. Con ello si $S = \{S_p, S_\pi, \mid p \in \pi\}$ es un π -sistema de Sylow de G , $B(S) = \prod_{p \in \pi} C_{S_p}(G_F/G_F(p)) S_\pi = G_F S_\pi$, pues $G_F \leq B(S)$.

Claramente $G_F S_\pi \in F$, con lo cual $B(S)$ es F -inyector de sí mismo y por tanto de G en virtud de (3.4).

Puesto que al recorrer S todos los π -sistemas de Sylow de G , S_π , recorrer todo el conjunto $\text{Hall}_\pi(G)$, se concluye que los F -inyectores de G son los subgrupos $G_F G_\pi$, donde $G_\pi \in \text{Hall}_\pi(G)$.

Estudiaremos ahora la clase de Fitting π -saturada $F = P_k$ formada por todos los grupos π -resolubles de π -longitud menor o igual que k . Para $k=0$, P_0 es la clase de los π' -grupos, y los inyectores son justamente los π' -subgrupos de Hall.

Sabemos (Cf. 1) que para $k>0$ la clase P_k puede definirse localmente según $F = \bigcap_p F(p)U_p U_{p'}$, donde para los primos $p \in \pi$, $F(p) = P_{k-1}U_\pi$, y en los restantes casos, $F(p)$ es la clase de todos los grupos. Notemos que para $p \in \pi$ se verifica $F(p) = F(p)U_p \subseteq F$.

Si $1 = P_0(G) \leq N_0(G) \leq P_1(G) \leq \dots$ es la π -serie ascendente de un grupo G , $G_F/G_F(p) = N_k(G)/P_k(G) = O_{\pi'}(G/P_k(G))$. Teniendo en cuenta que $P_k(G)/N_{k-1}(G) = O_\pi(G/N_{k-1}(G))$ resulta $G_F/N_{k-1}(G) = O_{\pi\pi'}(G/N_{k-1}(G))$ y

$G_F(p)/N_{k-1}(G) = O_\pi(G/N_{k-1}(G))$, con lo cual resulta (ver 8) $C_G(G_F(p)/G_F(p)) \leq G_F$, y razonando del mismo modo que en el ejemplo anterior se obtiene que $B(S) = G_F S_\pi$, es F-inyector de G, y así el conjunto de todos los F-inyectores de G es $N_k(G)G_\pi$, donde $G_\pi \in \text{Hall}_\pi(G)$.

Notar que siendo $N_k(G)/P_k(G)$ un π' -grupo, este resultado concuerda con el obtenido en 1.

BIBLIOGRAFIA

1. ALVAREZ DOTU, A.: Una definición local para clases de Fitting. Pendiente de publicación.
2. ALVAREZ DOTU-MARTINEZ VERDUCH: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 31, 5-8 (1976)
3. ALVAREZ DOTU- MARTINEZ VERDUCH: Rev. Univ. Santander, 1, 179 (1978)
4. CHUNIKHIN, S.A.: Subgroups of finite groups. Wolters Noordhoff, Groningen (1969)
5. D'ARCY, P.: J. Austral. Math. Soc. 20, 25 (1975)
6. HUPPERT, B.: Endliche Gruppen I, Springer-Verlag, Berlin (1967)
7. MARTINEZ VERDUCH, J.R.: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 29, 287 (1974)
8. TORRES IGLESIAS, M.: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 26, 429 (1971)

UNA CLASIFICACION PARA LOS ESPACIOS LOCALMENTE PSEUDOCONVEXOS SOBRE UN CUERPO VALORADO NO TRIVIAL

J. Bastero

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

In this paper we study the family of locally pseudoconvex spaces over a non trivial valued field. We define the "modulus of concavity", "type", "ultra-multiplier" and "multiplier" for these spaces, and determine the relations among the four concepts.

INTRODUCCION.

En este trabajo estudiamos la familia de los espacios localmente pseudoconvexos sobre un cuerpo valorado K , no trivial, que incluye, como caso particular, los espacios localmente convexos y los localmente acotados; en [8] se les llama espacios *cota superior* ("upper bound") y en [3] *semiconvexos* cuando K es el cuerpo real o complejo. Definiremos los conceptos de módulo de concavidad, tipo, ultramultiplicador y multiplicador ya conocidos para espacios localmente acotados (v. [1], [6], [8]) y estudiaremos sus relaciones.

En lo que sigue X será un espacio vectorial sobre un punto valorado K y $|\cdot|$ la valoración, no trivial, de K .

1. DEFINICION.- Un subconjunto $U \subseteq X$, no vacío, es *pseudoconvexo* si $U + U \subseteq cU$ para algún $c \in K$, $|c| \geq 1$. Un espacio vectorial topológico es localmente pseudoconvexo si el origen posee una base de entornos pseudoconvexos y equilibrados (no es ninguna restricción suponer la equilibración, pues el núcleo equilibrado de un conjunto pseudoconvexo es pseudoconvexo para el mismo escalar). Nótese que el escalar c que debe existir para cada entorno de la base, no tiene por qué ser el mismo.

Es fácil probar que todo espacio localmente acotado (espacio vectorial topológico -(e.v.t.)- en el que el origen posee un entorno acotado), o localmente K -convexo (e.v.t. sobre un cuerpo no arquimediano con una base de entornos del origen que cumplen $aU + bU \subseteq U$, $\forall a, b \in K$, $\max\{|a|, |b|\} \leq 1$, $\forall U$, entorno de la base) o localmente convexo (e.v.t. en el que existe una base de entornos

del origen $\{U_i\}$, con $\sum_{i=1}^n a_i U_i \subseteq U_i$, $\forall i$, $\forall a_1, \dots, a_n$ e K con

$\sum_{i=1}^n |a_i| \leq 1$, $\forall n$ natural), son localmente pseudoconvexos. (Quizá extraña la definición de espacio localmente convexo; sin embargo, cuando K es un cuerpo valorado denso, en particular $\mathbb{R}$ o $\mathbb{C}$, coincide con la habitual. Puede verse en [1] que esta definición proporciona resultados aceptables, cuando K es un cuerpo valorado p -discreto).

Vamos a dar ahora un lema que será de gran utilidad en lo que sigue.

2. LEMA.- Sea X un espacio vectorial sobre K .

(2.1) Si $||| \cdot |||$ es una p -seminorma no nula definida sobre X , $p > 0$, el conjunto $U = \{x \in X; |||x||| < 1\}$ cumple, $U + U \subseteq cU$ si $|c| \geq 2^{1/p}$, $c \in K$.

Además $||| \cdot |||_1 = ||| \cdot |||^{1/p}$ es una cuasiseminorma sobre X , tal que:

$$|||x+y|||_1 \leq 2^{1/p} \max\{|||x|||_1, |||y|||_1\}, \text{ y}$$

$$|||x+y|||_1 \leq \begin{cases} |||x|||_1 + |||y|||_1 & \text{si } p \geq 1 \\ 2^{1/p-1} [|||x|||_1 + |||y|||_1] & \text{si } p < 1 \end{cases}$$

para todo $x, y \in X$.

(2.2) Si $||| \cdot |||_1$ es una cuasiseminorma en X con $|||x+y|||_1 \leq \alpha \max\{|||x|||_1, |||y|||_1\}$ ($x, y \in X$) y $\alpha \geq 1$, el conjunto $U = \{x \in X; |||x|||_1 < 1\}$ verifica $U+U \subseteq cU$ si $|c| \geq \alpha$, $c \in K$. Además, si $|||x+y|||_1 \leq \beta [|||x|||_1 + |||y|||_1]$ $\beta \geq 1$, $x, y \in X$, para cada $p > 0$ con $2^{1/p-1} > \beta$, existe una p -seminorma $||| \cdot |||$ sobre X tal que

$$m |||x|||_1^p \leq |||x||| \leq M |||x|||_1^p$$

con $m, M > 0$ constantes, para todo $x \in X$.

(2.3) Sea $U \subseteq X$, absorbente y equilibrado, tal que $U + U \subseteq cU$ con $c \in K$, $|c| > 1$, entonces existe una p -seminorma $||| \cdot |||$ sobre X ($p = \frac{\log 2}{\log |c|}$), tal que

$$\{x \in X; |||x||| < 1\} \subseteq cU \subseteq c\{x \in X; |||x||| \leq 1\}$$

(2.4) Sea $U \subseteq X$, absorbente y equilibrado tal que $U + U \subseteq U$, entonces existe una seminorma no arquimediana $|| \cdot ||$ sobre X tal que

$$\{x \in X; ||x|| < 1\} \subseteq U \subseteq \{x \in X; ||x|| \leq 1\}$$

DEMOSTRACION. (2.1) Evidente.

(2.2) La primera parte es evidente; la segunda es análoga a la demostración del Teorema 2 de [8].

(2.3) Este resultado está contenido implícitamente en [1] ; pero como allí no aparece la demostración, daremos los pasos fundamentales. Supongamos $U \neq X$ (si no, caso trivial).

i) El conjunto $C(U) = \{ \sum_{i=1}^m a_i x_i ; x_i \in U , \sum_{i=1}^n |a_i|^p \leq 1 , n \in \mathbb{N} \} \subseteq cU$

ii) La función $|||x||| = \inf \{ \sum_{i=1}^n |b_i|^p ; x \in \sum_{i=1}^n b_i C(U), b_i \in K, n \in \mathbb{N} \}$

es la p -seminorma buscada.

Notemos que la desigualdad triangular se cumple ya que, si $p \leq 1$ $(s+t)^p \leq s^p + t^p \quad \forall s, t \geq 0$, y si $p > 1$, debido a ser U absorbente y $U \neq X$, $||\cdot||^p$ debe ser un valor absoluto.

(2.4) Por ser U equilibrado, es K -convexo y puede aplicarse el Teorema 1 (pág. 30) de [5] . #

Basándonos en este lema daremos la siguiente caracterización de los espacios localmente pseudoconvexos.

3. PROPOSICION.- Sea X un e.v.t. sobre K no trivial; son equivalentes

(3.1) X es localmente pseudoconvexo.

(3.2) La topología de X está engendrada por una familia de cuasiseminormas.

(3.3) Existe una familia de p_i -seminormas ($i \in I$), $p_i > 0$, que engendra la topología de X .

(3.4) La topología de X es el supremo, en el retículo de las topologías de X , de una familia de topologías localmente acotadas (esto justifica el nombre de "espacios cota superior").

(3.5) X es topológicamente isomorfo a un subespacio de un producto de espacios localmente acotados.

DEMOSTRACION. (3.1) $\Leftrightarrow$ (3.2) $\Leftrightarrow$ (3.3) por el lema anterior.

(3.3) $\Leftrightarrow$ (3.4), porque la topología supremo de una familia de topologías localmente acotadas $\{\tilde{\epsilon}_i\}_{i \in I}$ es la engendrada por la familia de p_i -seminormas $\{||\cdot||_i\}_{i \in I}$, siendo $||\cdot||_i$ la p_i -seminorma que engendra $\tilde{\epsilon}_i$.

(3.4) $\Rightarrow$ (3.5), llamado $\{\tilde{\epsilon}_i\}_{i \in I}$ la familia de topologías localmente acotadas cuyo supremo es la topología de X , puede probarse que X está incluido isomorfo y topológicamente en $\prod_{i \in I} X$, considerado en cada X la topología $\tilde{\epsilon}_i$ y en $\prod_{i \in I} X$ el producto.

(3.5) $\Rightarrow$ (3.1) pues el producto de espacios localmente acotados es localmente pseudoconvexo y sus subespacios serán, pues, localmente pseudoconvexos. #

4. EJEMPLOS. (4.1) Los espacios localmente acotados, localmente K-convexos y localmente convexos, ya citados anteriormente.
- (4.2) Sea I una familia de índices y $\{X_i\}_{i \in I}$ una familia de espacios localmente acotados no triviales sobre K ; el producto $X = \prod_{i \in I} X_i$, con la topología producto es localmente pseudoconvexo. Si I es infinito, y ninguno de los X_i es localmente K-convexo ni localmente convexo, entonces X no es localmente acotado, ni localmente K-convexo, ni localmente convexo (téngase en cuenta que la imagen por una aplicación lineal de un conjunto K-convexo o convexo es K-convexo o convexo respectivamente).
- (4.3) Caso particular del anterior, $X = \prod_{p>0} l^p(I)$ con la topología producto.

Una clase particular de espacios localmente pseudoconvexos son los espacios p -convexos ($p > 0$).

5. DEFINICION.- Sea X un e.v.t. sobre K ; diremos que X es localmente p -convexo, $p > 0$, si el origen posee una base de entornos p -convexos, donde se entiende por conjunto p -convexo, todo $U \subseteq X$, no vacío, tal que, $\sum_{i=1}^n a_i U \subseteq U$, si $\sum_{i=1}^n |a_i|^p \leq 1$, $a_i \in K$ y $n \in \mathbb{N}$.

Tengamos en cuenta lo siguiente:

- (5.1) Si X es p -convexo, es también p' -convexo para $0 < p' \leq p$.
- (5.2) Esta definición coincide con la habitual para espacios p -convexos reales o complejos.
- (5.3) Si la topología de X no es indiscreta y U es un entorno del origen p -convexo con $p > 1$, necesariamente $\delta_{p_1} |\cdot|$ es un valor absoluto no arquimediano ó existe $p_1 > 0$ tal que $|\cdot|^{p_1} = |\cdot|_1$, siendo $|\cdot|_1$ el valor absoluto ordinario de $\mathbb{R}$, $\mathbb{C}$ ó $\mathbb{H}$ (cuaternios) y $p_1 > p$ (la demostración de este hecho puede deducirse de [1]).
- (5.4) Los espacios localmente K-convexos ó localmente convexos son espacios p -convexos para todo $p > 0$ ó $p \leq 1$, respectivamente.
- (5.5) Los espacios localmente acotados son p -convexos para los p menores que su tipo (v. [1], [8]) y no lo son, para los p estrictamente mayores que el mismo.

(5.6) Todo espacio p -convexo es localmente pseudoconvexo, pues, si U es un entorno p -convexo del origen, $U + U \subseteq cU$ si $|c| \geq 2^{1/p}$.

(5.7) El espacio $\prod_{p>0} l^p(I)$ no es p -convexo para ningún $p > 0$, pues las aplicaciones lineales transforman conjuntos p -convexos en p -convexos.

(5.8) La topología de un espacio p -convexo viene engendrada por una familia de p -seminormas, como se deduce aplicando (5.3) y adaptando el razonamiento de la demostración de (2.3). Recíprocamente una familia de p -seminormas engendra una topología p -convexa.

Los espacios localmente p -convexos se pueden utilizar para clasificar a los espacios localmente pseudoconvexos; para ello vamos a definir el módulo

de concavidad, tipo, ultramultiplicador y multiplicador de los mismos.

6. DEFINICION.- Sea X un espacio localmente pseudoconvexo sobre K , llamaremos

(6.1) *Módulo de concavidad de X* , $\text{mód}(X)$, al ínfimo de los reales $m \in |K|$ (valoración de K) para los que existe una base de entornos del origen $\{U_i\}_{i \in I}$ tales que, $U_i + U_i \subseteq cU_i$, $\forall c \in K$ con, $|c| \geq m$ y $\forall i \in I$. Necesariamente $1 \leq \text{mód}(X) \leq \infty$, si X es no indiscreto.

(6.2) *Tipo de X* , $p_0(X)$, al supremo de los $p > 0$ para los que existe una familia de p_i seminormas, $(p_i > p)$, que engendre la topología de X . Es fácil ver que $0 \leq p_0(X) \leq \infty$.

(6.3) *Ultramultiplicador de X* , $m_1(X)$ (ó multiplicador $m_2(X)$), al ínfimo de los reales $r > 0$ para los que se puede encontrar una familia de cuasiseminormas con ultramultiplicador (o multiplicador) menor que r , que origine la topología de X , (ver definición de ultramultiplicador y multiplicador de una cuasiseminorma en [1]). Es claro que, si X no es indiscreto, $1 \leq m_1(X)$, $1 \leq m_2(X)$ y que $\frac{1}{2} m_1(X) \leq m_2(X) \leq m_1(X)$.

7. EJEMPLOS.- (7.1) Cuando K es $\mathbb{R}$ ó $\mathbb{C}$ y $|\cdot|$ el valor absoluto ordinario, se tienen las siguientes desigualdades, si la topología de X no es indiscreta:

$$2 \leq \text{mód}(X), \quad 0 \leq p_0(X) \leq 1, \quad 2 \leq m_1(X), \quad 1 \leq m_2(X)$$

(7.2) Si X es localmente K -convexo, no trivial, $\text{mód}(X) = m_1(X) = m_2(X) = 1$, $p_0(X) = \infty$.

(7.3) Cuando X es un espacio localmente p -convexo, entonces se tiene

$$\text{mód}(X) \leq \begin{cases} 2^{1/p} & \text{si la valoración de } K \text{ es densa.} \\ p^n & (p^{n-1} < 2^{1/p} \leq p^n) \text{ si es } p\text{-discreta,} \end{cases}$$

$$p_0(X) \geq p, \quad m_1(X) \leq 2^{1/p},$$

$$m_2(X) = \begin{cases} 1 & \text{si } p \geq 1 \\ 2^{(1/p)-1} & \text{si } p < 1 \end{cases}$$

Para espacios localmente convexos, basta hacer $p = 1$. La comprobación de estos resultados se deduce de 5 y del lema 2.

(7.4) Sea $X = \prod_{p>0} l^p(I)$ con la topología producto y supongamos que K es un cuerpo valorado no arquimediano. Es fácil ver que $\text{mód}(X) = m_1(X) = m_2(X) = \infty$, $p_0(X) = 0$.

8. PROPOSICION.- Sea X un espacio localmente pseudoconvexo sobre K , entonces $p_0(X) = \sup \{p > 0; X \text{ es localmente } p\text{-convexo}\}$.

(Vemos con esta proposición cómo, efectivamente, los espacios localmente p -convexos sirven para clasificar a los espacios localmente pseudoconvexos).

DEMOSTRACION. Si X es p -convexo, aplicando (5.8) se llega a que $p_0(X) \geq p$. Supongamos, ahora, que $p < p_0(X)$ y probemos que X es p -convexo; por definición de $p_0(X)$, existe una familia $\{|||.|||_i, i \in I\}$, con $|||.|||_i$ una p_i -seminorma y $p_i > p$ para todo $i \in I$, que engendra la topología de X . Es fácil ver que $(|||.|||_i)^{p/p_i}$ es una p -seminorma equivalente a $|||.|||_i$, y por tanto, X será p -convexo por (5.8). #

Si K es un cuerpo valorado no arquimediano, el tipo del espacio $\prod_{p > p'} 1^p$, ($p' > 0$), con la topología producto es p' , pues es p -convexo sólo si $p \leq p'$, como es fácil probar.

Los conceptos definidos en 6 para espacios localmente pseudoconvexos ya eran conocidos para espacios localmente acotados (v. [1], [8]); a continuación probaremos que la definición que hemos dado coincide con la que ya se tenía para estos espacios.

9. PROPOSICION.- Sea X un espacio localmente acotado sobre K ; su módulo de concavidad, tipo, ultramultiplicador y multiplicador coinciden, tanto si se le considera como espacio localmente acotado, como localmente pseudoconvexo.

(La definición de estos conceptos en espacios localmente acotados puede verse en [1]).

DEMOSTRACION. En [8] se prueba la equivalencia para el tipo en el caso de espacios reales y complejos; como la demostración es análoga, para espacios sobre cuerpos valorados la remitimos allí. Vamos a probarlo para el módulo de concavidad y para el ultramultiplicador (análogamente se realiza para el multiplicador).

i) Sea $\lambda = \text{mod}(X)$, como espacio localmente acotado y $\lambda' = \text{mod}(X)$ como espacio localmente pseudoconvexo. Dado $\epsilon > 0$, por definición de λ , existe un entorno equilibrado y acotado del origen, U , y un escalar c , con $\lambda \leq |c| < \lambda + \epsilon$ tales que $U + U \subseteq cU$. Si $(a_n)_{n \in \mathbb{N}}$ es una sucesión de escalares no nulos que tiende a 0, llamando $U_n = a_n U$, $\{U_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ es base de entornos equilibrados del origen en X . Además $U_n + U_n \subseteq d_n U$, $\forall n \in \mathbb{N}$, siendo $d_n = a_n c a_n^{-1}$, y, como $|d_n| = |c| < \lambda + \epsilon$, se tendrá que $\lambda' \leq |c| < \lambda + \epsilon$. De aquí se llega a que $\lambda' \leq \lambda$ por ser lo anterior válido cualquiera que sea $\epsilon > 0$.

Recíprocamente, dado $\epsilon > 0$, por definición de λ' , existe una base de entornos del origen $\{U_i\}_{i \in I}$, que cumplen $U_i + U_i \subseteq cU_i$ si $|c| \geq m$ e $|c|$

$\forall i \in I$, siendo $\lambda' \leq m < \lambda' + \epsilon$. Como el espacio es localmente acotado, alguno de los U_i es un entorno acotado y, por tanto, $\lambda \leq m < \lambda' + \epsilon$, con lo que se concluye (al variar $\epsilon > 0$) que $\lambda \leq \lambda'$.

ii) Llamemos m_1 y m'_1 a los ultramultiplicadores en sentido de espacios localmente acotado y localmente pseudoconvexo, respectivamente. Es claro que $m'_1 \leq m_1$. Veamos la desigualdad contraria. Dado $\epsilon > 0$, por definición de m'_1 , existe una familia de cuasiseminormas $\{|||\cdot|||_i\}_{i \in I}$, que engendran la topología de X , cumpliendo

$$|||x+y|||_i \leq r \max\{|||x|||_i, |||y|||_i\} \quad \forall x, y \in X, i \in I$$

siendo $m'_1 < r < m'_1 + \epsilon$. Como X es localmente acotado, sea $|||\cdot|||$ una cuasiseminorma que origine la topología de X ; para el conjunto $U = \{x \in X; |||x||| < 1\}$, que es un entorno acotado del origen, se pueden encontrar un $\delta > 0$ e $i_1, \dots, i_n \in I$ tales que

$$\{x \in X; \max_{1 \leq j \leq n} |||x|||_{i_j} < \delta\} \subseteq U.$$

La aplicación $|||\cdot||| = \max_{1 \leq j \leq n} |||\cdot|||_{i_j}$ es una cuasiseminorma que engendra la topología de X con ultramultiplicador menor o igual que r . Por tanto, $m_1 \leq r < m'_1 + \epsilon$ y, esto para todo $\epsilon > 0$, luego $m_1 \leq m'_1$. #

En la parte última de este trabajo daremos las relaciones que existen entre $\text{mod}(x)$, $p_0(X)$, $m_1(X)$, $m_2(X)$ para un espacio localmente pseudoconvexo que son análogos a los que aparecen en [1] para espacios localmente acotados.

10. PROPOSICION.- Sea X un espacio localmente pseudoconvexo no indiscreto sobre K :

(10.1) Si $p_0(X) > 1$, $m_2(X) = 1$ y si $p_0(X) \leq 1$, $m_2(X) = \frac{1}{p_0(X)-1}$.

(10.2) Cuando la valoración de K es densa, $m_2(X) = \frac{1}{2} \max\{m_1(X), 2\}$.

(10.3) Cuando la valoración de K es p -discreta, si $[\log_p m_1(X)] < [\log_p 2]$ entonces $m_2(X) = 1$, y, si $[\log_p m_1(X)] \geq [\log_p 2]$, se tiene $\frac{1}{2} m_1(X) \leq m_2(X) \leq \min\{1, \frac{p}{2}\} m_1(X)$.

(Notación: $p = \inf\{|a|; a \in K, |a| > 1\}$, $[.]$ = función parte entera).

DEMOSTRACION. (10.1) Si $p_0(X) = 0$, aplicando (2.2), necesariamente $m_2(X) = \infty$. Sea, pues, $p_0(X) > 0$; dado $0 < p < p_0(X)$, por definición de tipo, existe una familia de p -seminormas que engendran la topología de X ; por tanto, según (2.1) existe una familia de cuasiseminormas con multiplica-

dores menores o iguales que 1 ó $2^{1/p-1}$, si $p \geq 1$ ó $p < 1$ respectivamente, que origina la topología de X . Teniendo en cuenta que $m_2(X) \geq 1$ y pasando al supremo para $p < p_0(X)$ se llega al resultado.

(10.2) Si $m_1(X) = \infty$, claramente $m_2(X) = \infty$. Supongamos que $1 \leq m_1(X) < \infty$; dado $r > m_1(X)$, por ser la valoración de K densa, existe una familia de cuasiseminormas $\{\|\cdot\|_i\}_{i \in I}$ que engendran la topología de X , cumpliendo $\|x+y\|_i \leq |c| \max\{\|x\|_i, \|y\|_i\}$, $\forall x, y \in X$, $\forall i \in I$, siendo $c \in K$ con $m_1(X) < |c| < r$. Llamando $U_i = \{x \in X; \|x\|_i \leq 1\}$ se tiene $U_i + U_i \subseteq cU_i$, $\forall i \in I$. Como $|c| > 1$, aplicando sucesivamente (2.3) y (2.1) existe una familia de cuasiseminormas con multiplicadores menores o iguales que 1 ó $2^{1/p-1}$ si $p \geq 1$ ó $p < 1$ respectivamente, siendo $p = \frac{\log 2}{\log |c|}$, que define la topología de X . Tomando ínfimos en $r > m_1(X)$ y teniendo en cuenta que $\frac{1}{2} m_1(X) \leq m_2(X)$ y que $1 \leq m_2(X)$ se obtiene (10.2).

(10.3) Si $[\log_p m_1(X)] < [\log_p 2]$, existe $c \in K$ con $m_1(X) < |c| \leq 2$; repitiendo el razonamiento del apartado anterior se encuentra una familia de cuasiseminormas que engendra la topología de X con multiplicadores menores o iguales que 1 , lo que implica que $m_2(X) = 1$.

Cuando $[\log_p m_1(X)] \geq [\log_p 2]$, existe $c \in K$ tal que $m_1(X) < |c| \leq \rho m_1(X)$ y $|c| > 2$ (si $m_1(X) = \infty$, se tiene $m_2(X) = \infty$). Razonando como en (10.2) se llega a que $m_2(X) \leq \frac{|c|}{2}$ lo que unido al hecho de ser $m_2(X) \leq m_1(X)$, acaba de probar (10.3). #

11. PROPOSICION.- Sea X un espacio localmente pseudoconvexo no trivial sobre K ; entonces:

(11.1) Si la valoración de K es densa, $m_2(X) = 2^{1/p_0(X)} = \text{mod}(X)$.

(11.2) Si es ρ -discreta, $m_1(X) \leq 2^{1/p_0(X)} \leq \text{mod}(X) \leq \rho m_1(X)$.

(Entendemos que cuando $p_0(X) = \infty$, $2^{1/p_0(X)} = 1$ y cuando $p_0(X) = 0$ $2^{1/p_0(X)} = \infty$).

DEMOSTRACION. Por aplicación directa del lema 2 es fácil ver que

$m_1(X) = \infty \Leftrightarrow p_0(X) = 0 \Leftrightarrow \text{mod}(X) = \infty$, cualquiera que sea la valoración de K . Supongamos que $m_1(X) < \infty$, $p_0(X) > 0$ y $\text{mod}(X) < \infty$. Haremos la demostración en cuatro apartados:

i) $m_1(X) \leq 2^{1/p_0(X)}$; ii) $2^{1/p_0(X)} \leq \text{mod}(X)$; iii) $\text{mod}(X) \leq m_1(X)$ si la valoración de K es densa y iv) $\text{mod}(X) \leq \rho m_1(X)$, si es ρ -discreta.

i) Sea $p < p_0(X)$; por definición del tipo, existe una familia de p -seminormas en X que engendra su topología. Aplicando (2.1) se encuentra una familia de cuasiseminormas, equivalentes a la anterior, con ultramultiplicadores menores o iguales que $2^{1/p}$; entonces, $m_1(X) \leq 2^{1/p}$ y, tomando supremo en $p < p_0(X)$, se llega a $m_1(X) \leq 2^{1/p_0(X)}$.

ii) Dado $\epsilon > 0$, por definición de $\text{mod}(X)$, existe $c \in K$ tal que $\text{mod}(X) \leq |c| < \text{mod}(X) + \epsilon$ y una base de entornos del origen $\{U_i\}_{i \in I}$ cumpliendo $U_i + U_i \subseteq cU_i \quad \forall i \in I$. Como consecuencia de (2.3) se puede encontrar una familia de p -seminormas ($2^{1/p} = |c|$) que originan la topología de X , y, por tanto, $p_0(X) \geq p$. En consecuencia $2^{1/p_0(X)} \leq |c| < \text{mod}(X) + \epsilon$, para todo $\epsilon > 0$, y de aquí $2^{1/p_0(X)} \leq \text{mod}(X)$.

iii) Fijado $\epsilon > 0$, existe una familia de cuasiseminormas que engendra la topología de X con ultramultiplicadores menores o iguales que r , siendo $m_1(X) < r < m_1(X) + \epsilon$. De (2.2) se deduce que existe una familia de entornos del origen $\{U_i\}_{i \in I}$ que cumplen $U_i + U_i \subseteq cU_i$ siempre que $c \in K$ y $|c| \geq r$; por tanto, $\text{mod}(X) \leq \inf \{|c|; c \in K, |c| \geq r\} = r < m_1(X) + \epsilon$, y esto $\forall \epsilon > 0$, luego $\text{mod}(X) \leq m_1(X)$.

iv) Cuando la valoración de K es p -discreta es fácil ver que existe $c \in K$ tal que $m_1(X) < |c| \leq p \cdot m_1(X)$; repitiendo el procedimiento anterior se llega a que $\text{mod}(X) \leq |c| \leq p \cdot m_1(X)$. #

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- J. BASTERO: "Convexidad y acotación en espacios vectoriales topológicos sobre cuerpos cuasivalorados". Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza, 31 (1976), nº 3-4, 129-135.
- 2.- B. CUARTERO: "Teoría de la aproximación en espacios vectoriales sobre cuerpos valorados" (Tesis Doctoral). Zaragoza.
- 3.- S.O. IYAHEN: "Semiconvex spaces", Glasgow Math. J. 9 (1968), 111-118.
- 4.- V.L. KLEE: "Shrinkable neighbourhoods in Hausdorff linear spaces". Math. Ann. 141 (1960) 281-285.
- 5.- A.F. MONNA: "Analyse non-archimédienne" Springer, 1970.
- 6.- S. ROLEWICZ: "Metric linear spaces". Polish. Scientific. Pub. Warsaw, 1972.
- 7.- H.H. SCHAEFER: "Topological vector spaces", Springer, 1970.
- 8.- S. SIMONS: "Boundedness in linear topological spaces" Trans. Amer. Math. Soc., 113, (1964), 169-180.

MONOTONE BASIC SEQUENCES OF RANDOM ELEMENTS IN p -UNIFORMLY SMOOTH BANACH SPACES

J. Abaurrea, A. Novales y M. San Miguel

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

Convergence results for monotone basic sequences of random elements of $L_p(\Omega, \mathcal{F}, P; E)$, $1 < p \leq 2$, when E is a p -uniformly smooth Banach space are obtained.

1.- Let E be a separable real Banach space. A sequence of elements of E --- (x_n) which is a basis of the closed linear subspace $[x_1, x_2, \dots, x_n, \dots]$ which they generate, is known as a monotone basic sequence of E if they fulfill

$$\left\| \sum_{i=1}^n \alpha_i x_i \right\| \leq \left\| \sum_{i=1}^{n+m} \alpha_i x_i \right\|, \quad \forall \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n+m} \in \mathbb{R}$$

We shall deal with sequences (x_n) of E such that :

$$\left\| \sum_{i=1}^n x_i \right\| \leq \left\| \sum_{i=1}^n x_i - x_{n-1} \right\|$$

which we shall call sequences of type I.

The sequences (x_n) of E with $\sum_{i=1}^n x_i$ orthogonal to x_m for all $m > n$, according to James definition (i.e. $x \perp y$ iff $\|x\| < \|x+ky\|$ for all the scalars k) will be called type II sequences.

It can be seen that type II sequences are type I sequences too, and that -- the monotone basic sequences belong to type II.

It should be taken into account that a Banach space is p -uniformly smooth --- ($1 < p \leq 2$) iff there is $k > 0$ such that :

$$\|x+y\|^p + \|x-y\|^p \leq 2 \|x\|^p + k \|y\|^p, \quad \forall x, y \in E$$

(see Woyczynski [5], p. 247).

PROPOSITION 1

If E is p -uniformly smooth ($1 < p \leq 2$), then :

$$\left\| \sum_{i=1}^n x_i \right\|^p \leq \|x_1\|^p + k \sum_{i=2}^n \|x_i\|^p$$

for each n and all the type I sequences considered .

PROOF

For an n , let $x = \sum_{i=1}^{n-1} x_i$ and $y = x_n$; then :

$$\left\| \sum_{i=1}^n x_i \right\|^p + \left\| \sum_{i=1}^{n-1} x_i - x_n \right\|^p \leq 2 \left\| \sum_{i=1}^{n-1} x_i \right\|^p + k \|x_n\|^p$$

therefore :

$$\left\| \sum_{i=1}^n x_i \right\|^p \leq \left\| \sum_{i=1}^n x_i \right\|^p + \left\| \sum_{i=1}^{n-1} x_i - x_n \right\|^p - \left\| \sum_{i=1}^{n-1} x_i \right\|^p \leq \left\| \sum_{i=1}^{n-1} x_i \right\|^p + k \|x_n\|^p .$$

Finally, the required result is obtained by repeating the procedure . #

OBSERVATION 1

It should be remembered that in the previous hypothesis about E , given a monotone basic sequence, we have :

$$\left\| \sum_{i=n+1}^{n+m} x_i \right\|^p \leq \|x_{n+1}\|^p + k \sum_{i=n+2}^{n+m} \|x_i\|^p$$

for each n, m .

In order to characterize the p -uniformly smooth Banach spaces, we shall -- consider the following type of sequences of random elements studied by Woyczynski :

DEFINITION

Let $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ be a probability space . A sequence of F -valued random elements, (Y_n) , adapted to an increasing sequence of sub σ -fields $(\mathcal{F}_n)$ of $\mathcal{F}$ is called a norm - supermartingale if

$$\|Y_n\| \leq \|2Y_n - E(Y_{n+1} | \mathcal{F}_n)\| \quad [a.s.]$$

is true for each $n \in \mathbb{N}$.

OBSERVATION 2

It can be seen that a sequence of norm supermartingale differences of random elements of $L^p(E)$, is a sequence of type I in $L^p(E)$, given that, calling the differences $Y_n - Y_{n-1} = X_n$, we have :

$$\|Y_n\|^p \leq \|E[Y_n - X_{n+1} | \mathcal{F}_n]\|^p \leq E[\|Y_n - X_{n+1}\|^p | \mathcal{F}_n]$$

and by integration :

$$E||Y_n||^p \leq E||Y_n - X_{n+1}||^p$$

hence

$$||\sum_{i=1}^n X_i||_p = ||Y_n||_p \leq ||Y_n - X_{n+1}||_p \quad \#$$

In [5] it is shown that :

PROPOSITION 2

A Banach space E is p -uniformly smooth iff for each norm-supermartingale - in $L^p(E)$ we have

$$E||\sum_{i=1}^n X_i||^p \leq E||X_1||^p + k \sum_{i=2}^n E||X_i||^p$$

for each n . $\#$

Taking all this into account we can give the following characterization of - p -uniformly smooth spaces in terms of a wider type of random elements than those in proposition 2 .

PROPOSITION 3

A Banach space E is p -uniformly smooth iff any type I sequence in $L^p(E)$ full fill

$$E||\sum_{i=1}^n X_i||^p \leq E||X_1||^p + k \sum_{i=2}^n E||X_i||^p$$

for each n .

PROOF

The necessity has already been seen in proposition 1 . On the other hand , as the differences of norm-supermartingale are sequences of type I , as has been seen in observation 2 , the sufficiency can be concluded from proposition 2 . $\#$

2.- In this part we shall consider a p -uniformly smooth Banach space E . The characterization given in proposition 3 makes it possible for us to give the following convergence results :

PROPOSITION 4

Given a type I sequence (X_n) in $L^p(E)$ for which $\sum_{n=1}^{\infty} E||X_n||^p < \infty$ we have -- $\{n^{-1} \sum_{i=1}^n X_i\}$, $n=1,2,\dots$, which converges to 0 in probability and in the $L^p(E)$ norm

PROOF

As has been shown in proposition 3 , if $C = \max(k,1)$, for the sequence --- (X_n) we have :

$$||\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i||_p^p \leq \frac{C \sum_{i=1}^n E||X_i||_p^p}{n^p} \xrightarrow{n} 0$$

The convergence in probability can then be obtained applying the Markov inequality . $\#$

If the sequence (Y_n) of elements of $L^p(E)$ under consideration is a weak martingale (i.e. $E[Y_m | Y_n] = Y_n$ [a.s.] if $n \leq m$; see [2], page 1685) the sequence of differences is a type II sequence. In effect, if we call $Y_n - Y_{n-1} = X_n$ we have

$$E[Y_n - X_m | Y_n] = Y_n \text{ [a.s.]} \quad \text{if } n < m$$

and using the same procedure as in observation 2

$$\left\| \sum_{i=1}^n X_i \right\|_p \leq \left\| \sum_{i=1}^n X_i - X_m \right\|_p \quad \text{if } n < m$$

Hence, we can say:

COROLLARY 1

If (Y_n) is a weak martingale in $L^p(E)$ such that $\sum_{n=1}^{\infty} E\|Y_n - Y_{n-1}\|^p < \infty$, -- then $\{n^{-1} Y_n\}$ converges to 0 in probability and in the $L^p(E)$ norm. #

An E-martingale is evidently a weak martingale, so its sequence of differences will be of type I. Therefore corollary 1 allows us to obtain a strong law of large numbers already proved by Woyczynski (see [5], page 252):

COROLLARY 2

If $(Y_n, \mathcal{F}_n)$ is an E-martingale with $Y_0 = 0$ and $\sum_{n=1}^{\infty} n^{-p} E\|Y_n - Y_{n-1}\|^p < \infty$, then $\{n^{-1} Y_n\}$ converges to 0 [a.s.] and in the $L^p(E)$ norm. #

Finally it should be pointed out that the inequality in observation 1

$$E\left\| \sum_{i=n+1}^{n+m} X_i \right\|^p \leq C \cdot \sum_{i=n+1}^{n+m} E\|X_i\|^p, \quad n \geq 0,$$

applied here to a basic monotone sequence of random elements in $L^p(E)$, it is an extension of the similar inequality obtained by Warren and Howell [4] when E is a G_α -space and (X_n) is a sequence of mutually orthogonal random elements of $L^{1+\alpha}(E)$, $0 < \alpha \leq 1$.

In [1] it is proved that such mutually orthogonal random elements form a -- basic monotone sequence in $L^{1+\alpha}(E)$ and from this a Rademacher - Mensov strong law can be obtained by applying Doob's reasoning in the same way as Warren and Howell do.

REFERENCES

- [1] - ABAURREA, J. : Thesis being prepared.
- [2] - NELSON, P.I. (1970) : "A class of orthogonal series related to martingales". Ann. Math. Statist. 41, 1684 - 1695.
- [3] - SINGER, I. (1970) : "Bases in Banach spaces". Springer-Verlag. Berlin.
- [4] - WARREN, P. and HOWELL, J. (1975) : "A strong law of large numbers for orthogonal Banach space valued random variables". Lecture Notes in Math. 526, - 253 - 263.
- [5] - WOYCZYNSKI, W.A. (1975) : "Geometry and martingales in Banach spaces". Lecture Notes in Math. 472, 229 - 277.

TRIS (ETHYLENEDIAMINE C-SUBSTITUTED) NICKEL (II) COMPLEXES

A. Larena

Departamento de Química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad de Zaragoza. España.

Several tris-complexes of ethylenediamine C-substituted with nickel (II) have been prepared and characterized, and their properties have been defined. The frequencies and absorption intensities of their infrared spectra are enumerated.

The complexes formed by C-substituted ethylenediamine* with different metals and anionic ligands are very interesting in relation to the complexes formed by the other ethylenediamine with a progressive increase in its C-substitution, because slight variation in this substitution leads to structural changes in the complexes obtained (i.e., complexes with nickel (II)),¹. The results show that generally a little C-substitution on ethylenediamine has only a relatively small effect on its coordination tendency toward nickel (II) ions. However, it is interesting to determine whether additional substitutions may in fact have some effects on the chelating tendency of the bidentate molecule. We have checked the fact that the bonding characteristics and even the structure of the bis-complexes of ethylenediamines with nickel (II) are very sensitive to structural variations of the ligand. Ethylenediamine itself and other derivatives which are not highly substituted form blue, paramagnetic complexes of octahedral configurations, whereas highly substituted ligands form yellow, diamagnetic complexes of planar configuration. The tendency to form diamagnetic compounds increases with increasing methyl substitution; in $[\text{Ni}(\text{tetra-}2\text{meen})_2]^{2+}$ there exists only a yellow form. The factors determining the nature of the different complexes formed have been studied by different authors²⁻⁶. They have discussed the differences found up till now among the values of dissociation constants, formation constants, basicity, magnetic susceptibility. They have also discussed the values of the entropy and the energy of activation for the kinetics of dissociation of the complexes formed for the different ethylenediamine C-substituted, in order to state the causes determining the observed behaviours. The results might be caused by a steric effect, which would act even preventing the formation of

* en = ethylenediamine; pn = propylenediamine; m-bn = meso-2, 3 butanediamine; 2-mep = 2-methyl-1, 2-propanediamine; m-stien = meso-1, 2 diphenylethylenediamine; diethyl-en = 2-ethyl-1, 2 butanediamine; tetra-2meen = 2, 3-dimethyl-2, 3 butanediamine.

tris-complexes with ethylenediamine highly C-substituted i.e., stien and tetrameen. It would have also inductive effects such, that the C-substitution increase the strength of the metal bonding by polarizability¹. In fact, G.R. Graybill and alter⁶ suggest that in the preparation of tris-complexes the steric hindrance prevents their formation in the case of the nickel (II) tetramethylethylenediamine system.

Several tris (ethylenediamine C-substituted) nickel (II) complexes have been previously prepared. Thus, adding to an aqueous solution of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ an excess of the appropriate diamine solved in water, tris (diamine) nickel (II) chloride 2 hydrate, for diamine = en or pn, has been obtained⁷. By the same method, tris (diamine) nickel (II) perchlorate, for diamine = diethyl-en⁸ or m-stien⁹ and tris (2-mep) nickel (II) chloride 2-hydrate¹⁰ were prepared, using appropriate solutions. By another method, Farago et al.¹¹ obtained tris (en) nickel (II) perchlorate and tris (diamine) nickel (II) selenocyanate complexes, for diamine = en, pn, 2-mep or m-bn; thus, to an aqueous solution of the required $\text{Ni (diamine)}_2 \text{Cl}_2$ complex is added sodium perchlorate or potassium selenocyanate, respectively. The preparation of tris (diamine) nickel (II) bromide and iodide, for diamine = en, pn or diethyl-en, by reaction of NiBr_2 or NiI_2 with an excess of diamine, in ethanolic solution, has been reported later¹².

Our method for the preparation of tris-complexes of ethylenediamine C-substituted¹ based on the higher strength of the nitrogen-metal bonding in bis-complexes when the C-substitution of thylene-diamine is higher, and it allows an easy obtention of these kind of complexes. A tris (diamine) nickel (II) complex is obtained from the bis-complex of this diamine by addition of another ethylenediamine more C-substituted. The final products are isolated by fractionated crystallization. In all cases verifies, the bis-complex crystallize first and after the tris-complex is crystallized, except for $\text{Ni (m-stien)}_3 (\text{F}_3\text{C-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ where the order is reversed. The following reaction has been carried out:

From the aqueous blue solution of $[\text{Ni en}_2 \text{Cl}_2]$ by reaction between a) the required solution of tetrameen or b) the required quantity of the solid m-stien; with magnetic agitation and at a temperature of 40°C. The violet complex $[\text{Ni en}_3] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is always obtained and, moreover $[\text{Ni tetrameen}_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yellow) or $[\text{Ni m-stien}_2 \text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (blue), respectively. Anal. & Cald. for $[\text{Ni (en)}_3] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: N 24.29; C 20.82; H 8.09. Found: N 24.76; C 21.30; H 7.96. Cald. for $[\text{Ni (tetrameen)}_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: N 14.07; C 36.17; H 9.07. Found: N 13.55; C 36.12; H 8.69. Cald. for $[\text{Ni (m-stien)}_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: N 9.56; C 56.97; H 6.15. Found: N 9.56; C 56.80; H 5.99.

From the aqueous blue solution of $[\text{Ni (pn)}_2 \text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by reaction between: 1) the required aqueous solution of tetrameen, or 2) the required quantity of the solid m-stien, the violet complex $[\text{Ni (pn)}_3] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is always obtained and, moreover, $[\text{Ni (tetrameen)}_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yellow), or $[\text{Ni (m-stien)}_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (blue), respectively. Anal. & Cald. for $[\text{Ni (pn)}_3] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: N 21.64; C 27.83; H 8.74. Found: N 20.97; C 28.19; H 8.51; Cald. for $[\text{Ni (tetrameen)}_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: N 14.07; C 36.17; H 9.04. Found: N 13.85; C 35.88; H 8.68. Cald. for $[\text{Ni (m-stien)}_2] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: N 9.56; C 56.97; H 6.15. Found: N 9.62; C 56.86; H 5.60.

From the yellow solution of $[\text{Ni (m-stien)}_2 (\text{F}_3\text{C-COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in water-aceton (50%) by reaction with the required aqueous solution of tetrameen, the violet $[\text{Ni (m-stien)}_3 (\text{F}_3\text{C-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ and the yellow $[\text{Ni (tetrameen)}_2 (\text{F}_3\text{C-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ com-

plexes are obtained. Anal. & Cald. for $[\text{Ni}(\text{m-stien})_3](\text{F}_3\text{C-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: N 8.61; C 56.61; H 5.53. Found: N 8.64; C 56.55; H 5.37. Cald. for $[\text{Ni}(\text{tetrameen})_2](\text{F}_3\text{C-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: N 10.47; C 35.90; H 6.35. Found: N 10.22; C 35.72; H 5.97.

Initial characterisation of the reactant bis-complexes were made by elemental analyses, conductivity measurements, and infrared absorption spectra have been performed. Likewise, the characterisation were made for the bis-complexes obtained.

All the tris-complexes are obtained as small violet needles, solubles in water and insolubles in ethanol, except $[\text{Ni}(\text{m-stien})_3](\text{F}_3\text{C-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ which is slightly soluble in ethanol, being the solution yellow. Likewise, all the tris-complexes are insoluble in acetone and chloroform. Infrared data are given in the Table I.

Table I. Tris-complexes, IR frequencies (cm^{-1}) and intensities observed.

$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

3480 m, 3400 m, 3330 m, 3300 m, 3260 m, 3174 m, 1650 w, 1610 m, 1600 m, 1330 w, 1280 m, 1200 sh, 1160 s, 1090 w, 1050 w, 1030 s, 1020 s, 940 m, 725 m, 665 m, 590 vw, 570 vw, 530 m, 500 m, 400 w, 325 m, 310 w, 240 m.

$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

3430 m, 3380 m, 3320 w, 3300 m, 3270 m, 3170 m, 1640 m, 1600 m, 1310 m, 1280 w, 1200 m, 1162 s, 1080 m, 1030 s, 1020 s, 985 m, 723 m, 663 m, 590 sh, 570 vw, 530 m, 500 sh, 470 sh, 440 m, 360 m, 345 m, 242 m.

$[\text{Ni}(\text{m-stien})_3](\text{F}_3\text{C-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

3427 sh, 3335 sh, 3320 m, 3260 m, 3240 vw, 3160 w, 1670 s, 1610 w, 1600 s, 1310 sh, 1250 sh, 1200 s, 1190 m, 1180 m, 1160 sh, 1135 m, 1080 w, 1050 m, 1020 s, 1000 m, 990 m, 830 m, 800 s, 720 s, 700 w, 660 sh.

s=strong, m=medium, w=weak, sh=shoulder, v=very.

BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- F. Gomez-Beltrán, A. Larena: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 32, 93 (1977).
- 2.- I. Lifschitz, J.G. Bos, K.M. Dijkema: Z. anorg. Allg. Chem., 242, 97 (1937).
- 3.- F. Basolo, B.K. Murmann: J. Am. Chem. Soc., 74, 211 (1954); *ibid*, 76, 956 (1954).
- 4.- B.G. Wilkins: Accounts Chem. Res., 3, 408 (1970).
- 5.- D.L. Leusing: Inorg. Chem., 2, 77 (1963).
- 6.- G. Richard Graybill, J.W. Wrathall, J.L. Ihrig: Inorg. Chem., 11, 722 (1972).
- 7.- H.M. State: Inorganic Syntheses, 6, 200 (1960).
- 8.- A. Kircheiss: Z. Naturforsch., 19, 956 (1964).
- 9.- D.M.L. Goodgame, M.A. Hitchman: Inorg. Chem., 7, 1404 (1968).
- 10.- M.E. Farago, J.M. James, and V.C.G. Trew: J. Chem. Soc. A, 48 (1968).
- 11.- M.E. Farago and J.M. James: Inorg. Chem., 4, 1706 (1965), and M.E. Farago, J.M. James and V.C.G. Trew: J. Chem. Soc. A, 820 (1967).
- 12.- K.H. Pearson, W.R. Howell and Jr.P.F. Reinbold: Inorganic Syntheses, 14, 57 (1973).

SPECTRAL DECOMPOSITION BY COMPUTER IN ADVERSE CASES. I MATHEMATICAL OPERATING PROCEDURE

F. Gómez Beltrán*, A. Salas* y A. Valero**

*Departamento de Química-Física. Universidad de Oviedo. Oviedo.

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad de Zaragoza.

A method has been elaborated for the numerical analysis by computer of experimental distribution functions. Treatments to increase the reliance in a particular solution are applied to the different uncertainty sources. It has been realized for electronic spectra and can be used in many others areas. The experimental contour second derivative is used in the automatic band detection. A procedure to estimate appropriate sampling interval is introduced to obtain accurate derivative values. A method that refines initial parameters has been developed using the experimental contour and its first and second derivatives. It produces significant improvements of the starting hypothesis. The final fitting can be attained by a least-squares procedure. The adequate estimation of sampling intervals to calculate derivatives and the initial parameters refinement eliminate the main difficulty in the spectral deconvolution.

1. INTRODUCTION

Since the time in which computers reached the status of a "usual tool" for scientific workers, the subject of the research here described has been treated in its different parts, but not always with the same thoroughness in every one. The results from all these treatments appear in several scientific papers from which it is already possible to elaborate a critical review of the actual situation of the problem and its proposed solutions. As one of the conclusions of this review emerges the fact that there exist three fundamental problems in the numerical resolution of one complex spectrum.

The first problem is the selection of the mathematical model which will represent the single bands which add up to form the experimental envelope. The adequacy of this model to the real situation puts a limit on the accuracy with which the final solution can be obtained. The mathematical picture of the component bands is made through several parameters and the improvement of the band model is normally carried out by increasing the number of parameters used.

The second problem lies in the determination of the number of component bands actually present in each spectrum and in the estimation of the "start values" for their parameters.

Finally, the third problem lies in the selection of the mathematical procedure which will drive the calculations to their final solution. This procedure is, normally, a "least-squares" method.

If the appearance of the recorded spectrum is such that we can precisely find out the number of its component bands, and the number of the inflection

points which the spectrum shows is twice that of the bands, we stay in the best situation for solving our problem completely¹. In this case, almost any value for the "starting parameters" (the extinctions of the visible peaks, for instance) will be adequate for working them through the chosen "least-squares" method and almost every "least-squares" will reach the optimum solution. Moreover, this situation demands from the computer shorter calculation times than does any other. The accuracy of this solution will then only rely on the suitability of the band model chosen, and on the size of the experiment and calculation errors.

Nevertheless, most times the spectrum is not so well behaved, and the calculator is faced with more complicated situations. One of them appears when the observed bands overlap strongly making dubious, even the simple existence of any, or some, of them. In this case, it is almost impossible to determine reliable values for the starting parameters of the bands and, therefore, the best solution of the numerical analysis may not properly represent the real spectrum. Such an unpredictable wrong result is a consequence of the fact that the least-squares method does not arrive at the unique solution¹⁻¹⁰. In this case it therefore seems advisable to use a spectra resolution method based on objective criteria in which, from evaluable magnitudes, it is possible to estimate the adequacy of the result obtained. It is also most desirable for such a method to have safety devices in order to drive the calculation to its most realistic solution.

For answering very difficult situations our band resolution method must be provided with procedures for finding out the number and starting parameters of the bands forming the spectrum as well as those based on simple guessing.

The most efficient procedure for doing the first task is that based on the analysis of the n -order derivatives of the measured contour, because it has good sensibility for ascertaining properly the number of bands present. Therefore it has been usually employed for that¹⁻¹⁵. This procedure is an objective tool for solving spectra because it works independently of the shape assigned to the bands which looks for³⁻¹⁴. Moreover all these properties, the n -order derivatives of the contour help to determine satisfying starting parameters for the bands which they detect. Nevertheless, this procedure sometimes works in reverse as a consequence of its very high discrimination power, recognizing as absorption peaks, small fluctuations of the instrument noise and giving finally a wrong picture of the spectrum under analysis.

For the practical application of this band detection method every derivative up to the order of four¹⁴ has been employed. Of them, the one of the fourth order is the most sensitive, but it is also the most liable to wrongly detect as bands the aforesaid irregular fluctuations of the spectrometer noise. In every case, however, the thing that any derivative-based method of finding bands needs for proper working is a very good derivative-contour.

The roughest method for calculating derivative contours is that called "differences method". This method renders only the first approximation to the real derivative. More sophisticated methods, such as the Fourier's transform¹⁶, arrive at better approximations of the real derivatives, but they also demand longer computing times from the computer¹. A very popular method is that which carries out the derivatives of some predetermined polynomial function previously fitted to the experimental ϵ -values situated in a chosen interval centered

values of absorptions and the suspected model of the bands existing. In developing such a method, serious attention has been paid to choose the best procedure for obtaining the derivative contour, to ascertain the most adequate value of the discriminant employed in the determination of the number of component bands, and also to select their best starting parameters. Particularly, in connection with this latter purpose, we have elaborated one routine for refining the starting parameters initially evaluated, which improves their reliance and adequacy as feed for the least-squares final calculation.

We have written this computing program with the purpose of making the peculiarities of the analyzed spectrum act as the chief drivers during every part of the calculation. This developed program is useful for analyzing many kinds of spectra, but because our actual main concern is the analysis of electronic spectra of metal complexes, we have tested it in this research area.

2. MATHEMATICAL METHOD

2.1 Band model chosen

There are several papers,^{4,10,12-14,18-26} which report discussions about the choosing of the best functional form for representing the absorption bands which appear in the electronic spectra. From them it is possible to conclude that the most recommended band form for these bands is the Gauss's function (energy symmetric gaussian). In spite of this, in order to increase the possibilities of our calculating program, it was prepared for working optionally, or successively, with some, or all, of the following functions:

wavelength symmetric gaussian	$\epsilon = \epsilon_0 \exp\{-((\lambda_0 - \lambda)/b)^2\}$
energy symmetric gaussian	$\epsilon = \epsilon_0 \exp\{-((\lambda_0/\lambda - 1)/b')^2\}$
wavelength symmetric lorentzian	$\epsilon = \epsilon_0 \{1 + ((\lambda_0 - \lambda)/b)^2\}^{-1}$
energy symmetric lorentzian	$\epsilon = \epsilon_0 \{1 + ((\lambda_0/\lambda - 1)/b')^2\}^{-1}$

In every one of these functions there are three determining parameters: the wavelength in the maximum of the band (λ_0), the extinction coefficient in the maximum of the band (ϵ_0) and the half-band width (b).

Our program may optionally also work taking into account the existence of one continuous background absorption of polynomial form.

2.2 Smoothing of experimental data and contour derivatives calculation.

In order to calculate the derivatives of the spectrum line the program employs the Savitzky and Golay procedure¹⁷. The calculation consists of the application of every couple of ϵ and λ (or ν) values in the expression:

$$\frac{d^n \epsilon}{d\lambda^n} = \frac{1}{B_{kr}(mh)^n} \sum_{-k}^{+k} A_{lkr} \cdot \epsilon_{i+ml} \quad (1)$$

in which h is the abscissa interval between two experimental data, m is the number of the intervals used in the derivative calculation for every point, r is

around every recorded absorption¹⁷. Nevertheless, having chosen any one of the existing methods it must comply with this basic requisit: it must not distort the shape of the experimental spectrum. In order to improve the calculation of the derivative contour it is advisable to smooth down, through some kind of mathematical treatment, the random errors of the experimental absorption data¹⁷. We must say in connection with this latter purpose that every calculation method for finding derivatives working via least-squares implies some smoothing down of the data employed.

The number of bands found by any method of automatic determination based on the analysis of derivative contours relies on the size of the discriminant fed to the computer program, because such a discriminant is the truly recognizing tool of the method. Therefore, it seems advisable to use of a size as small as possible for this tool. Nevertheless, such a size has a lower limit made by the erratic noise of the spectrometer because if the size of the discriminant employed were smaller than this limit the method would find high erroneous values for the number of bands. Similarly, if the value of such a discriminant were higher than necessary the method would give low erroneous values for the number of bands in the cases in which there were strong overlappings of neighbouring absorptions because, in these cases, the method would not be able to recognize these bands as different ones. Clearly, the overlapping degree also puts a limit to the resolving power of any derivative-based method of automatic determination of the number of bands present in one spectrum. As a consequence of the aforesaid situation the size of the discriminant employed in every spectrum must be deduced from a careful consideration of the relative weights of the following factors: overlapping of bands and erratic noise.

The number of component bands found for a determined spectrum being correct, the adequacy of the calculated envelope to the experimental curve depends strongly on the quality of the starting parameters of the bands fed to the posterior least-squares method^{1-3,5-8,10}. When strong overlappings exist such starting parameters differ strongly from their final values. This fact marks awkwardly the work of the least-squares, making its convergence slow, and, therefore, strongly increasing the calculation time. In these cases it is also possible for the least-squares method to stop the calculation in a local minimum which does not represent the best solution to the problem.

Another awkward consequence of these difficulties is the possible divergence of the least-squares. There are powerful least-squares methods which guarantee their convergence independently of the adequacy of the starting parameters employed, but they do it because they lack restrictive conditions. Such restrictions normally stem out from the physics of the problem which the least-squares is applied to, and, therefore, if they do not exist, the minimum obtained cannot correspond to any meaningful situation.

We can conclude, after this discussion, that the construction of a calculation method able to refine the starting parameters of the bands before feeding them to the least-squares, seems to be worthwhile.

In the following we will present the fundamentals and the results obtained with one computer method which is able to decompose automatically in its component bands all kinds of spectra. Such a method needs, as data, the experimental

the degree of the polynomium employed, $(2k+1)$ is the number of experimental points adjusted, and A_{lkr} and B_{lkr} are the coefficients suitable for every couple of k and r . These coefficients appear tabulated¹⁷ for the most frequent cases. Finally, n is the order of the derivative which is being calculated. All these values h, m, r and k must be carefully chosen in order to avoid contour deformations during the calculation.

It is profitable to employ unique values of h, r and k along all the spectrum, but this procedure obliges one to estimate the most adequate value of the product $(m.h)$ for every region of such a spectrum. In electronic spectra of the kind which we have worked on values of $k=4$ and $r=2$ or 3 seem to be adequate enough.

The selection of the best value of $(m.h)$ comes after a careful analysis of the form of the contour and corresponds to a balanced compromise between two factors: this value must be small enough to enable it to recognize the narrowest peak present as a band, and also high enough to enable it to neglect the determined errors of the measurements as distinct absorptions. For these reasons it is clear that every region of the spectrum will require different values of $(m.h)$ in order to obtain the best problem solution. The uniform criterion that we have employed for ascertaining the best $(m.h)$ value corresponding to every region in which the spectrum can be visually divided, entails a previous calculation of it on condition that the deepest second derivative minimum coming from the highest error is at least, ten times less deep than the minimum coming from the steepest band present in such a zone. This ratio (one to ten) seems to be big enough to erase the aforesaid errors as detectable bands. The value of $h, unique$ along the spectrum, is also previously calculated applying this condition to the steepest and strongest band found making $m=1$.

In paper¹⁵ there appears a mathematical expression from which the value of the barrier height which the second derivative minima must surpass, in order to be recognized as coming from spectral bands, can be calculated. Applying such an expression to one isolated band, taking zero as the abscissa error, we will obtain:

$$s = - \frac{2.58 \cdot \sqrt{2} \sigma}{(mh)^2} \frac{1}{B_{kr}} \sqrt{\frac{+k}{-k} \sum A_{lkr}^2} \quad (2)$$

where σ is the ordinate standard deviation. Imposing now the aforesaid condition we obtain:

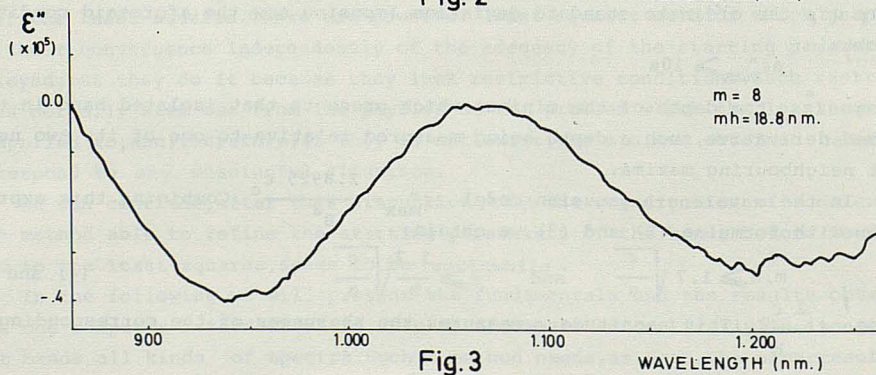
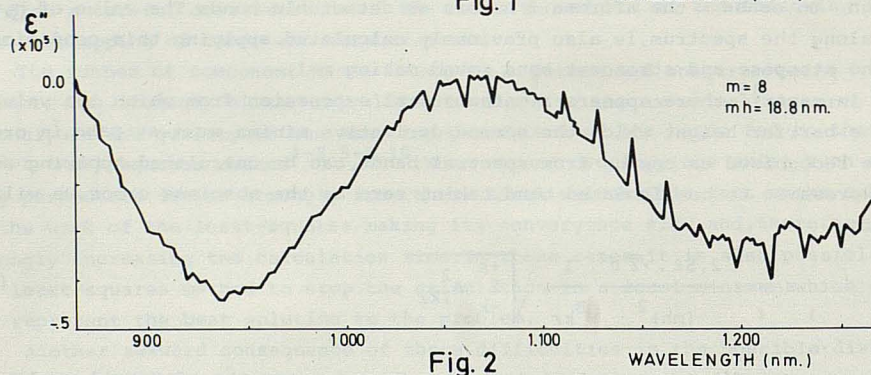
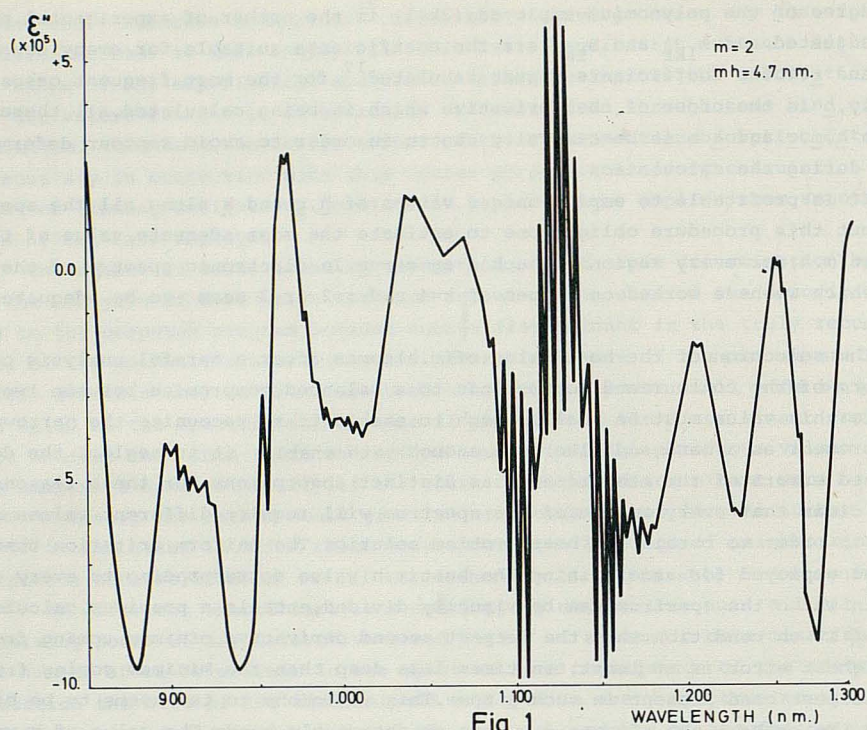
$$\Delta \epsilon_{\max}'' \geq 10s \quad (3)$$

being $\Delta \epsilon_{\max}''$ the depth of the minimum which presents that isolated band in the second derivative, such a depth being measured relative to one of its two nearest neighbouring maxima.

In the wavelength gaussian model $\Delta \epsilon_{\max}'' = \frac{2.8925 \epsilon_0}{B^2}$. Combining this expression with formulae (2) and (3), we obtain:

$$m.h \geq 1.7 \sqrt{\frac{\sigma}{\alpha}} \quad \text{and} \quad m \geq \frac{1.7}{h} \sqrt{\frac{\sigma}{\alpha}} \quad (4) \text{ and } (5)$$

being $\alpha = \frac{2 \epsilon_0}{b^2}$. This magnitude, α , measures the sharpness of the corresponding band.



Obtained from (5), the best values of $\underline{m}$ for every region of the spectrum and these values being only approximate estimates of the number of neighbouring points which must be employed for better calculating the contour derivatives in every point, the integers ascertained in such a way can be used in connection with any other band model different to that which they were estimated for.

Figures 1, 2 and 3 show clearly the effect of employing improper values of $\underline{m}$ in calculating the second derivative. Figure 1 shows the second derivative line calculated from one real spectrum in which one strongly erroneous absorption existed (an occasional error of 5.7 per cent) and in which $\underline{m}$ was not carefully estimated. Figure 2 shows the same derivative but calculated with the adequate $\underline{m}$ value. Figure 3 also shows the second derivative of the same contour after discarding that erroneous point. Finally, we must say that very high values of $\underline{m}$ will distort the calculated derivatives anyway.

The smoothing of the contour line of the spectrum is carried out through the same procedure ($\underline{m}=0$). Paper¹⁷ emphasizes the beneficial effects of this smoothing and gives one criterion for estimating the times which it is worthy of doing it in each case.

2.3 Determination of the number of bands.

The program associates the existence of one band with the presence in the second derivative line of one minimum deeper than those coming from the erratic dispersions of the measurements. This error's minimum (error's threshold) can be calculated from expression (2). Normally, the error (σ) employed in calculating this threshold is the standard deviation of the absorptions¹⁵, the value of which is constant along all the spectrum. Nevertheless, in order to improve the role of this threshold in band detection we have taken as standard deviation of the measurements the following sum of deviations: $\sigma_i = \sigma_{\epsilon_i} + \sigma_{\lambda_i} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda} \right)_i$ in which σ_{ϵ_i} is the standard deviation of the absorptions, σ_{λ_i} is the standard deviation of the wavelengths and $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda} \right)_i$ is the slope of the contour in every point. Using this expression for calculating σ_i , it is clear that we are going to employ one variable threshold for every point of the spectrum, a procedure which looks more realistic than the use of a constant one, because it takes into account the fact that the highest indetermination in the band detection will appear in those zones of steepest contour. Finally, because we are going to take as minimum depth, the vertical distance between this minimum and the nearest maximum, we thought that the best threshold value in every case would be the value of $\underline{s}$ calculated in a form similar ($\underline{s} = (s_1^2 + s_2^2)^{1/2}$) to that employed for calculating the mean standard deviation of two deviations. In our case, these two deviations are the $\underline{s}$ values calculated for the points of the second derivative line, the ordinates of which are subtracted to obtain the aforesaid depth of the minimum.

The program determines the number of bands present running along the spectrum in both possible directions (up and down λ or ν values). This procedure was set up in order to avoid the possible missing of real existing bands as a consequence of non symmetric overlappings, and also in order to avoid the erroneous detection as bands of those strong erratic fluctuations of the measurements which would occasionally appear in the ascending branch of very steep regions

of the second derivative. Because of the possibility of both the aforesaid runs rendering different number of bands, the program has been prepared to face this situation. In this case, the best solution to the problem will come after a careful visual analysis of the second derivative curve, a curve that the program can optionally sketch in but, in spite of that, it has also the possibility of detecting automatically the best number of bands assigning optionally to such a number the union or the intersection of the two sets of bands deduced from the two aforesaid runs.

The method based on the numerical analysis of the second derivative has a theoretical limit in its resolving power of strong overlapping bands, a limit which relates to the sizes of the measurements errors. This limit, however, can never be reached in practice, because the posterior fitting by least-squares normally presents indeterminate troubles before that¹.

2.4 Starting parameters estimation

It is carried out from the second derivative and spectrum contours.

As λ or ν values for the bands, the program uses the wavelength or frequencies of the representative minima present in the second derivative line, and as initial values of their absorptions employs the half of the value of the extinction read in every position in which the band maxima are situated. We have chosen this criterion for estimating ϵ in order to eliminate troubles in the following stages of the calculation. The starting ϵ values estimated in this way seem, anyhow, to be more realistic than those coming from the complete spectral extinctions.

The values of the half-width parameter b are estimated, employing the formula which relates this magnitude to the value of the second derivative in the minimum, which represents the corresponding band. This formula reads $b = (2\epsilon_0/|\epsilon''_0|)^{1/2}$ for wavelength bands, and $b = (1/\lambda_0)(2\epsilon_0/|\epsilon''_0|)^{1/2}$ for frequency bands.

The quality of the derivatives strongly determines the adequacy of the b values and also, this adequacy strongly depends on the overlapping degree of the neighbouring bands, because the above quoted formulae correspond only to isolated bands. In order to eliminate this last problem as much as possible the program works with a $\Delta\epsilon_0''$ value instead of that of $|\epsilon''_0|$, $\Delta\epsilon_0''$ coming out from the difference between the $|\epsilon''_0|$ value which corresponds to the second derivative minimum, and the $|\epsilon''_0|$ value which belongs to the second derivative maximum situated next to it. We think that this procedure for calculating b improves that referred to in¹⁵, because it eliminates the possibility of obtaining absurd values for b (if $|\epsilon''_0|$ tends towards zero b will tend towards infinite) in those cases in which the influence of one band upon another determines the appearance of minima with very small negative values of their ϵ''_0 . Even in those cases the values of $\Delta\epsilon_0''$ never will be very small because the program should never recognize as bands such a minima.

Using these ideas we have deduced for b , the following expressions:

$$b = (2.8925\epsilon_0/\Delta\epsilon_0'')^{1/2} \quad \text{and} \quad b = (2.5\epsilon_0/\Delta\epsilon_0'')^{1/2} \quad (6)$$

for wavelength curves

$$b = (1/\lambda_0) (2.8925 \epsilon_0 / \Delta \epsilon'')^{1/2} \text{ and } b = (1/\lambda_0) (2.5 \epsilon_0 / \Delta \epsilon'')^{1/2} \quad (7)$$

for frequency ones.

Thus, we get suitable estimations of the parameters, bearing in mind that the principal requirement we make to these parameters is that they do not obstruct the work of the next stage.

2.5 Starting parameters refinement

The bad influence that an inaccurate set of starting parameters has, on the accuracy of the final result, has frequently been dealt with in detail in scientific literature^{1-3,5-8,18,27}, especially in the case in which the erroneous parameter is the band position. Normally the improvement of any erroneous starting parameters is carried out through a trial and error method but because we are trying to find an automatic procedure for solving a general band contour we must substitute the trial and error by another method based on the peculiarities of the contour. Lischka¹⁸ has put forward a method to do so, but it refines only band widths and gives, moreover, poor results in the case of overlapping bands. To overcome these difficulties we have developed a parameters improvement procedure which imposes in every band, the conditions of consistence to the contour (ϵ_0) and to its first (ϵ'_0) and second (ϵ''_0) derivatives. In short, from these conditions we may write the equation system:

$$\epsilon_{t,i} = \epsilon_{0,i} + \sum_{j \neq i}^n \epsilon_{j,i} \quad (8)$$

$$\epsilon'_{t,i} = \epsilon'_{0,i} + \sum_{j \neq i}^n \epsilon'_{j,i} \quad (9)$$

$$\epsilon''_{t,i} = \epsilon''_{0,i} + \sum_{j \neq i}^n \epsilon''_{j,i} \quad (10)$$

In the case of equation (8):

$\epsilon_{t,i}$: is the experimental contour extinction in the position of the gravity center of the i -th band.

$\epsilon_{0,i}$: is the height in the maximum of the i -th band.

$\epsilon_{j,i}$: is the height of the j -th band in the position of the maximum of the i -th band.

The symbolism in equations (9) and (10) is similar to that in equation (8) but referred to the corresponding derivatives.

The expressions for $\epsilon_{j,i}$, $\epsilon'_{j,i}$ and $\epsilon''_{j,i}$ should be, for instance, in the λ -gaussian model:

$$\epsilon_{j,i} = \epsilon_{0,j} \exp(-u) ; \epsilon'_{j,i} = \alpha (\lambda_{0,j} - \lambda_{0,i}) \exp(-u) ; \epsilon''_{j,i} = \alpha (2u - 1) \exp(-u)$$

where $u = (\lambda_{0,j} - \lambda_{0,i})^2 b_j^{-2}$ and $\alpha = 2 \epsilon_{0,j} b_j^{-2}$

From them we can write for an isolated band:

$$\lambda_{0,i} = \lambda + \epsilon'_i \cdot \epsilon_{0,i}^{-1}$$

$$b_i = (2 \epsilon_{0,i} \cdot \epsilon_{0,i}^{-1})^{1/2}$$

in which λ represents an abscissa value close enough to the position of the ma-

ximum of the i -th band ($\lambda_{0,i}$) to suppose that $\epsilon = \epsilon_0$ and ϵ_i'' is the first derivative of the i -th band at the λ point.

From the latter relations and equations (8), (9) and (10) we can obtain:

$$\epsilon_{0,i} = \epsilon_{t,i} - \sum_{j \neq i}^n \epsilon_{j,i} \quad (11)$$

$$\lambda_{0,i} = \lambda_1 + (\epsilon_{t,i} - \sum_{j \neq i}^n \epsilon_{j,i}') (\epsilon_{j,i}'' - \sum_{j \neq i}^n \epsilon_{j,i}'')^{-1} \quad (12)$$

$$b_i = (2(\epsilon_{t,i} - \sum_{j \neq i}^n \epsilon_{j,i}') (\epsilon_{j,i}'' - \sum_{j \neq i}^n \epsilon_{j,i}'')^{-1})^{1/2} \quad (13)$$

where λ_1 is the position of the maximum of the i -th band initially estimated from the second derivative curve in the way described before.

From the starting set of parameters obtained, following the procedure described in 2.4 and using the aforewritten expressions by an iterative process, we can improve these parameters as far as the limits imposed by the accuracy of the measurements, by the quality of the calculated derivatives and the adequacy to the problem of the band model employed. The process has two different stages: firstly the program refines only the heights and band widths until convergence and, secondly, refines the positions. These two stages are carried out successively until total convergence.

Interpolation is needed to calculate derivatives in intermediate positions.

2.6 Final fit using the improved parameters

The final fit of the improved parameters is carried out by a least-squares procedure. Because the function to minimize is not linear, the solution can not be obtained at once. It is necessary to use an iterative method for approaching the minimum method which improves the experimental curve fit. This process stops when the system can not produce a significant improvement of the fit.

As a least-squares method, we have used the powerful and quite commonly used Marquardt's method^{3,8,27,28}. This method combines the complementary methods of the gradient and that of the simple linearization.

The function to minimize is one of the type: $Q = \sum_{i=1}^N (\epsilon_{cal}(p_1^r, \dots, \lambda_i) - \epsilon_i)^2$

The function is linearized by means of a Taylor's expansion, neglecting the terms other than that of the first order.

Minimizing Q and transforming the mathematical expressions obtained we arrive at an equation system that we may write in matrix form as: $B = A \cdot C$ where:

$$B_j = \sum_{i=1}^N (\epsilon_{cal,i} - \epsilon_i) \frac{\partial \epsilon_{cal}}{\partial p_j}$$

$$A_{k,j} = \left(\frac{\partial \epsilon_{cal}}{\partial p_j} \right)_i \left(\frac{\partial \epsilon_{cal}}{\partial p_k} \right)_i$$

$$C_j = \Delta p_j$$

In the Marquardt's method the system of equations to solve is the next:

$$B = (A + \lambda I A_1) C$$

where λ is a parameter used for the algorithm interpolation. A_1 is the matrix obtained from A leaving only the principal diagonal elements, after neglecting the

	exper-smoot. deviation (G in %)	initial parameters agreement	refined parameters agreement	refinement evolution	final parameters agreement	observations and final Λ value
Gauss (λ)	$Q=.11 \times 10^{-4}$ $G=.2$	$Q=.42 \times 10^2$ $G=207.3$	$Q=.92 \times 10^{-1}$ $G=31.9$	2 cycles 7,3 it.	$Q=.17 \times 10^{-2}$ $G=1.5$	minimum at 9-th it. $\Lambda = 10^{-1}$
Gauss (ν)	Idem	$Q=.42 \times 10^2$ $G=188.6$	$Q=.11$ $G=33.0$	2 cycles 5,2 it.	$Q=.26 \times 10^{-3}$ $G=1.1$	minimum at 17-th it. $\Lambda = 10^{-7}$
Lorentz (λ)	Idem	$Q=.63 \times 10^2$ $G=445.3$	$Q=.78 \times 10^{-2}$ $G=10.1$	2 cycles 4,1 it.	$Q=.14 \times 10^{-2}$ $G=5.2$	minimum at 12-th it. $\Lambda = 10^{-2}$
Lorentz (ν)	Idem	$Q=.61 \times 10^2$ $G=395.1$	$Q=.11 \times 10^{-2}$ $G=2.8$	10 cycles 10,5,4,1,.. ..,1 it.	$Q=.15 \times 10^{-4}$ $G=.3$	minimum at 6-th it. $\Lambda = 10^{-8}$

TABLE 1

	exper-smoot. deviation (G in %)	initial parameters agreement	refined parameters agreement	refinement evolution	final parameters agreement	observations and final Λ value
1	$Q=.11 \times 10^{-4}$ $G=.2$	$Q=.61 \times 10^2$ $G=395.1$	-	-	$Q=.15 \times 10^{-4}$ $G=.3$	minimum at 36-th it. $\Lambda = 10^{-6}$
2	Idem	$Q=.105 \times 10^3$ $G=484.0$	$Q=.64 \times 10^{-3}$ $G=2.2$	2 cycles 10,4 it.	$Q=.14 \times 10^{-4}$ $G=.3$	minimum at 30-th it. $\Lambda = 10^{-4}$

TABLE 2

	exper-smoot. deviation (G in %)	initial parameters agreement	refined parameters agreement	refinement evolution	final parameters agreement	observations and final Λ value
Gauss (λ)	$Q=.68 \times 10^{-5}$ $G=.06$	$Q=.43 \times 10^2$ $G=192.1$	$Q=.16 \times 10^{-1}$ $G=3.4$	2 cycles 6,4 it.	$Q=.87 \times 10^{-5}$ $G=.08$	100 it. $\Lambda = 10^{-4}$
Gauss (ν)	Idem	$Q=.47 \times 10^2$ $G=210.6$	$Q=.57 \times 10^{-1}$ $G=3.6$	4 cycles 6,4,1,2 it.	$Q=.81 \times 10^{-5}$ $G=.07$	minimum at 88-th it. $\Lambda = 10^{-2}$
Lorentz (λ)	Idem	$Q=.82 \times 10^2$ $G=265.0$	$Q=.42$ $G=17.2$	5 cycles 10,4,2,2,1 it.	$Q=.33$ $G=15.9$	at 10-th it. diverges
Lorentz (ν)	Idem	$Q=.91 \times 10^2$ $G=384.7$	$Q=.69$ $G=24.3$	2 cycles 6,10 it.	$Q=.56$ $G=21.7$	at 21-th it. diverges

TABLE 3

Tables 1,2,3.-Final result and evolution in the refinement procedure and least-squares method for simulated spectra. Tables 1,2: Case of five lorentzian functions symmetric in energy. Table 1: Using the four band models. Table 2: In the case of the correct band model. Option 1: without refinement. Option 2: including one fictitious component and refining. Table 3: Case of six gaussian functions symmetric in energy, using the four band models.

other ones.

The system of equations attained in this way is solved by the Gauss elimination method.

This procedure includes a physical meaning test, in order to prevent negative values for the parameters being obtained.

3. RESULTS

3.1 Simulated spectra

A lot of results are obtained from the program's work on simulated spectra. These spectra were built by mathematical addition of adequate functions. They were very useful for understanding clearly the advantages and shortcomings of the developed computing procedure.

3.1.1 Case of the addition of five energy symmetric lorentzians.

We have conducted this case with all the band models described, and always under the same work conditions. The results obtained appear in table 1 and allow us to make some interesting comments on the program's work.

In all cases we have carried out a previous smoothing of the experimental contour, and also in all cases, the deviation between "experimental" and smoothed contours, have been used as limiting precision criterion.

Employing the correct band model, the results show that the refinement of the starting parameters improves the value of the quadratic deviation obtained in more than four orders of magnitude. Its evolution indicates the consistency of the solution which is being handled. It may be observed that the program can only be developed to its capacity when working with the correct band model. Then the positions refinement needs a progressively decreasing number of iterations in the successive cycles.

The power of the least-squares fitting procedure allows to find one minimum in all cases, but the final results show the differences produced by the band model employed.

On the other hand, table 2 summarizes the results from one study applied to prove the effect of the number of present bands on the suitability of the final solution. The run that starts with the unrefined parameters shows the power of the least-squares procedure used, procedure that is able to achieve the correct solution even starting far away from the minimum ($Q = .61 \times 10^2$, where Q represents the square deviations sum). In these conditions, the test of the parameter's meaning is necessary, because it avoids the fitting procedure stopping in local minima. Without this test the run stopped at a minimum corresponding to an unacceptable agreement ($Q = .14 \times 10^2$ and $G = 2.9\%$, where G represents the mean deviation).

When we added one fictitious band (six bands in total) the refinement procedure achieved a qualitatively correct solution from a very bad initial set of parameters, decreasing the intensity of this band to a value ten times smaller than the stronger values of the real bands. The final result is correct in

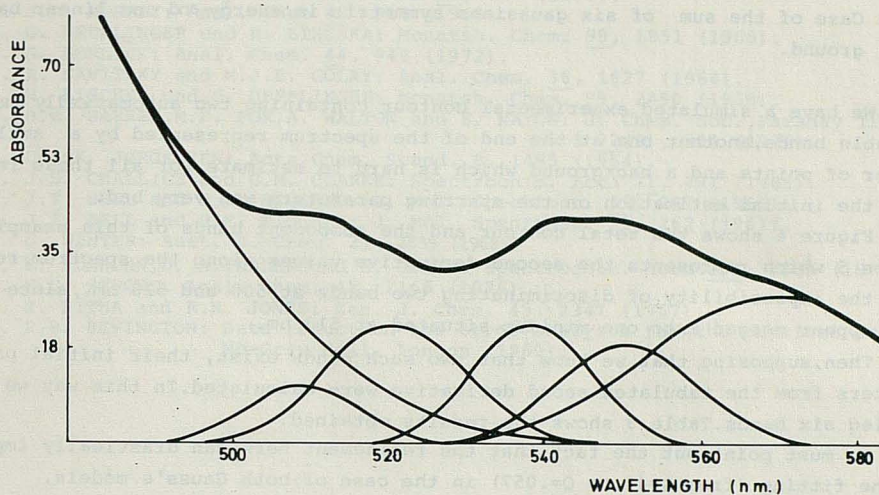


Fig. 4

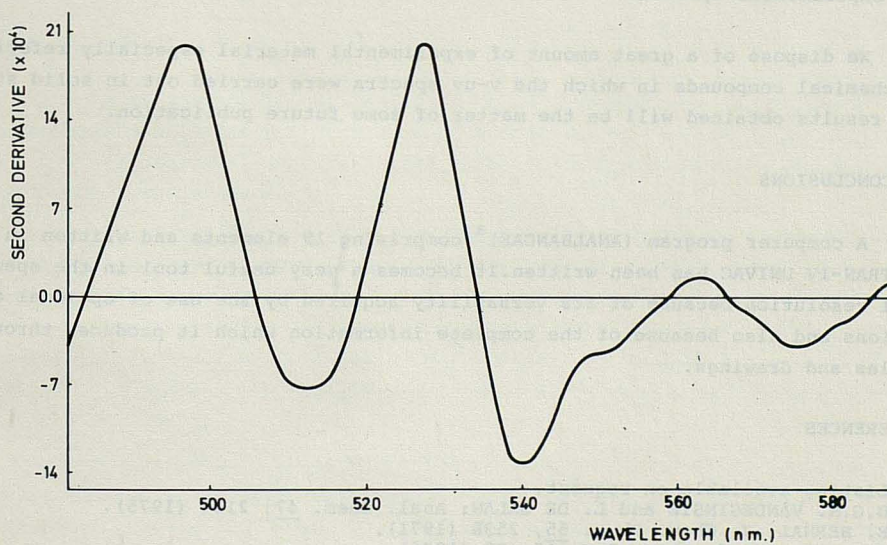


Fig. 5

this case, in spite of the false band, specially in regarding the real band positions. We must point out that the evolution in the refinement procedure reveals, better than the final agreement, the inconsistency of the solutions.

3.1.2 Case of the sum of six gaussians symmetric in energy and one linear background.

We have a simulated experimental contour containing two automatically undetectable bands, another one at the end of the spectrum represented by a small number of points and a background which is hard to estimate. For all these reasons the initial estimation on the starting parameters was very bad.

Figure 4 shows the total contour and the component bands of this example. Figure 5 which represents the second derivative values along the spectrum, reveals the impossibility of discriminating two bands at 508 and 520 nm., since they appear merged into one minimum situated at 513 nm.

Then, supposing that we know that two such bands exist, their initial parameters from the tabulated second derivative were calculated. In this way we handled six bands. Table 3 shows the results obtained.

We must point out the fact that the refinement here can drastically improve the fitting (from $Q=47$ to $Q=.057$) in the case of both Gauss's models.

It can also be observed that in hard conditions the discriminating power on the kind of model employed vanishes in the refinement, but, at least, the indetermination Gaussian-Lorentzian do not last to the end of the fitting procedure.

3.2 Experimental spectra.

We dispose of a great amount of experimental material especially referring to chemical compounds in which the v-uv spectra were carried out in solid state. The results obtained will be the matter of some future publication.

4. CONCLUSIONS

A computer program (ANALBANDAS)^a comprising 19 elements and written in FORTRAN-IV UNIVAC has been written. It becomes a very useful tool in the spectral resolution because of its versatility acquired by the use of optional operations and also because of the complete information which it produces through tables and drawings.

REFERENCES

- a. Listing available on request.
1. B.G.M. VANDEGINSTE and L. DE GALAN: Anal. Chem. 47, 2124 (1975).
2. E. BERNAL: J. Chem. Phys. 55, 2538 (1971).
3. P. GANS: Coord. Chem. Rev. 19, 99 (1976).
4. S. GOLD, C.E. RECHSTEINER and R.P. BUCK: Anal. Chem. 48, 1540 (1976).
5. K.V. SCHWARTZ: Comput. Prog. in Biomed. 2, 257 (1972).
6. R.D.B. FRASER and E. SUZUKI: Anal. Chem. 38, 1770 (1966).
7. J. CARLIER: Radiochem. Radioanal. Lett. 10, 19 (1972).

8. J. RITHA and R.N. JONES: Can. J. Chem. 44, 3031 (1966).
9. J.W. PERRAM: J. Chem. Phys. 49, 4245 (1968).
10. M. SCHWARTZ: Anal. Chem. 43, 1336 (1971).
11. A. SCHMITT: Quim. e Ind. 23, 471 (1977).
12. J.S. CHALLICE and G.M. CLARKE: Spectrochim. Acta 22, 63 (1966).
13. J.S. CHALLICE: Spectrochim. Acta 20, 471 (1977).
14. J.R. MORREY: Anal. Chem. 40, 905 (1968).
15. G. DERFLINGER und H. LISCHKA: Monatsh. Chem. 99, 1851 (1968).
16. G. HORLICK: Anal. Chem. 44, 943 (1972).
17. A. SAVITZKY and M.J.E. GOLAY: Anal. Chem. 36, 1627 (1964).
18. H. LISCHKA und G. DERFLINGER: Monatsh. Chem. 99, 2450 (1968).
19. B.E. BARKER, M.F. FOX, A. WALTON and E. HAYON: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 72(2), 344 (1976).
20. Chr.K. JØRGENSEN: Acta Chem. Scand. 8, 1495 (1954).
21. J.S. CHALLICE and G.M. CLARKE: Spectrochim. Acta 21, 791 (1965).
22. J.T. BELL and R.E. BIGGERS: J. Mol. Spectrosc. 18, 247 (1965).
23. J.T. BELL and R.E. BIGGERS: J. Mol. Spectrosc. 22, 262 (1967).
24. G. WINTER: Aust. J. Chem. 21, 2859 (1968).
25. B. KLABUHN, D. SPINDLER und H. GOETZ: Spectrochim. Acta 29A, 1283 (1973).
26. F.C. STRONG: Anal. Chem. 48, 2165 (1976).
27. J. PITHA and R.N. JONES: Can. J. Chem. 45, 2347 (1967).
28. P.R. BEVINGTON: Data reduction and error analysis for the physical science. Mc-Graw Hill. London (1969).

ANALISIS TERMICO DEL ESPECTRO DE RELAJACION DIELECTRICA COLE-DAVIDSON

F.J. Arcega, J.M. Fornies-Marquina*, G. Vicq y A.M. Bottreau**

* Departamento de Electricidad y Electrónica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Zaragoza.

** Lab. de Spectronomie Temporelle et Frequentielle. Faculté des
Sciences. Université de Bordeaux I.

A major correspondence between theoretical data of empirical model Cole-Davidson and experimental results is established from the treatment of the activation energy, variable of the relaxation process that reflect the anomalies of the macroscopic relaxation time. This method has been applied to ethylene glycol, glycerol, amyl alcohol, water and ethyl acetate. Good agreement between theoretical and calculated values has been obtained.

INTRODUCCION

En un artículo previo¹ se ha estudiado la evolución del máximo de absorción dieléctrica a diferentes frecuencias de microondas en función de la temperatura, para los procesos dieléctricos correspondientes a distribuciones del tiempo de relajación Cole-Davidson.

Las desviaciones de la linealidad de $\ln f_{\text{máx}}$ respecto de la temperatura a la que aparecen dichos máximos de absorción, predominan en la región de bajas temperaturas. En el presente trabajo se establece una mayor correspondencia entre los valores teóricos del modelo empírico de Cole-Davidson, y, los resultados experimentales modificados a partir del tratamiento de la energía de activación, variable del proceso que refleja las anomalías del tiempo de relajación macroscópico.

Este comportamiento no es exclusivo de dieléctricos polares líquidos, sino que se observa en diferentes polímeros, donde resulta ser más acusado por aparición de efecto Maxwell - Wagner². Asimismo se ha encontrado aisladamente en algunos procesos de relajación dieléctrica Cole - Cole, tal como sucede en ferromagnéticos del tipo orden-desorden³.

FUNDAMENTO TEORICO

Para los procesos dieléctricos Cole-Davison, la representación asimétrica de la distribución de los tiempos de relajación obedece a la ecuación empírica de la permitividad dieléctrica compleja

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1+j\omega\tau)^\beta} \quad (1)$$

siendo β el parámetro de la distribución ($0 < \beta < 1$) y τ el tiempo de relajación más probable a la temperatura de trabajo. La frecuencia angular viene representada por ω , mientras que ϵ_s corresponde al valor de la constante dieléctrica a baja frecuencia que en la mayoría de los casos depende linealmente de la inversa de la temperatura en un rango restringido de ella, en tanto que ϵ_∞ representa el correspondiente valor a frecuencias elevadas (IR lejano).

La ecuación anterior permite expresar las partes real e imaginaria de ϵ^* bajo la forma

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\cos(\beta \arctg(\omega\tau))}{(1 + (\omega\tau)^2)^{\beta/2}} \quad (2)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\sin(\beta \arctg(\omega\tau))}{(1 + (\omega\tau)^2)^{\beta/2}} \quad (3)$$

de manera que el tiempo de relajación τ viene dado por una función dependiente de la temperatura y de la energía de activación W_A , de acuerdo con la expresión de Arrhenius

$$\tau = A e^{W_A/kT} \quad (4)$$

donde A es una constante dependiente del medio dieléctrico y de la frecuencia, k la constante de Boltzmann, y W_A se considera constante en el intervalo de temperaturas utilizado.

Esta representación permite analizar la evolución del máximo de absorción dieléctrica $\epsilon''_m(\omega, T_0)$ obtenido por variaciones de la frecuencia a la temperatura constante T_0 . La relación entre la absorción y dispersión para los máximos de ϵ'' resulta ser

$$\epsilon''_m(\omega, T_0) = \epsilon'(\omega, T_0) - \epsilon_\infty \cdot \tg(\beta \arctg(\omega\tau_0)) \quad (5)$$

ecuación de una recta en el plano (ϵ', ϵ'') , cuya intersección con el eje real tiene lugar para $\epsilon' \equiv \epsilon_\infty$, ya que para cualquier frecuencia de trabajo el producto $\omega\tau_0$ se mantiene constante.

Por otra parte, el comportamiento del máximo de absorción dieléctrica $\epsilon''_m(\omega_0, T)$ obtenido a diferentes frecuencias fijas en función de la temperatura resulta

$$\epsilon''_m(\omega_0, T) = \epsilon'(\omega_0, T) - \epsilon_\infty \cdot \tg(\beta \arctg(\omega_0\tau)) \quad (6)$$

donde $\omega_0\tau$, dependiente de la temperatura, corresponde al valor que origina una absorción dieléctrica máxima.

La falta de linealidad de $\epsilon''_m(\omega_0, T)$ respecto de ϵ' , y en consecuencia de $-\ln \tau_m$ frente a la inversa de la temperatura para una distribución del tipo Cole Davidson, se refleja en la figura 1. En ella se muestra la evolución

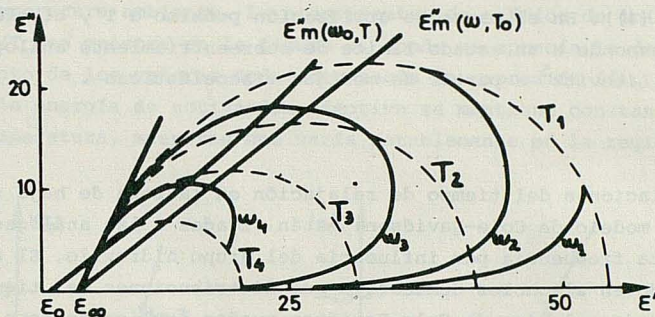


FIG. 1

de los máximos $\epsilon''_m(\omega, T_0)$ y $\epsilon''_m(\omega_0, T)$ según las ecuaciones (5) y (6), poniéndose de manifiesto la anomalía de $\epsilon''(\omega_0, T)$ en la intersección con el eje real ϵ' , por su tendencia a un valor límite inaccesible comprendido entre ϵ_0 y ϵ_∞ , resultado puesto en evidencia para el glicerol, alcoholes primarios, y, dialcoholes.

Al objeto de explicar estas desviaciones de carácter no lineal por efecto de la temperatura, hemos considerado un modelo de tiempo de relajación generalizado

$$\tau_g = A e^{W_g(T)/KT} \quad (7)$$

siendo A la constante convencional dada por la ecuación (4), mientras que $W_g(T)$ representa una energía de activación generalizada dependiente de la temperatura debida a la contribución de los términos

$$W_g(T) = W_{ef}(T) + W_c(T) = W_1 \frac{T}{T-T'} + W_2 \cdot T \quad (8)$$

de manera que T' corresponde a una temperatura a la cual los dipolos eléctricos se encuentran totalmente bloqueados. Las constantes W_1 y W_2 representan términos correctivos adecuados para reflejar una mayor correspondencia con los resultados experimentales del tiempo de relajación deducido directamente a partir de la permitividad dieléctrica ϵ^* .

La ecuación (8) permite obtener la relación:

$$\ln \tau_g = \ln A_g + \frac{W_1}{k} \cdot \frac{1}{T-T'} \quad (9)$$

de tal forma que $A_g = A e^{W_2/k}$, y cuya representación es lineal respecto de $-1/T-T'$.

El análisis de este comportamiento viene reflejado por la pendiente de $\ln \tau_g$ respecto de $1/T$ dado por

$$\frac{d(\ln \tau_g)}{d(1/T)} = \frac{W_1}{k} \left(\frac{T}{T-T'} \right)^2 \quad (10)$$

de manera que para temperaturas de trabajo muy superiores a T' ($T \gg T'$), dicha pendiente tiende al valor constante dado por el tiempo de relajación convencional (fórmula (4)). En el rango de utilización próximo a T' , el tiempo de relajación τ_g corresponde a un estado límite de sobreenfriamiento análogo al obtenido por Macedo y Litovitz⁵ a partir de medidas viscoelásticas.

DISCUSION

Las desviaciones del tiempo de relajación en la zona de baja temperatura -- respecto del modelo de Cole-Davidson, están ligadas a las análogas que se originan a muy alta frecuencia por influencia del grupo hidroxilo. El análisis espectral efectuado en alcoholes demuestran que distribuciones del tiempo de relajación que asemejan el tipo de Cole-Davidson pueden explicarse como superposición de dos dominios de dispersión elementales Debye (banda estática de frecuencias, y, ondas milimétricas), y un tercer dominio a frecuencia muy elevada (E.H.F.) debido a la relajación del grupo hidroxilo⁶.

El desarrollo precedente, efectuado a partir del análisis del máximo de absorción dieléctrica $\epsilon''_m(\omega_0, T)$ como valor límite de comportamiento, permite su generalización para cualquier temperatura. Al objeto de efectuar la comprobación del citado modelo, se han tratado compuestos polares como el glicerol, pentanol-1, agua, y, acetato de etilo, mostrándose en la figura 2 las variaciones de $\ln \tau$ respecto de $1/T$, pudiéndose apreciar la falta de linealidad. En el caso del glicerol (Fig. 2.a) los resultados obtenidos en este trabajo están de acuerdo -

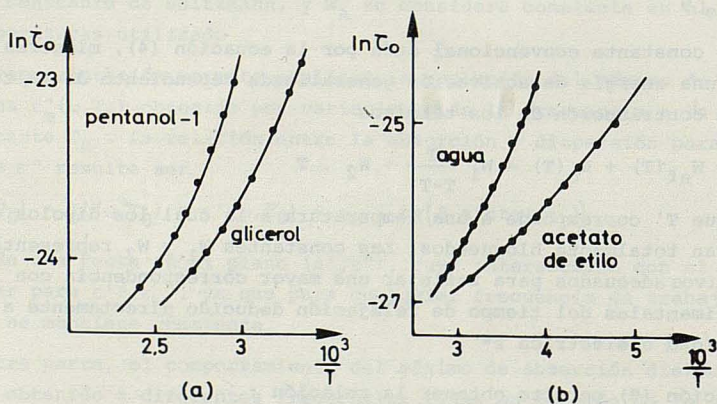


FIG. 2

con los deducidos por Ostrowsky⁷ a partir de medidas efectuadas por correlación de fotones, y, ultrasonidos.

Un análisis más profundo se ha considerado para el etilenglicol, de comportamiento típico⁸. La localización de los máximos de absorción $\epsilon''_m(\omega_0, T)$ en función de la temperatura, ha permitido comparar los valores experimentales del tiempo de relajación con los teóricos del modelo, determinando la temperatura característica $T' = 149^\circ \text{K}$, con una energía de activación efectiva $W_{ef} = 3.871$ Kcal/mol a temperatura ambiente. La representación gráfica de $\ln(\tau_g)_m$, y, W_{ef} respecto de $1/T_m$ se muestra en la figura 3, donde se aprecia la desviación de $\ln(\tau_g)_m$ respecto de los valores deducidos según la expresión (4). Asimismo, la variación de la energía de activación efectiva se mantiene constante en el rango de alta temperatura, mientras que varía notablemente en la región de baja temperatura.

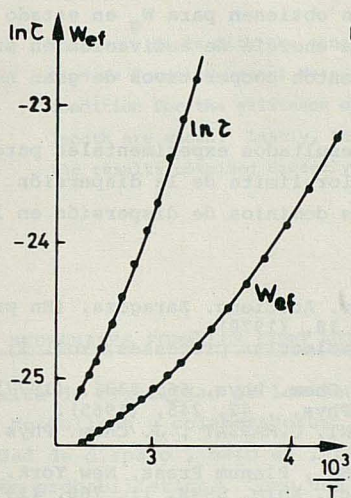


FIG. 3

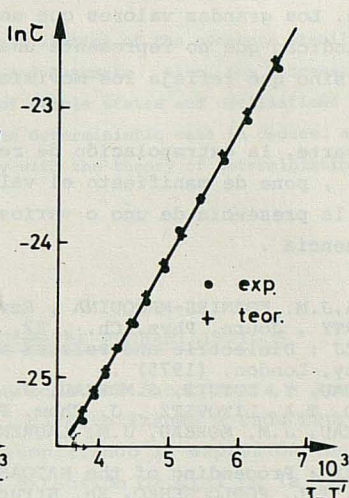


FIG. 4

En la figura 4 se representa $\ln \tau$ respecto de $1/T-T'$ según el modelo propuesto, obedeciendo a la ecuación

$$\tau = 290.82 e^{961.1/T-149} \cdot 10^{-15} \text{ sg} \quad (11)$$

comparándose dichos resultados con los experimentales. La validez del modelo se mantiene hasta la zona previa a la solidificación, ya que en ésta el comportamiento de la permitividad dieléctrica ϵ^* se aleja de la distribución empírica Cole-Davidson.

CONCLUSION

En los procesos de relajación dieléctrica se presentan dos posibilidades de interpretación según se trate de resultados efectuados a temperatura fija y frecuencia variable, o recíprocamente. En este segundo caso aparece un comportamiento anómalo para el tiempo de relajación macroscópico en la región de baja temperatura, que refleja un efecto similar para la energía de activación.

El modelo de tiempo de relajación propuesto, presenta una mayor concordancia con los resultados experimentales deducidos del comportamiento dieléctrico en la zona de baja temperatura. La temperatura característica T' resulta ser -- más baja que la de solidificación, correspondiendo a un estado de sobreenfriamiento con existencia de conformaciones moleculares de diferentes energías. El tiempo de relajación se mantiene comprendido entre el correspondiente a un valor único en la zona de alta temperatura debido a interacciones de moléculas adyacentes más de acuerdo con el modelo de Glarum¹⁰ de discontinuidades de orden local.

La energía de activación efectiva W_{ef} se puede considerar ligada a las interacciones propias de la estructura conformacional de las moléculas polares (asociaciones, movimiento browniano, y viscosidad), mientras que W_c corresponde a una energía relacionada al proceso de relajación dieléctrica por intermedio de la temperatura. Los grandes valores que se obtienen para W_g en estado de sobreenfriamiento indican que no representa una energía de activación en su más amplio sentido, sino que refleja los movimientos cooperativos de gran número de moléculas.

Por otra parte, la extrapolación de resultados experimentales para $\omega_m''(\tau_0, T)$ respecto de ϵ' , pone de manifiesto el valor límite de la dispersión, hecho --- coherente con la presencia de uno o varios dominios de dispersión en la región muy alta frecuencia.

1. F.J. ARCEGA, J.M. FORNIES-MARQUINA, Rev. Ac.Cienc. Zaragoza, (En prensa)
2. E.Mc CAFFERTY, Journ. Phys. Ch., 82, 18, (1978).
3. H. KOLODZIEJ: Dielectric and related molecular processes, Vol. 2, The Chemical Society, London, (1975).
4. A.M. BOTTREAU, Y. DUTUIT, J.MOREAU, J. Chem. Phys. 66, 3331, (1977).
5. P.B. MACEDO, T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys., 42, 245, (1965).
6. A.M. BOTTREAU, J.M. MOREAU, J.M. LAURENT, C.MARZAT, J. Chem. Phys. 62, 360, (1975).
7. N. OSTROWSKY: Proceeding of the NATOASI, Plenum Press, New York, (1974).
8. Y.Y. LEVIN, T.L. PODLOCHENKO, Zh. Struct. Khim, SSSR, 11, 766, (1970).
9. D.M. DAVIDSON, Can. J. Chem., 39, 2139, (1961).
10. S.H. GLARUM, J. Chem. Phys., 73, 639, (1960).

ESTABILIDAD Y OSCILACIONES EN REDES DE NEURONAS FORMALES Y AUTOMATAS PROBABILÍSTICOS

P. Martínez, T. Pollán y V. Fernández

Departamento de Electricidad y Electrónica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

This work deals with the generalization of the concepts stability and oscillation in Formal Neuronal Nets and Automata. Also, the necessary and sufficient condition for the existence of stable states and oscillations of determined length are shown. Lastly, the deterministic case is deduced and compared to the results obtained directly with the theory of Deterministic Neural Nets.

1.- REDES NEURONALES FORMALES COMO AUTOMATAS PROBABILÍSTICOS

La falta de fiabilidad de las neuronas fué incorporada a los modelos formales por McCulloch y colaboradores, caracterizando a cada neurona por su probabilidad de disparo, esto es, reemplazando la expresión funcional por una función probabilística¹. Como una extensión natural de la Teoría de Redes Neuronales Determinísticas, Moreno Díaz define una Red Probabilística de N neuronas formales y M variables exteriores como el sistema formado por N neuronas probabilísticas, cuyas entradas a cada una pueden ser las N salidas de la red y las M variables exteriores². No obstante, dicha teoría considera implícitamente la independencia estadística entre las salidas de las neuronas, lo que la hace inadecuada para el tratamiento de la conexión de redes y restringe la teoría³.

La limitación anterior se evita mediante la introducción del concepto de Red Neuronal bajo entradas aleatorias de N neuronas y M variables exteriores⁴, definida como una terna (Z, S, P) tal que:

- $Z = \{0, 1\}^M$, conjunto de entradas cuyos elementos denotaremos por Z_m , ($m=1, 2, \dots, 2^M$).

- $S = \{0, 1\}^N$, conjunto de estados, designando a sus elementos por S_j , ($j=1, 2, \dots, 2^N$).

- P es una función de probabilidad condicionada:

$$P\{S_k(t+1) \mid S_j(t), Z_m(t)\} = p_{jk}^m \geq 0$$

$$\sum_{k=1}^{2^N} p_{jk}^m = 1, \quad (j=1,2,\dots,2^N), \quad (m=1,2,\dots,2^M)$$

De acuerdo con la definición anterior esta Red Neuronal puede describirse como un Autómata Bilineal (X, Q, Y, Ψ, λ) ⁵ tal que :

- Los elementos de la base ortonormal del espacio vectorial de las entradas del autómata, designados por $\bar{x}_m$, corresponden a los elementos z_m de la red neuronal.

- Los estados de la red, S_j , se describen como vectores de la base ortonormal de Q y los designaremos por $\bar{q}_j$, $(j=1,2,\dots,2^N)$.

- La función de salida λ es la identidad.

- La función de transición Ψ del autómata viene definida por :

$$\Psi(\bar{x}_m, \bar{q}_j) = \sum_{k=1}^{2^N} p_{jk}^m \cdot \bar{q}_k$$

De acuerdo con lo anterior, la estabilidad y oscilaciones en Redes de -- Neuronas Formales pueden estudiarse mediante su descripción como Automata Bilineal, lo que permite generalizar este tratamiento a los Autómatas Probabilísticos⁵. La única limitación reside en que ambos conceptos deben referirse únicamente al conjunto de vectores estados y entradas que son combinación convexa de los elementos de sus respectivas bases ortonormales, conjuntos que denotaremos por $C(R^{2^N})$ y $C(R^{2^M})$, respectivamente. Ello se debe a que son vectores de probabilidad⁶, de modo que si $\bar{q} \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{2^N})$ es estado predecible en el instante de tiempo $t+1$, β_i es la probabilidad de que se alcance en dicho instante el estado S_i , descrito por el vector de la base $\bar{q}_i$; análogamente sucede con las entradas.

2.- ESTABILIDAD Y OSCILACIONES

Definición : Un estado $\bar{q} \in C(R^{2^N})$ de una Red de Neuronas Formales o de un Autómata Probabilístico es estable bajo una entrada $\bar{x} \in C(R^{2^M})$ si los sucesivos estados predecibles coinciden con $\bar{q}$ al mantener constante dicha entrada.

Si $\bar{q} \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{2^N})$ es estable bajo la entrada $\bar{x} \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{2^M})$, podemos poner :

$$\bar{q} = \Psi(\bar{x}, \bar{q}) = \sum_{i=1}^{2^M} \sum_{j=1}^{2^N} \alpha_i \beta_j \Psi(\bar{x}_i, \bar{q}_j) = \sum_{i=1}^{2^M} \sum_{j=1}^{2^N} \sum_{k=1}^{2^N} \alpha_i \beta_j p_{jk}^i \bar{q}_k = \sum_{j=1}^{2^N} \left(\sum_{k=1}^{2^N} \beta_j \cdot T_{jk}^{|\bar{x}|} \right) \bar{q}_k, \text{ siendo } T_{jk}^{|\bar{x}|} \text{ la matriz de transición equivalente asociada a la entrada } \bar{x}.$$

La condición de estabilidad puede expresarse, por tanto, en la forma :

$$\beta_k = \sum_{j=1}^{2^N} \beta_j \cdot T_{jk}^{|\bar{x}|}, \quad \forall k \in (1, 2, \dots, 2^N) \quad (1)$$

La interpretación de la ecuación anterior es la siguiente. Como β_j es la probabilidad de alcanzar el estado determinista S_j de la red o del autómata, $\bar{q} \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{2^N})$ estable bajo la entrada $\bar{x}$ significa que la probabilidad de alcanzar cualquier estado S_i , descrito por los vectores base de dicho espacio, es constante en el tiempo si mantenemos fija la entrada $\bar{x}$.

De la ecuación (1) se deducen fácilmente las siguientes propiedades :

1.- Los estados estables bajo una entrada $\bar{x}$ son vectores propios de valor propio 1 de la transpuesta de la matriz de transición asociada a dicha entrada.

2.- Si existen dos estados estables bajo una misma entrada, son estables todas sus combinaciones convexas.

3.- Si una matriz de transición es doblemente estocástica existe un estado estable bajo la entrada correspondiente a dicha matriz. Dicho estado estable tiene iguales todas sus componentes.

4.- Si una matriz de transición es estocástica regular existe un único estado estable sin ninguna componente cero.

El concepto de estado estable tiene una gran importancia ya que constituye el fundamento de los Transformadores Digitales de Probabilidad⁷, sistemas que actualmente tienen un gran interés técnico.

Definición: Un estado $\bar{q} \in C(R^{2^N})$ está englobado en una oscilación de longitud τ , $\tau > 1$, bajo la entrada $\bar{x} \in C(R^{2^M})$ si, partiendo de $\bar{q}$, éste vuelve a ser estado predecible, por primera vez, al cabo de τ transiciones o intervalos temporales, supuesto constante la entrada.

Si designamos por $T^{|\bar{x}|}$ la matriz de transición asociada a la entrada $\bar{x}$, las condiciones necesarias y suficientes para que $\bar{q}$ esté englobado en una oscilación de longitud τ son:

- $\bar{q} = \bar{q} \cdot (T^{|\bar{x}|})^\tau$, siendo $(T^{|\bar{x}|})^\tau$ la potencia τ -ésima de la matriz de transición.

- Los vectores $\bar{q} - \bar{q} \cdot (T^{|\bar{x}|})^{\tau/\alpha}$, siendo α factor primo de τ excepto la unidad, tienen alguna componente distinta de cero.

La primera condición indica que bajo dicha entrada, $\bar{q}$ está englobada en una oscilación de longitud τ , de un divisor de τ , o bien, que $\bar{q}$ es un estado estable. La segunda condición expresa que el estado $\bar{q}$ no se ha alcanzado en los $\tau - 1$ intervalos temporales anteriores.

El estudio de oscilaciones en Redes de Neuronas Formales tiene una gran importancia, ya que en ellas se basan la mayor parte de los modelos desarrollados para el estudio de procesos de aprendizaje⁸.

3.- REDES NEURONALES DETERMINISTAS

Al particularizar a este caso las expresiones anteriores, los únicos estados alcanzables son los descritos por los vectores de la base ortonormal, esto es, vectores cuyas componentes son todas nulas excepto una que es la unidad. Del mismo modo, las entradas posibles corresponderán a los vectores de su base ortonormal y que se han designado por $\bar{x}_m$.

De acuerdo con ello $\bar{q}_1 \equiv (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N)$, con $\beta_k = \delta_{ik}$, esto es:

$$\begin{aligned} \beta_k &= 0 \quad \forall k \neq i \\ \beta_i &= 1 \end{aligned}$$

La condición de estabilidad del estado $\bar{q}_1$ bajo la entrada $\bar{x}_m$ se reduce a:

$$T_{ij}^m = \delta_{ij}$$

siendo T^m la matriz de transición correspondiente a dicha entrada.

Este resultado, obtenido como una simple particularización de la teoría -- elaborada, concuerda con el determinado por otros autores ⁹.

Asimismo, las condiciones necesarias y suficientes para que el estado $\bar{q}_i$ - esté englobado en una oscilación de longitud τ bajo la entrada $\bar{x}_m$ se reducen en este caso a:

$$-\bar{q}_i = \bar{q}_i \cdot (T^m)^\tau, \text{ lo que equivale a } \delta_{ik} = \sum_{j=1}^{2^N} (T^m)_{jk}^\tau \delta_{ij} = (T^m)_{ik}^\tau$$

Así pues, la primera condición equivale a $(T^m)_{ii}^\tau = 1$.

- $\forall \alpha$ factor primo de τ , excepto la unidad, todos los vectores $\bar{q}_i - \bar{q}_i \cdot (T^m)^{\tau/\alpha}$ deben tener alguna componente distinta de cero.

Ello equivale a: $\sum_{j=1}^{2^N} | \delta_{ij} - (T^m)_{ij}^{\tau/\alpha} | \neq 0, \forall \alpha$, condición análoga a imponer $(T^m)_{ii}^{\tau/\alpha} = 0$.

De acuerdo con lo anterior, las condiciones necesarias y suficientes para que el estado S_i de una Red de Neuronas Determinísticas, descrito por $\bar{q}_i$, esté englobado en una oscilación de longitud τ son:

$$(T^m)_{ii}^\tau = 1$$

$$(T^m)_{ii}^{\tau/\alpha} = 0 \forall \alpha, \text{ factores primos de } \tau \text{ excepto la unidad.}$$

Dicho resultado concuerda con el obtenido mediante la Teoría de Oscilaciones en Redes Neuronales Determinísticas ⁹.

Otro punto importante es el diseño de Redes Neuronales Determinísticas capaces de realizar todos los modos posibles de oscilación. Para una red de N neuronas formales dicho número viene expresado por:

$$v = \sum_{\tau=2}^{2^N} (\tau-1)! \binom{2^N}{\tau} = \sum_{\tau=2}^{2^N} \frac{1}{\tau} v_{2^N}^\tau, \quad (2), \text{ con } v_b^n = \sum_{i=0}^{n-1} (b-i)$$

Para la síntesis de una red de N neuronas capaz de realizar todos los posibles modos de oscilación se puede proceder del siguiente modo. De la expresión (2) se deduce que el número de oscilaciones de longitud τ , con $\tau > 2^{N-1}$, es mayor que el correspondiente a oscilaciones de longitud $2^N - \tau$. De acuerdo con lo anterior, para minimizar el número de variables exteriores necesarias podemos asociar dos oscilaciones a cada matriz de transición: una de longitud τ , con $\tau > 2^{N-1}$, y otra de longitud $2^N - \tau$, oscilación que, evidentemente, envuelve a estados no englobados en la primera.

Procediendo de esta forma, si M es el número de variables exteriores necesarias para dicha red:

$$2^M \geq \sum_{\tau=2^{N-1}+1}^{2^N} (\tau-1)! \binom{2^N}{\tau} + \frac{(2^{N-1}-1)!}{2} \binom{2^N}{2^{N-1}},$$

lo que puede expresarse, asimismo, en la forma:

$$2^M \geq \frac{2^N!}{2^{N-1}!} \cdot \left\{ \frac{1}{2^N} \sum_{\tau=1}^{2^{N-1}} \frac{1}{2^{N-1}+\tau} \cdot v_{2^{N-1}}^\tau \right\}$$

Número menor que el obtenido mediante la teoría general de Redes Neuronales Determinísticas ⁹.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Fundación Juan March la ayuda prestada para la realización de este trabajo .

REFERENCIAS

- 1 .- W. Mc CULLOCH : "Embodiments of Mind" The M.I.T. Press (1965) .
- 2 .- R. MORENO : "Mathematical Biosciences" , 11 , 129 (1971) .
- 3 .- P. MARTINEZ : Tesis Doctoral . Facultad de Ciencias . Universidad de Zaragoza , (1974) .
- 4 .- P. MARTINEZ , R. MORENO , J. FERNANDEZ : Revista de Informática y Automática , 29-30 , 5 (1976) .
- 5 .- P. MARTINEZ , J. BARQUILLAS , J. CANTERO : Rev. Acad. Ciencias Zaragoza , 32 , (1977) , n^o 1 y 2 .
- 6 .- W. FELLER : "An introduction to probabilistic theory and its applications" John Wiley and Sons (1971) .
- 7 .- A. GILL : Journal of the Franklin Institute , 1 , 274 , (1962) .
- 8 .- J. FERNANDEZ : Tesis Doctoral . Facultad de Ciencias . Universidad de Zaragoza , (1976) .
- 9 .- E. CAIANIELLO : "Neural networks" Springer Verlag , 70 y 73 (1968) .

APARATO PARA LA MEDIDA DE SOLUBILIDADES DE GASES EN LIQUIDOS. SOLUBILIDADES DE HELIO, DEUTERIO, NITROGENO Y HEXAFLUORURO DE AZUFRE EN P-XILENO

J. Carnicer, F. Gibanel, J.S. Urieta y C. Gutierrez Losa

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

An apparatus for solubility of gases in liquids measurements similar to that designed by Ben Naim and Baer was built-up and tested. It is particularly suitable for gas pressures near 1 atm and can be used in a wide range of temperature.

Solubilities of He, D₂, N₂ and SF₆ in p-xileno between 15 and 30, 35 °C were determined and from the temperature variation of experimental solubilities, thermodynamic properties of these solutions at 25 °C and 1 atm partial pressure of gas were calculated.

INTRODUCCION

Es bien conocido el interés tanto teórico como práctico de las medidas de solubilidad de gases en líquidos. Desde el punto de vista teórico, y mediante el empleo de relaciones teóricas y semiempíricas, pueden servir para la investigación de la estructura de los líquidos y de las fuerzas intermoleculares. Desde el punto de vista práctico, son datos de interés en numerosos procesos técnicos, como pueden ser hidrogenación catalítica a escala industrial, estudio de sistemas refrigerantes, estudios biológicos, etc.

Tanto las medidas de solubilidad a altas presiones como a presiones próximas a una atmósfera son de gran utilidad teórica y práctica, pero los dispositivos para esos dos tipos de medidas difieren esencialmente debido a los distintos materiales que es necesario emplear para su construcción.

Nosotros hemos puesto a punto un aparato del tipo de Ben Naim y Baer¹⁾ para las medidas de solubilidades que reúne como mayores ventajas la de su sencillez, exactitud en las medidas y versatilidad. El dispositivo puede ser utilizado en un amplio rango de temperaturas y, además, puede operar con una amplia variedad de líquidos y en condiciones de presión parcial de gas próximas a la atmosférica. Con esta condición, los resultados pueden representarse adecuadamente en la forma standard propuesta por Battino y Clever²⁾, como fracción molar del gas disuelto en la fase líquida bajo una presión parcial de gas de una atmósfera.

Una vez comprobada la reproducibilidad y exactitud de las medidas obtenidas en este dispositivo mediante sistemas referenciales cuyos datos aparecen

en la bibliografía, se han determinado las solubilidades de cuatro gases, He, D_2 , N_2 y SF_6 , en p-xileno entre 15 y 30-35 °C.

DESCRIPCION DEL APARATO

El aparato, construido en vidrio, se muestra en la fig. 1. Consta esencialmente de un sistema de buretas para contener el gas y medir la cantidad disuelta, una vasija para la disolución y un manómetro de mercurio para la medida absoluta de la presión. Se puede operar con gas seco o con gas saturado de vapor. Las medidas pueden hacerse a presión constante, midiendo directamente el volumen de gas disuelto, o bien manteniendo el volumen constante y midiendo la caída de presión.

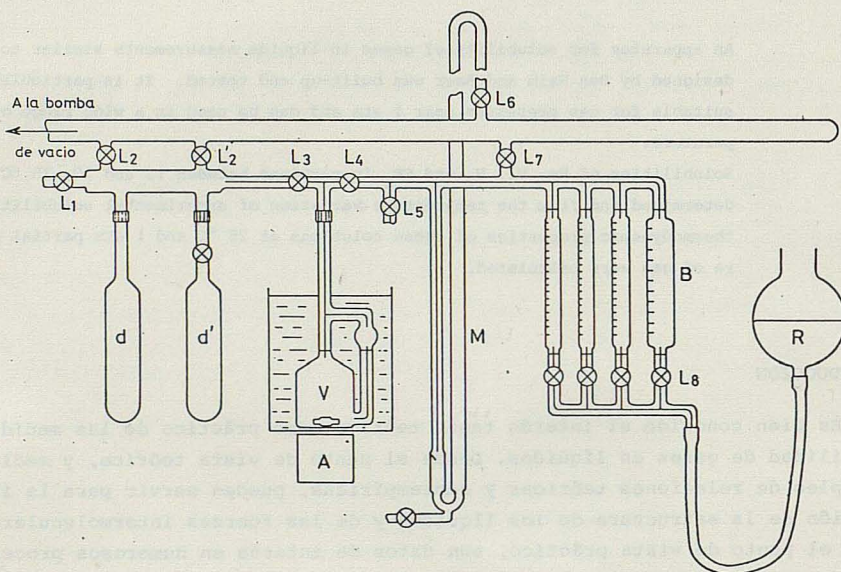


Figura 1.- Aparato para la medida de solubilidades de gases en líquidos.

La ventaja de operar con gas seco es que permite el manejo de ecuaciones termodinámicas más correctas a la hora de calcular la cantidad de gas disuelto y de que se evita el problema de si el gas se halla o no completamente saturado. Sin embargo, como resulta inevitable la presencia de un cierto "espacio perjudicial" donde el gas se satura de vapor, siempre resulta necesario hacer el cálculo de una cierta cantidad de gas en estas condiciones. No obstante, estos cálculos, en general, forzosamente aproximados, se refieren a cantidades más pequeñas que cuando se opera con toda la masa de gas saturada. Esta forma de operar es la obligada cuando se quiere determinar con este dispositivo solubilidades a temperaturas muy por encima de las normales en el ambiente.

Si se opera con el gas saturado de disolvente, es preciso un adecuado diseño de todo el aparato y, en especial, de la célula de disolución para no prolongar demasiado, antes de la disolución, el contacto entre la masa de disolvente y el gas, y evitar que éste difunda a través del líquido en cantidad

apreciable antes de provocar la agitación. Todos estos problemas se tuvieron en cuenta en el diseño de nuestro aparato.

Acoplado al dispositivo de medida se dispuso un sistema para la desgasificación de disolventes volátiles que consta de dos recipientes de unos 150 ml de capacidad, d y d', adecuados para la destilación del líquido.

La vasiija de disolución (fig. 2) responde básicamente al modelo diseñado por Ben Naim y Baer.¹⁾; es de unos 100 ml de volumen, posee una varilla magnética para agitación forrada de teflón y lleva adosada un capilar con un bulbo en la parte superior, siendo la finalidad de ambos el facilitar el proceso de disolución del gas.

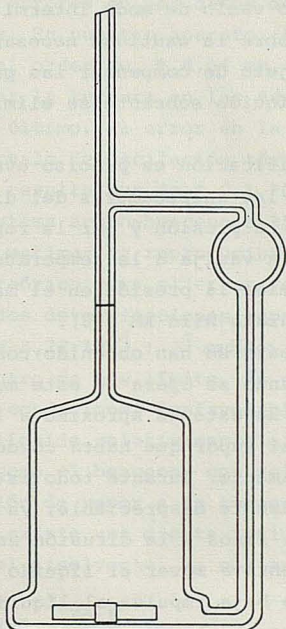


Figura 2.- Vasiija de disolución.

El manómetro es un tubo en U cuyas ramas tienen un diámetro interior de 10 mm. La rama corta se une al resto del aparato mediante un tubo capilar de 2 mm de paso. La rama larga comunica por su extremo superior con la línea principal de vacío a través de la llave L_6 y de un pequeño depósito adicional en U que, lleno parcialmente de mercurio al hacer el manómetro, permite asegurar el vacío de Torricelli en dicha rama.

El sistema de buretas está compuesto por cuatro buretas de 10, 10, 20 y 40 ml graduadas en divisiones de 0,05, 0,05, 0,1 y 0,5 ml respectivamente. Por su parte superior se hallan conectadas entre sí y al resto del aparato mediante capilares de 2 mm de diámetro interior, y por su extremo inferior se hallan conectadas a un reservorio de mercurio, R, mediante un tubo flexible. Merced al desplazamiento vertical de este reservorio, se puede variar la cantidad de mercurio que hace de cierre dentro de las buretas y fijar el volumen de gas en las mismas.

A partir de L_3 y hasta las buretas, todo el tubo es capilar con objeto de reducir al máximo el volumen de gas y hacer mínimas las influencias de las pequeñas variaciones de temperatura.

METODO OPERATORIO

Cuando el disolvente es volátil, se desgasifica en la parte del aparato destinada a tal fin. El líquido se destila varias veces de uno a otro recipiente, evacuándose de tiempo en tiempo la fase vapor con el gas desprendido y, mediante una última destilación, se pasa a la vasiija de medida. Cuando se trata de líquidos muy poco volátiles, la desgasificación se realiza en la propia vasiija de medida, moviendo el líquido y haciendo vacío de modo intermitente. A tal fin, se añade algo de líquido en exceso sobre la cantidad necesaria para enrasarlo hasta la marca de calibrado, con objeto de compensar las pérdidas por evaporación. Lograda la desgasificación, el líquido sobrante se elimina haciendo vacío.

En cualquier caso, al comenzar la desgasificación es preciso evacuar mediante pequeños tirones, con objeto de evitar las salpicaduras del disolvente. La desgasificación se comprueba por medida de la presión y por la reproducibilidad de las medidas. Enrasado el líquido en la vasiija a la temperatura de medida, se introduce el gas en el aparato y se mide la presión en el manómetro con ayuda de un catetómetro (se utilizó un aparato Wild KM 338).

Las medidas que se consignan en este trabajo se han obtenido con el gas saturado de vapor y una presión constante. Cuando se opera de este modo, se deja entrar el gas hasta que la presión parcial de este se aproxima a la atmosférica y se espera a que se evapore totalmente el vapor que habrá condensado parcialmente, y se estabilice la presión perfectamente. Durante todo este tiempo, la cantidad de gas que se disuelve es prácticamente despreciable, ya que el contacto gas-líquido es a través de capilares muy finos y la difusión es lenta.

Una vez alcanzado el equilibrio, se comienza a mover el líquido mediante el agitador. El movimiento de éste en la parte baja impulsa al líquido por la rama lateral de la vasiija, vertiéndose de nuevo en el cuerpo de la misma a través del tubo central. Al mismo tiempo, se origina una depresión del líquido en dicho cuerpo central que aumenta la superficie de contacto gas-líquido. La interfase se renueva así constantemente y favorece la disolución, que se realiza rápidamente. Conforme tiene lugar la disolución se tiende a producir un descenso de la presión, la cual se restablece, cuantas veces sea necesario, abriendo las llaves L_3 y dejando ascender el mercurio por las buretas. Se consigue así una disolución de más del 90% en pocos minutos, siendo necesarias unas cuatro horas para asegurar la total saturación.

Para tener la seguridad de que el gas no queda ocluido en pequeñas burbujas en el disolvente, después de la disolución se procede a una agitación suave, sin que el líquido llene del todo el bulbo existente en el capilar lateral.

El volumen de gas disuelto se mide en las buretas previamente calibradas. Antes de introducir el gas, el mercurio de R se habrá llevado hasta los niveles adecuados, de modo que al final de la disolución el volumen del gas residual ha de ser mínimo. Para ello es, a veces, necesario una medida de tanteo.

Si se opera con el gas seco, la diferencia de volúmenes nos da la cantidad de gas trasvasado a la izquierda de L_4 y debe entonces calcularse la cantidad de gas que existe en esta parte, sobre la masa líquida. En cualquier caso, el volumen leído en las buretas se corrige a la temperatura a la que el gas se encuentra en ellas.

Los datos de presiones de vapor de los líquidos puros, necesarios para los cálculos de solubilidades, se tomaron de la literatura³⁾.

PRECISION DE LAS MEDIDAS DE SOLUBILIDAD

Los límites de precisión de estas medidas vienen determinados esencialmente por los errores en los datos de la presión, temperatura y volumen medido en las buretas. En nuestro aparato, la imprecisión en la medida de la presión viene a ser del orden de $\pm 0,04$ mm. En la medida del volumen viene dada fundamentalmente por la lectura en las escalas de las buretas y puede darse como $\pm 0,01$ ml, y, por último, el error en la medida de la temperatura puede estimarse como el intervalo de oscilación térmica en el baño de aire en que se hallan las buretas, y resulta ser de $\pm 0,1$ °C. Sobre estas bases, los cálculos efectuados para el sistema argon-benceno a 25 °C, que se utilizaron como referencia adecuada para estimar la reproducibilidad de las medidas con el aparato, dieron un margen teórico para el error relativo en la fracción molar del soluto del 0,7%. Las dos determinaciones experimentales que se llevaron a cabo (1ª medida: $x_2(1 \text{ atm}) = 8,22 \cdot 10^{-4}$; 2ª medida: $x_2(1 \text{ atm}) = 8,23 \cdot 10^{-4}$) dieron diferencias muy por dentro de ese límite, lo cual resulta muy satisfactorio si se tiene en cuenta las condiciones desfavorables en que se realizaron, a saber, presión de vapor del líquido relativamente alta y masa gaseosa saturada de vapor. Para solventes como el benceno, con relativamente altos valores del volumen molar y de la presión de vapor a la temperatura de la experiencia, ha de tenerse en cuenta que existe una cierta influencia de la presión del gas sobre la presión de vapor del disolvente. No obstante, si se considera la expresión aproximada:

$$\Delta p_1^0 \approx \frac{v_{0,1}}{RT} p_1^0 p_2 \quad (1)$$

donde $v_{0,1}$ representa el volumen molar del benceno, p_1^0 la presión de vapor de éste y p_2 la presión parcial de gas, se observa que las correcciones vienen a ser del orden de 0,3 mm de mercurio, que supone un error en las solubilidades que cae, en nuestro caso, muy por dentro, de la imprecisión instrumental antes calculada.

Al representar el $\ln x_2$ frente a $\ln T$ y tomar las distancias de los puntos experimentales a la recta media en el intervalo térmico considerado, se obtienen también desviaciones standard, para las solubilidades, de ese mismo orden.

Finalmente, la exactitud de las medidas en el dispositivo experimental se contrastó comparando los resultados por nosotros obtenidos para el sistema argon-agua a 19,7 °C y 25,7 °C ($x_2(1 \text{ atm}, 19,7 \text{ °C}) = 2,76_9 \cdot 10^{-5}$, $x_2(1 \text{ atm}, 25,7 \text{ °C}) = 2,42_9 \cdot 10^{-5}$) con los que aparecen como referencia en la bibliografía²⁾. Las diferencias halladas, del 0,3% y del 0,7%, para las respectivas solubilidades, resultan perfectamente aceptables para este sistema.

SOLUBILIDADES DE He, D₂, N₂ Y SF₆ EN p-XILENO

El disolvente empleado en nuestro estudio fue p-xileno ("u.c.b. pur", $\geq 99,5\%$), líquido no polar y de baja presión de vapor, y los solutos fueron He ($\geq 99,995\%$), D₂ ($\geq 99,4\%$), N₂ ($\geq 99,997\%$) y SF₆ ($\geq 99,5\%$), todos ellos de la firma S.E.O. Nuestras medidas de presión de vapor del p-xileno entre 12,5 y 37,5 °C concuerdan satisfactoriamente con los datos de la bibliografía³.

Las temperaturas de experiencia fueron 15, 20, 25, 30 y 35 °C, y los resultados obtenidos para los cuatro sistemas estudiados se recogen en la tabla I.

T A B L A I

Fracción molar del gas disuelto a una atmósfera de presión parcial, $x_2 \cdot 10^4$ (1 atm), en p-xileno.

Gas	Temperatura °C				
	15	20	25	30	35
He	0,965 ₃	1,04 ₂	1,10 ₁	1,71 ₁	--
D ₂	3,48 ₆	3,60 ₂	3,69 ₂	3,79 ₈	--
N ₂	6,10 ₄	6,22 ₇	6,29 ₀	6,37 ₂	--
SF ₆	39,6 ₄	37,5 ₅	36,5 ₇	35,0 ₁	34,5 ₂

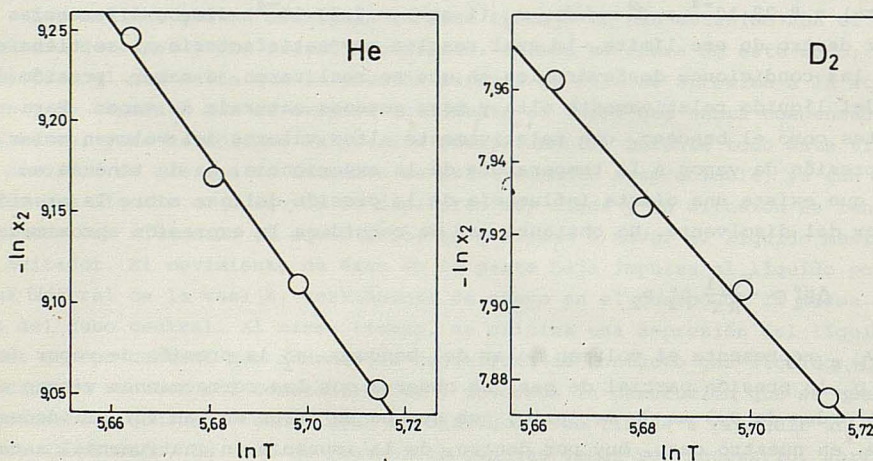


Figura 3.- Variación con la temperatura de las solubilidades de He y D₂ en p-xileno

Wilhelm y Battino⁴) han medido las solubilidades de He y SF₆, ambos en p-xileno, y los resultados obtenidos a 25 °C, fueron $x_{He} = 1,07 \cdot 10^{-4}$ y $x_{SF_6} = 3,717 \cdot 10^{-3}$.

En las figuras 3 y 4, se representa $-\ln x_2$ frente a $\ln T$ ajustándose los valores mediante rectas cuyas ecuaciones son:

$$p\text{-xileno} + \text{He} : -\ln x_2 (1 \text{ atm}) = 30,519 - 3,7569 \ln T$$

$$p\text{-xileno} + D_2 : -\ln x_2 (1 \text{ atm}) = 17,371 - 1,662 \ln T$$

$$p\text{-xileno} + N_2 : -\ln x_2 (1 \text{ atm}) = 12,053 - 0,822 \ln T$$

$$p\text{-xileno} + SF_6 : -\ln x_2 (1 \text{ atm}) = -6,188 + 2,071 \ln T$$

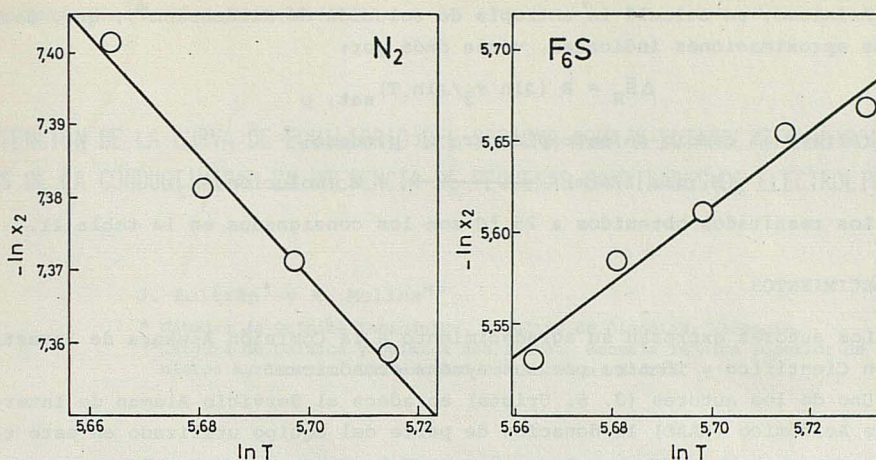
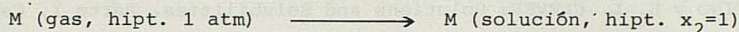


Figura 4.- Variación con la temperatura de las solubilidades de N_2 y SF_6 en p-xileno.

Utilizando estas ecuaciones se ha calculado los valores de las magnitudes termodinámicas para el proceso hipotético de disolución,



Se calcularon los incrementos de la entalpía libre, entalpía y entropía que, para ese proceso y admitiendo comportamiento ideal para la fase gaseosa y la validez de las leyes para las soluciones diluidas, vienen dadas por las ecuaciones aproximadas⁵⁾:

$$\Delta \bar{G}^o = -RT \ln x_2$$

$$\Delta \bar{H}^o = RT [\partial \ln x_2(\text{sat}) / \partial \ln T]$$

$$\Delta \bar{S}^o = R \{ [\partial \ln x_2(\text{sat}) / \partial \ln T] + \ln x_2(\text{sat}) \} \quad (2.a,b,c)$$

en las que $x_2(\text{sat})$ es el valor de la fracción molar de M en la solución a la presión parcial de una atmósfera, estimada a partir de la presión total despreciando la no idealidad de la mezcla del gas M con el vapor del solvente.

T A B L A II

Magnitudes termodinámicas para el proceso de disolución de los gases He, D_2 , N_2 y SF_6 en p-xileno, a 25 °C y 1 atm de presión parcial del gas.

GAS	$\Delta \bar{G}^o$	$\Delta \bar{H}^o$	$\Delta \bar{S}^o$	$\Delta \bar{S}_H$
	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
He	22,59	9,3	-0,044	0,031
D_2	19,59	4,1	-0,052	0,014
N_2	18,27	2,0	-0,054	0,007
SF_6	13,90	-5,1	-0,064	-0,017

Asimismo, se calculó la entropía de solución de Hildebrand⁶⁾, que, usando las aproximaciones indicadas, viene dada por:

$$\Delta \bar{S}_H = R (\partial \ln x_2 / \partial \ln T)_{\text{sat}, p}$$

y se refiere al cambio de entropía para el proceso:



Los resultados obtenidos a 25 °C son los consignados en la tabla II.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica por sus ayudas económicas.

Uno de los autores (J. S. Urieta) agradece al Servicio Aleman de Intercambio Académico (DAAD) la donación de parte del equipo utilizado en este trabajo.

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

1. A. BEN NAIM y S. BAER: Trans. Far. Soc. 59, 2735 (1963)
2. a) R. BATTINO y H. L. CLEVER: Solutions and Solubilities. Parte I, Cap. VII; Ed. A. Weissberger. Wiley, Nueva York (1975). b) R. BATTINO y H. L. CLEVER: Chem. Rev. 66, 395 (1966).
3. a) R. C. WEAST, S. M. SELBY y Ch. D. HODGMAN: Handbook of Chemistry and Physics, 59 Ed. CRC Press. West Palm Beach, Florida (1978). b) J. TIMMERMANS: Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier, Nueva York (1950).
4. J. E. BYRNE, R. BATTINO y E. WILHELM: J. Chem. Thermodynamics 7, 515-522 (1975).
5. A. E. SHERWOOD y J. M. PRAUSTNITZ: Am. Inst. Chem. Eng. J. 8, 519 (1962); errata, 9, 246 (1963).
6. D. M. HILDEBRAND, J. M. PRAUSTNITZ y R. L. SCOTT: Regular and Related Solutions, Cap. VIII. Van Nostrand Reinholds. Nueva York (1970).

OBTENCION DE LA CURVA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA AGUA/N-BUTANOL/ETANOL POR MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD EN PRESENCIA DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE ELECTROLITO

J. Beltrán* y A. Molina**

* Cátedra de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Valencia.

**Cátedra de Química y Química Analítica. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica. Madrid.

The equilibrium curve of the components of the system water/n-butyl alcohol/ethyl alcohol is studied by their modifications when small amounts of an electrolyte are added. The inversion process is detected by conductivity measuring.

INTRODUCCION

En nuestro laboratorio se ha utilizado la técnica de medidas de la conductividad para el estudio de sistemas ternarios en los cuales al menos uno de sus componentes se comportaba como electrolito^{1,2,3}.

Como ya adelantamos en uno de nuestros trabajos anteriores¹, se han ampliado las posibilidades del método, pudiendo llegar a aplicarlo en sistemas donde ninguno de los componentes sea electrolito.

Para realizar este estudio se ha elegido el sistema agua-n-butanol-etanol por haber sido establecida anteriormente su curva de equilibrio a partir de medidas de índice de refracción³ y así poder comparar estos valores con los obtenidos por medidas de la conductividad.

La técnica de trabajo utilizada es la descrita en las publicaciones indicadas; pero en este caso se ha medido la conductividad de las mezclas de los componentes del sistema en presencia de indicios de una sustancia electrolito.

En la bibliografía se citan sistemas en los que la presencia de sustancias extrañas alteran profundamente la miscibilidad de los componentes⁴. Sin embargo, en las experiencias realizadas se ha podido comprobar que si el electrolito se encuentra en muy pequeña cantidad, la miscibilidad no se altera prácticamente y sólo, si su concentración es relativamente alta, se observa un cambio en la solubilidad respecto a la de los componentes puros, comprobándose que esta influencia es distinta según la zona del diagrama que se considere.

El electrolito utilizado ha sido el NaCl y en experiencias realizadas con -

electrolitos distintos no se ha encontrado diferencia apreciable en su comportamiento.

DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

Análogos a los descritos en nuestro anterior trabajo¹.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Se prepararon mezclas iniciales de agua y n-butanol de distintas proporciones relativas, pero de cantidades totales semejantes y para tener el mismo número de moles de electrolito en todas ellas, parte de la masa de agua se tomó una disolución de NaCl, de forma que se tuvieran en todos los casos $2 \cdot 10^{-6}$ moles de electrolito.

Para obtener el punto del diagrama correspondiente a la miscibilidad de agua en n-butanol se partió de una mezcla monofásica de n-butanol y una pequeña cantidad de agua en la que se encontraba disuelto el NaCl, a la que se iba añadiendo agua pura. Después de cada adición era necesario esperar unos minutos hasta tener un valor de conductividad constante. Se observó que tenía lugar una disminución del intervalo de tiempo necesario para alcanzar el equilibrio al aumentar la cantidad de agua, llegando a obtenerse de forma casi instantánea cuando el sistema estaba cerca del límite de miscibilidad.

Este hecho se ha atribuido a la lentitud del proceso de difusión del agua a través del n-butanol, siendo más rápido cuando aumenta la proporción del agua en el n-butanol porque el medio tendrá unas características más afines con ella.

Esta experiencia se encuentra representada en la figura I. Los datos complementarios, así como los de las sucesivas experiencias se dan en la TABLA I.

TABLA I

EXPERIENCIA	COMPOSICION INICIAL				COMPONENTE AÑADIDO	COMPOSICION DEL PUNTO DE EQUILIBRIO		
	gr A	gr B	% A	% B	V(ml)	% A	% B	% E
1	2,0031	16,0489	11,27	88,73	2,08	20,44	79,56	0,00
2	9,9530	0,0	100,0	0,0	1,03	92,30	7,70	0,00
3	2,9678	6,9173	30,03	69,97	1,15	27,50	64,10	8,40
4	4,3213	6,4873	39,98	60,02	1,49	34,91	53,00	12,09
5	5,2299	5,2819	49,75	50,25	2,12	42,92	43,34	13,74
6	14,7931	10,1720	59,25	40,75	5,13	50,98	35,05	13,97
7	6,9956	3,0365	69,73	30,27	1,95	60,45	26,24	13,31
8	7,5672	2,2731	76,90	23,10	1,88	67,12	19,80	13,08
9	7,7881	1,4732	84,09	15,91	1,57	74,16	14,03	11,81
10	8,3345	1,0512	88,80	11,20	1,33	80,10	9,89	10,01

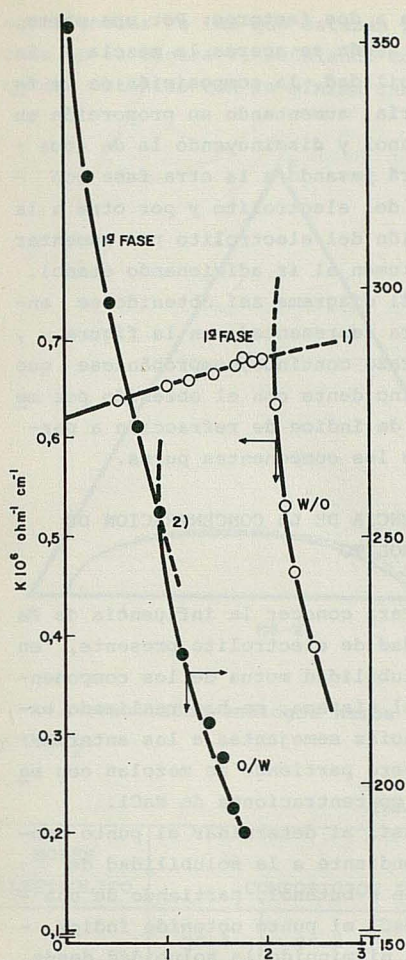
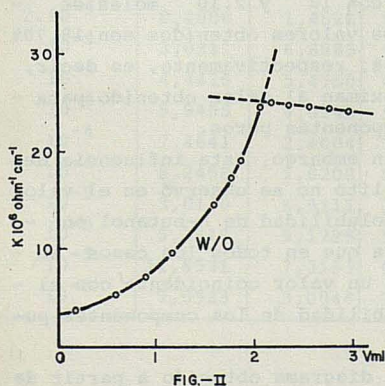


FIG.-I
hasta la adición de 2,9 ml. a partir de la cual sólo se obtuvo la emulsión W/O independientemente de la agitación.



La solubilidad de n-butanol en agua se obtuvo adicionado n-butanol a agua con electrolito. Los valores de la conductividad van disminuyendo al aumentar el volumen, hasta alcanzar la miscibilidad, produciéndose a partir de entonces un descenso mayor debido a que parte del electrolito pasará a la fase emulsionada. Los valores correspondientes a esta experiencia se encuentran también representados en la figura I.

Las siguientes experiencias corresponden al cálculo de la miscibilidad de los tres componentes, obtenidas al adicionar etanol a mezclas de agua con electrolito y n-butanol.

Las experiencias 3, 4 y 5 corresponden a emulsiones W/O, estando representada la última de ellas en la figura II.

En la experiencia 6 se tiene el cambio correspondiente al proceso de inversión, como se deduce de su representación, dada en la figura III; donde se observa que inicialmente se obtiene una emulsión del tipo O/W, pero después de adicionar 1 ml. de etanol se produce el proceso de inversión formándose una emulsión W/O, con un valor de la conductividad mucho más bajo. Pero en estas condiciones, modificando la agitación, dejando en reposo el sistema y poniéndolo de nuevo en agitación, se presentó indistintamente uno y otro tipo de emulsión, lo cual indica que ambos tienen estabilidades muy semejantes. Esto se observó

Un estudio más amplio de este proceso se verá en un artículo posterior.

Las líneas de puntos corresponden a la variación que hubiera seguido la emulsión de haber tenido sólo la inversión inicial.

Las experiencias 7 a 10 (representada la primera de ellas en la figura IV) ya corresponden a emulsiones del tipo O/W, donde se tiene una disminución de la conductividad de la mezcla, consecuencia de la que se produce en la fase continua (fase acuosa). La variación de la conductividad de esta fase es -

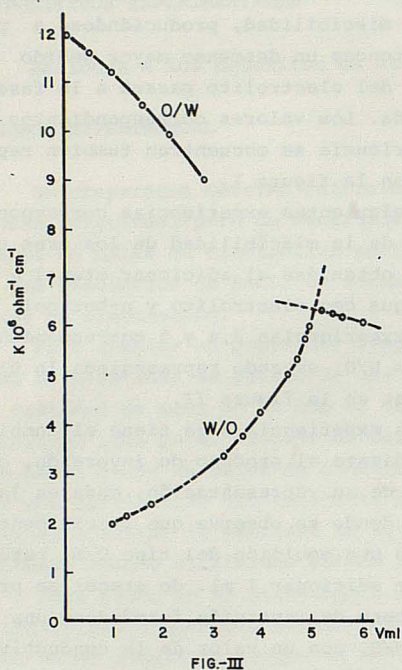


FIG.-III

disolución en la que existían 2.10^{-4} moles de NaCl, el punto obtenido indica

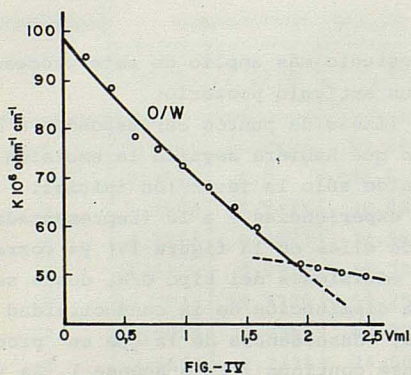


FIG.-IV

debida a dos factores. Por una parte, a que según se acerca la mezcla a la miscibilidad, la composición de la fase varía, aumentando su proporción en n-butanol y disminuyendo la de agua - que irá pasando a la otra fase con parte del electrolito y por otra a la dilución del electrolito por aumentar el volumen al ir adicionando etanol.

El diagrama así obtenido se encuentra representado en la figura , con trazo continuo, comprobándose que es coincidente con el obtenido por medidas de índice de refracción a partir de los componentes puros.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ELECTROLITO

Para conocer la influencia de la cantidad de electrolito presente, en la solubilidad mutua de los componentes del sistema, se han realizado experiencias semejantes a las anteriores, pero partiendo de mezclas con mayores concentraciones de NaCl.

Así, al determinar el punto correspondiente a la solubilidad de agua en n-butanol, partiendo de una disolución en la que existían 2.10^{-4} moles de NaCl, el punto obtenido indica que ha disminuido la solubilidad desde el 20,44% calculado anteriormente a 18,58% en este caso. Realizando la misma experiencia partiendo de disoluciones con 10^{-4} y 2.10^{-5} moles de NaCl los valores obtenidos son 18,70% y 20,14%, respectivamente, es decir, se aproximan al valor obtenido para los componentes puros.

Sin embargo, esta influencia del electrolito no se observó en el valor de la solubilidad de n-butanol en agua, ya que en todos los casos se llegó a un valor coincidente con el de solubilidad de los componentes puros.

El diagrama obtenido a partir de

experiencias en las que estaban presentes $2 \cdot 10^{-4}$ moles de NaCl se ha representado en la figura V, señalando con línea discontinua cuando empieza a separarse del obtenido con la mínima cantidad de electrolito, representado en línea -

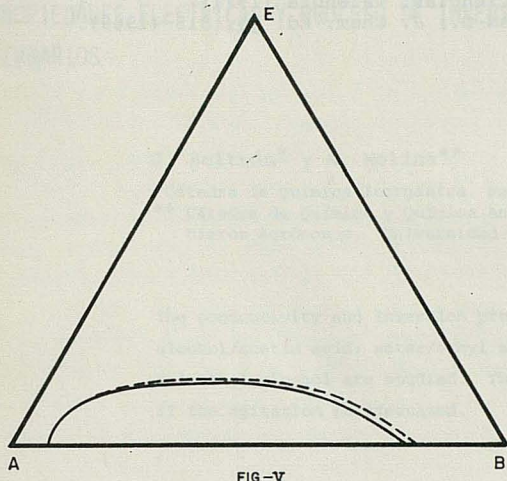


FIG-V

continua. Como se observa, la diferencia entre los dos diagramas es apreciable en la zona donde hay gran proporción de butano, aproximándose los resultados al aumentar la cantidad de agua.

Calculando puntos del diagrama para las concentraciones intermedias de electrolito indicadas anteriormente, se observó que ambas líneas empiezan a coincidir antes, según disminuye esta concentración.

En estos casos las gráficas obtenidas son semejantes a las anteriores, pero naturalmente con valores mucho mayores de la conductividad. En la TABLA II se dan los datos correspondientes a estas experiencias.

A resultados análogos hemos llegado utilizando como electrolitos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y CaCl_2 .

TABLA II

MOLES ELECTROLITO	COMPOSICION INICIAL				COMPONENTE AÑADIDO	COMPOSICION DEL PUNTO DE EQUILIBRIO		
	gr A	gr B	% A	% B	V (ml)	% A	% B	% E
$2 \cdot 10^{-4}$	2,0817	16,3543	11,29	88,71	1,65	18,58	81,42	0,0
10^{-4}	2,0264	16,6800	11,01	88,99	1,77	18,70	81,30	0,0
$2 \cdot 10^{-5}$	2,1038	16,6661	11,21	88,79	2,10	20,14	79,86	0,0
$2 \cdot 10^{-4}$	8,4006	1,4522	85,26	14,74	9,00	92,30	7,70	0,0
10^{-4}	3,0311	6,8885	30,56	69,44	1,51	27,28	62,00	10,72
10^{-4}	4,4416	5,4750	44,79	55,20	2,11	38,35	47,28	14,37
10^{-4}	5,9495	4,0245	59,65	40,35	2,10	51,14	34,60	14,26
10^{-4}	7,4641	2,4604	75,21	24,79	2,0	64,88	21,39	13,73
10^{-4}	8,2458	1,6200	83,58	16,42	1,68	73,67	14,47	11,86
10^{-5}	3,0110	6,9111	30,35	69,65	1,25	27,60	63,37	9,03
10^{-5}	5,2819	5,1295	50,73	49,27	2,12	43,73	42,46	13,81
10^{-5}	11,8531	7,3153	61,84	39,16	3,82	53,46	33,00	13,54
10^{-5}	7,0523	3,0044	70,13	29,87	1,93	60,90	25,95	13,15

BIBLIOGRAFIA

1. J. BELTRAN, J. ALAMO y A.MOLINA; ION, 424 vol. XXXVI (1976).
2. J. BELTRAN y A. MOLINA; ION, 437 vol. XXXVII (1977).
3. J. ALAMO: "Nuevo método de determinación de diagramas de fase". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Valencia (1971).
4. FRANCIS, ALFRED W.; SMITLE, NORMAN O.; J. Chem. Ed. 46, 815 (1969).

PROPIEDADES ELECTRICAS Y PROCESO DE INVERSION EN LAS EMULSIONES DE SISTEMAS TERNARIOS

J. Beltrán* y A. Molina**

*Cátedra de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Valencia.

** Cátedra de Química y Química Analítica. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica. Madrid.

The conductivity and inversion process of the ternary systems: water/n-butyl alcohol/acetic acid; water/ethyl acetate/acetic acid and water/n-butyl alcohol/ethyl alcohol are studied. These systems can be considered as emulsions if the agitation is adequate.

INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo es exponer la idea de que los sistemas polifásicos tales como el integrado por las mezclas inmiscibles de agua/n-butanol/-ácido acético pueden ser considerados como emulsiones, si bien, carecen de una de las propiedades generales de estas que es la de su estabilidad, siendo necesario mantener el sistema en agitación para que una de las fases se pueda considerar dispersa en el seno de la otra.

Esta idea se ha comprobado aplicando a los sistemas ternarios estudiados en trabajos anteriores^{1,2,3} ecuaciones desarrolladas para las emulsiones en general, donde se relaciona la conductividad de cada una de las fases con la del sistema en agitación y el volumen relativo de éstas.

El comportamiento como tales emulsiones se confirma al observar que estos sistemas presentan el fenómeno de inversión pudiendo pasarse de emulsiones W/O a O/W y viceversa.

PARTE EXPERIMENTAL

En las ecuaciones propuestas para sistemas dispersos, se relaciona el valor de la conductividad de la emulsión con el de cada una de las fases y el volumen relativo de éstas. Al aplicar estas ecuaciones a nuestros sistemas, se ha sustituido el valor de la conductividad de la emulsión y los de cada una de las fases por los valores experimentales, calculando el valor de volumen relativo, el cual se ha comparado con el calculado experimentalmente.

De esta forma, entre las ecuaciones propuestas por diversos autores^{4,5,6,7} se ha comprobado que la dada por de la Rue y Tobias⁵ es la que mejor se cumple, pero sin aplicar las simplificaciones propuestas por estos autores.

La ecuación es la siguiente:

$$\frac{K - K_p}{K_m - K_p} \left(\frac{K_m^{1/3}}{K} \right) = 1 - \phi$$

donde K es la conductividad de la emulsión, K_m la de la fase continua, K_p la de la fase emulsionada y ϕ el volumen relativo de las fases.

Las ecuaciones simplificadas son $\frac{K}{K_m} = (1 - \phi)^{3/2}$ para emulsiones O/W - para las que $K_m \gg K_p$ y $\frac{K}{K_m} = \frac{1}{(1 - \phi)^3}$ para las emulsiones W/O en las cuales $K_m \ll K_p$. Teniendo en cuenta la naturaleza de las fases, estas suposiciones no pueden hacerse en nuestros sistemas.

En la TABLA I se dan los datos obtenidos de la experiencia realizada partiendo de 12,4670 gr. de agua y 6,9820 gr. de n-butanol a los que se fue adicionando ácido acético.

TABLA I

Tipo de emulsión	$K \cdot 10^6$ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	$K_p \cdot 10^6$ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	$K_m \cdot 10^6$ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	ϕ teórico	ϕ experimental
O/W	229	5,4	312	0,19	0,28
O/W	290	7,6	430	0,25	0,28
O/W	338	10,7	520	0,26	0,28
O/W	405	18,7	620	0,26	0,29
O/W	442	30,2	670	0,26	0,27
O/W	457	36,3	680	0,25	0,31
O/W	461	46,2	685	0,26	0,32
O/W	460	66,0	670	0,26	0,31
O/W	451	87,0	640	0,26	0,26

En la TABLA II se dan los datos correspondientes a la experiencia en la que se preparó una mezcla inicial de 14,7931 gr. de agua y 10,1720 gr. de n-butanol y $2 \cdot 10^{-6}$ moles de NaCl, a la que se fue adicionando etanol.

TABLA II

Tipo de emulsión	$K \cdot 10^6$ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	$K_p \cdot 10^6$ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	$K_m \cdot 10^6$ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	ϕ teórico	ϕ experimental
O/W	12,0	0,2	31,4	0,48	0,46
O/W	11,5	0,3	30,2	0,48	0,46
O/W	11,1	0,4	29,2	0,49	0,51
W/O	2,0	29,2	0,4	0,44	0,49
O/W	10,5	0,5	28,2	0,50	0,49
O/W	10,0	0,6	27,6	0,51	0,58
O/W	9,0	0,9	26,4	0,55	0,58
W/O	3,2	26,4	0,95	0,39	0,42

INVERSION

El estudio de nuestras emulsiones no puede hacerse en función de los agentes emulsionantes, como se indicó anteriormente. Por esto, para tener formada la emulsión es necesario mantener las fases en agitación, ya que será este factor el que aporte la energía necesaria para desarrollar la gran superficie interfacial existente entre las fases en emulsión, quedando en el sistema como energía potencial, lo cual dará lugar a un sistema con un grado considerable de inestabilidad termodinámica. Por tanto, al cesar la agitación, el sistema tenderá a reducir la superficie interfacial, rompiéndose la emulsión, y quedando las fases separadas según su densidad.

De acuerdo con esto, se ha comprobado que cuando ambas fases tienen volúmenes semejantes, se separan mucho antes que cuando una de ellas está en pequeña concentración.

Como se observa, el factor volumen relativo tiene importancia en el proceso de ruptura de la emulsión, y también se ha encontrado determinante del proceso de inversión en nuestros sistemas.

Para estudiar este factor vamos a considerar dos formas de evolución del sistema. Una hacerlo a lo largo de una línea de enlace, y otra por adición a los dos componentes parcialmente miscibles del tercer componente.

En el primer caso, cuando la evolución se produce siguiendo una línea de enlace, permanecerá constante la composición de las fases y sólo cambiará su proporción relativa. Se ha observado que si la línea de enlace es muy próxima a la base del triángulo, donde se representa la variación de composición de los dos componentes parcialmente miscibles, la inversión se produce de acuerdo con la teoría de Ostwald, es decir, cuando $\phi = 0,74$ (la fase dispersa tiene un volumen del 74% del volumen total del sistema).

Sin embargo, en experiencias semejantes, pero realizadas siguiendo líneas de enlace próximas al punto del sistema, donde la composición de las fases es mucho más parecida, la inversión tiene lugar para valores de ϕ próximos a 0,62. Este último hecho, también se observa cuando la evolución del sistema se produce por adición del tercer componente a la mezcla inmiscible de los otros dos.

Estos valores pueden interpretarse teniendo en cuenta que la teoría de Ostwald se refiere a emulsiones con dos fases de naturaleza distinta, en las cuales es necesario llegar a empaquetamiento denso para que las gotas que forman la fase dispersa estén en contacto y se produzca la inversión.

Suponiendo que esta diferencia entre las fases no existiera, caso ideal de que ambas tuvieran la misma composición, la inversión debería producirse en el momento en el que una de ellas estuviera en una proporción superior al 50%.

Cuanto más se separen las fases de este caso ideal, existirá mayor diferencia entre ellas, tendrán mayor tensión interfacial y será necesario una mayor concentración de la fase dispersa para producirse la inversión.

En nuestras experiencias, cuanto mayor es la concentración del tercer componente, más parecida es la composición de las fases, acercándose el sistema al caso ideal antes indicado.

Cuando se hace evolucionar al sistema según una línea de enlace que corresponde a fases conjugadas con pequeño porcentaje del tercer componente, la

composición de las fases es mucho más diferente que cuando este componente está en mayor proporción, y por esto la inversión tiene lugar para una concentración de fase dispersa de acuerdo con la teoría de Ostwald o muy próxima a ella.

Cuando la evolución se realiza por adición del tercer componente a los dos parcialmente miscibles, la fase dispersa llega a tener mayor volumen que la continua cuando la composición de las fases es muy próxima y por esto se produce la inversión para valores menores de $\phi = 0,74$.

Se ha comprobado que también tiene influencia en el proceso de inversión el factor mecánico de la agitación. Así, cuando las fases tienen volúmenes semejantes, al iniciar la agitación con el agitador magnético y girar el vástago del agitador, éste hace que la fase inferior produzca un remolino y vaya englobando a la fase superior, con lo cual ésta quedará dispersa, aunque su volumen sea algo mayor. Por ejemplo, en el sistema agua/n-butanol/ácido acético, cuando inicialmente se parte de una mezcla agua/n-butanol en la cual la fase rica en n-butanol presenta el 55% del volumen total, empieza a formarse un tipo de emulsión O/W y se presenta la inversión cuando esta fase alcanza aproximadamente el 68%. Debido a esto, es posible realizar la experiencia sin que se presente inversión, si al modificar la agitación inicialmente se forma la emulsión W/O donde la fase más voluminosa sea la continua.

Sin embargo, este factor no tiene influencia cuando la diferencia de volúmenes es mayor, por ejemplo que una fase presente el 65% del volumen total, donde siempre se ha observado que empieza siendo fase continua la más voluminosa.

También se ha comprobado que realizando una experiencia manteniendo en un caso la agitación y en otro modificándola (dejando el sistema en reposo después de cada adición hasta que las fases se han separado), la inversión se produce en el segundo caso para una concentración de fase dispersa algo más pequeña. Ocurre como si una vez formado un tipo de emulsión el sistema presentara una cierta inercia a cambiar. Este hecho se produce para cualquier forma de evolución del sistema, incluso cuando se le hace evolucionar a lo largo de una línea de enlace en uno u otro sentido.

Este resultado está de acuerdo con las observaciones realizadas en emulsiones estabilizadas por agentes emulsionantes, para los cuales se encuentra una dependencia de la inversión con la historia previa de la emulsión, que P. Becher⁸ ha llamado "histéresis de la inversión".

Además de la agitación se ha encontrado que existe otro factor, la tensión interfacial, determinante del tipo de emulsión cuando no hay gran diferencia en la concentración de las fases. Así cuando ambas fases están cerca del 50% en volumen, el tipo de emulsión formado en los sistemas agua/n-butanol/ácido acético y en el agua/n-butanol/etanol es O/W, es decir, la fase más densa es la fase continua, de acuerdo con lo que se ha indicado anteriormente al estudiar la influencia de la agitación. Sin embargo, el sistema agua/acetato de etilo/ácido acético, en las mismas condiciones presenta el tipo de emulsión W/O.

Para el agua y el n-butanol sus tensiones superficiales son semejantes, por lo cual su tensión interfacial es mínima, factor que no se ve prácticamente afectado por la presencia del tercer componente, ácido acético o etanol, al repartirse éste casi por igual entre las dos fases. Por el contrario, existe

gran diferencia entre las tensiones superficiales del agua y el acetato de etilo, por lo que la tensión interfacial es considerable siempre que las fases no tengan una composición muy parecida. Si inicialmente se tiene una mezcla de agua y acetato de etilo, la tensión interfacial tiene el valor máximo y el tipo de emulsiones que se forma cuando no hay diferencia en el volumen de las fases está determinado por este factor, quedando emulsionada la fase de mayor tensión superficial, es decir, la fase acuosa. Al adicionar ácido acético la tensión interfacial empieza a disminuir, y cuando este componente ha modificado la composición de las fases y la relación de las tensiones superficiales se aproxima a la unidad, el sistema tiene un comportamiento análogo al de los otros dos.

Por otra parte, en este sistema, al ser las líneas de enlace casi paralelas a la base del triángulo y la curva prácticamente simétrica, la variación del volumen relativo de las fases es muy pequeña cuando se le hace evolucionar perpendicularmente a las líneas de enlace. Así, cuando la inversión se produce en estos casos, es debido, precisamente, a que ha disminuido la tensión interfacial por lo que si la fase más voluminosa hasta ahora ha sido la emulsionada, pasará a ser fase continua.

El efecto de la temperatura en el proceso de inversión de las emulsiones ha sido menos estudiado en la bibliografía, relacionándose, en general, con la solubilidad del emulsionante siendo este un factor decisivo en algunos casos^{9, 10, 11}. En nuestros sistemas no se ha observado ninguna influencia en intervalos semejantes a los considerados en los trabajos indicados. Así, se ha calculado la curva de equilibrio del sistema agua/n-butanol/ácido acético a 26,7° C y a 35°C obteniendo resultados análogos respecto a la inversión, no encontrándose, por otra parte, gran modificación en la solubilidad de los componentes.

Otro hecho a considerar es la relación de los electrolitos con el proceso de inversión. Cuando se han adicionado las cantidades de electrolito necesarias para detectar variaciones de conductividad no se ha observado ninguna modificación, tanto si los electrolitos eran monovalentes, como de carga superior, produciéndose la inversión para iguales concentraciones de fases que estando los componentes puros.

BIBLIOGRAFIA

1. J. BELTRAN, J. ALAMO y A. MOLINA: ION, 424, vol. XXXVI (1976).
2. J. BELTRAN y A. MOLINA: ION, 437, vol. XXXVII (1977).
3. J. BELTRAN y A. MOLINA: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 34, 133 (1979).
4. K.W. WAGUER: Arch. Elektrotech 2, 371 (1914).
5. R.E. de la RUE and C.W. TOBIAS: J. Electrochem. Soc. 106, 827 (1959).
6. R.E. MEREDITH and C.W. TOBIAS: J. Appl. Phys. 31, 1270 (1960).
7. T. HANAI: "Rheology of emulsions". Ed. P. Sherman New York, Macmillan (Pergamon Press) (1963).
8. P.J. BECHER: Soc. Cosmetic Chem. 9, 141 (1958).
9. V.E. WELLMAN and H.V. TARTAR: J. Phys. Chem. 34, 379 (1930).
10. P.A. REBINDER, Gol'demberg, N.L. and Ab G.A.: Kolloid Zhur 9, 67 (1947).
11. T. ISEMURA and Y. KIMURA: Mem. Inst. Sci. Ind. Research. Osaka Univ. 6, 104 (1948).

ESTUDIO DE SISTEMAS TERNARIOS MEDIANTE MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD. USO DE ELECTROLITOS INDICADORES

J. Beltrán y C. Meseguer

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Valencia.

In order to construct the phases-diagram for the ternary system water-ethyl alcohol-isoamyl alcohol by means of conductivity measures, we have added quantities of sodium chloride, small enough, so as not influencing in the miscibility relations and making the system conductor.

INTRODUCCION

Las medidas de la variación que experimenta el índice de refracción o la conductividad de un sistema, cuando tiene lugar un cambio en la miscibilidad al ir variando de forma continua su composición total, pasando de estar formado por dos fases a una o viceversa, permiten construir la curva de equilibrio de sistemas ternarios¹.

Hay sistemas para los que la conductividad eléctrica de las fases que los integran es tan pequeña que resulta difícil detectar los cambios de fase por medidas de conductividad. Por ejemplo, el sistema formado por agua-alcohol etílico-co-alcohol isoamílico. En estos casos, se puede usar el método de medidas de conductividad agregando una cantidad suficientemente pequeña de un electrolito para no alterar las relaciones de miscibilidad y sin embargo comunicar al sistema una conductividad suficiente.

Para ello se ha utilizado en lugar de agua, disoluciones diluidas de cloruro sódico que al aumentar la conductividad del sistema nos ha permitido calcular la curva de equilibrio del sistema anteriormente citado por medio de medidas de conductividad.

Para poder determinar la influencia de cantidades pequeñas de electrolito, se ha construido el diagrama en identidad de condiciones y ausencia de cloruro sódico por medidas de índice de refracción.

OBTENCION DE LA CURVA DE EQUILIBRIO POR MEDIDAS DE INDICE DE REFRACCION

Utilizando medidas de índice de refracción se ha construido la curva de equilibrio del sistema agua-alcohol etílico-alcohol isoamílico a 25°C.

Para la construcción se ha seguido el siguiente procedimiento: supongamos una mezcla bifásica formada por 19,52 g de agua y - 8,25 g de alcohol isoamílico. Manteniendo en agitación se mide el índice de refracción y se determinan las variaciones que experimenta cuando se añaden volúmenes crecientes de etanol. Cuando la cantidad de

etanol añadida es la suficiente para que se produzca una sola fase, aparece un punto singular en la curva que representa los índices de refracción frente al volumen de etanol añadido (fig. 1).

Reiterando las medidas para otras mezclas de dos de los componentes, por adición de un tercero, se obtiene la curva de equilibrio del sistema.

Representando gráficamente el índice de refracción correspondiente a los puntos singulares de las distintas curvas experimentales frente al porcentaje en agua de los mismos se obtiene la fig. 2.

En la fig. 3 se representa la curva de equilibrio del sistema agua-alcohol etílico-alcohol isoamílico.

Mediante los datos representados en la fig. 2 se pueden construir las líneas de enlace del diagrama. A partir de la mezcla a que nos hemos referido en la construcción de la fig. 1, a la que se añaden cantidades crecientes de etanol, se obtienen una serie de puntos situados en la región bifásica (hasta llegar al punto singular). La

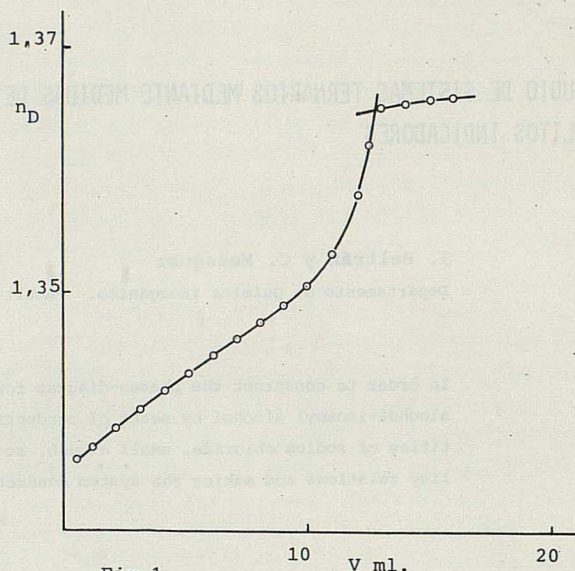


Fig.1

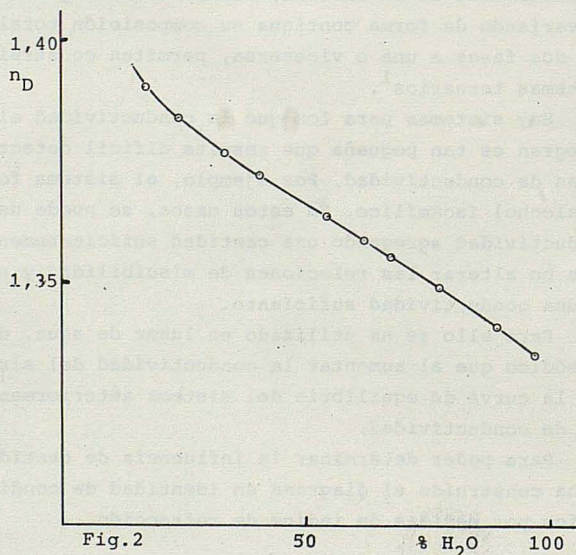


Fig.2

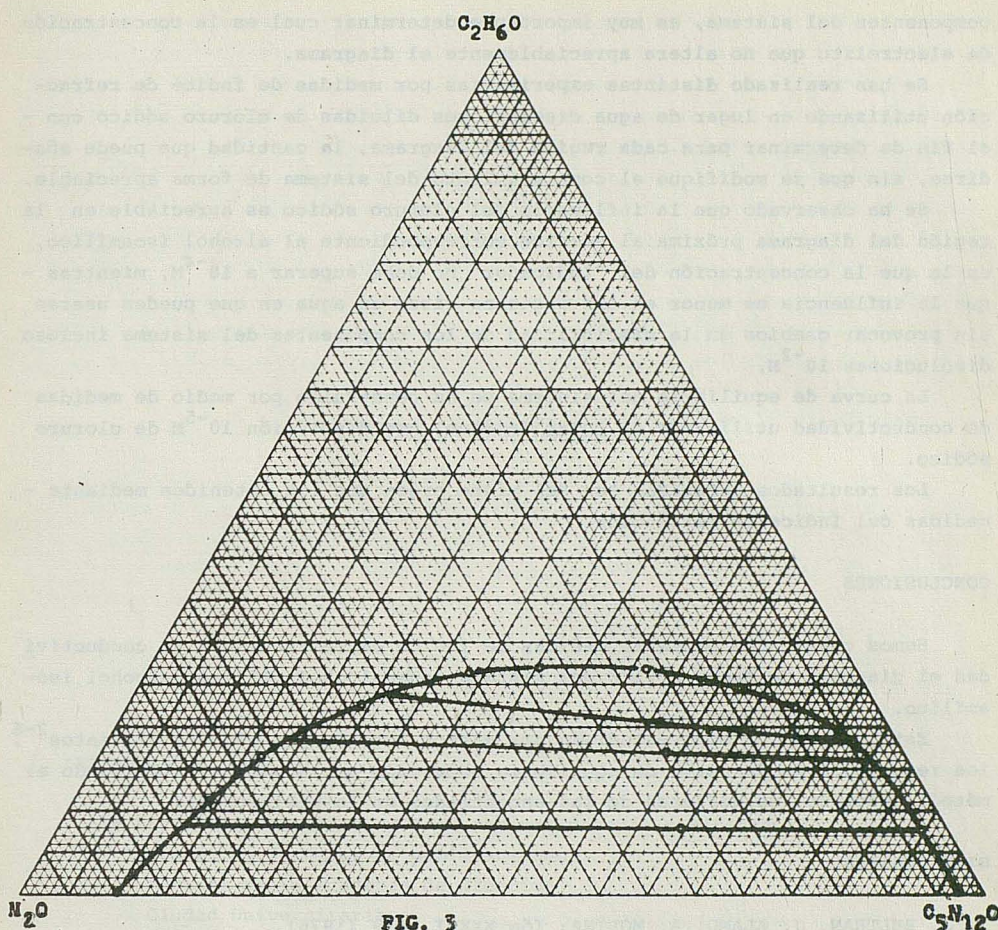


FIG. 3

mezcla bifásica se desdobra en dos fases y la medida del índice de refracción de una de las fases nos da, utilizando la fig. 2, el porcentaje en agua de esta, que corresponde a un punto situado en la Curva de equilibrio. Uniendo el punto figurativo de esta fase con el correspondiente a la composición de la mezcla que se ha desdoblado, y prolongando la recta hasta que corte por el otro extremo a la curva de equilibrio se obtienen las líneas de enlace que aparecen en la fig. 3.

INFLUENCIA DE LA INTRODUCCION DE CLORURO SODICO EN LA CURVA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA

Como ya hemos dicho, para construir la curva de equilibrio correspondiente al sistema agua-alcohol etílico-alcohol isoamílico por medidas de conductividad se puede añadir una pequeña cantidad de un electrolito "indicador". Como quiera que la presencia de impurezas influye en la miscibilidad mutua de los -

componentes del sistema, es muy importante determinar cual es la concentración de electrolito que no altera apreciablemente el diagrama.

Se han realizado distintas experiencias por medidas de índice de refracción utilizando en lugar de agua disoluciones diluidas de cloruro sódico con el fin de determinar para cada región del diagrama, la cantidad que puede añadirse, sin que se modifique el comportamiento del sistema de forma apreciable.

Se ha observado que la influencia del cloruro sódico es apreciable en la región del diagrama próxima al vértice correspondiente al alcohol isoamílico, en la que la concentración del "indicador" no debe superar a $10^{-4}M$, mientras que la influencia es menor en las regiones ricas en agua en que pueden usarse sin provocar cambios en la miscibilidad de los componentes del sistema incluso disoluciones $10^{-2}M$.

La curva de equilibrio del sistema se ha construido por medio de medidas de conductividad utilizando en lugar de agua, una disolución $10^{-5}M$ de cloruro sódico.

Los resultados obtenidos son del mismo orden que los obtenidos mediante medidas del índice de refracción.

CONCLUSIONES

Hemos construido mediante medidas de índice de refracción y de conductividad el diagrama de fases a $25^{\circ}C$ del sistema agua-alcohol etílico- alcohol isoamílico.

Este sistema ha sido estudiado por varios autores por métodos distintos²⁻⁶; los resultados de la curva de equilibrio obtenidos por nosotros, utilizando el método descrito, no difieren de los encontrados en la bibliografía.

BIBLIOGRAFIA

1. J. BELTRAN, J. ALAMO, A. MOLINA: Ión XXXVI, 639 (1976).
2. F. FONTEIN: Z. Phys. Chem. 73, 212 (1910).
3. P. BRUN: Comp. rend. 182, 1219 (1926).
4. BONNER: J. Phys. Chem. 14, 738 (1910).
5. DUCLAUX: Ann. Chim. Phys. 7, 264 (1876).
6. PFEIFFER: Z. Phys. Chem. 9, 444 (1892).