

# Sobre los principios de la Nanotecnología:

*una justificación matemática de por qué los  
materiales compuestos pueden tener propiedades  
insospechadas si los componentes tienen una crítica  
diminuta escala*



**J.I. Díaz**

**Instituto de Matemática Interdisciplinar &  
Departamento de Matemática Aplicada  
Universidad Complutense de Madrid**



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA MATEMÁTICA,  
ESTADÍSTICA E INVESTIGACIÓN OPERATIVA (IMEIO)**

Universidades Complutense y Politécnica de Madrid



<http://www.mat.ucm.es/imeio/>

**Madrid, 14 de Noviembre 2016**

# 1. Introducción

## Las primeras nanotecnologías



### The First Nanotechnologists

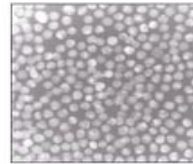
Ancient stained-glass makers knew that by putting varying, tiny amounts of gold and silver in the glass, they could produce the red and yellow found in stained-glass windows. Similarly, today's scientists and engineers have found that it takes only small amounts of a nanoparticle, precisely placed, to change a material's physical properties.

#### Gold particles in glass

Size: 25 nm  
Shape: sphere  
Color reflected:

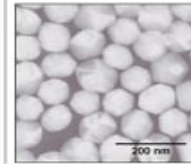


100 nanometers =  
0.0001 millimeter



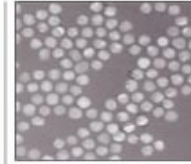
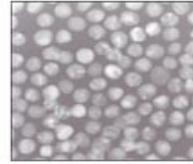
#### Silver particles in glass

Size: 100 nm  
Shape: sphere  
Color reflected:



Had medieval artists been able to control the size and shape of the nanoparticles, they would have been able to use the two metals to produce other colors. Examples:

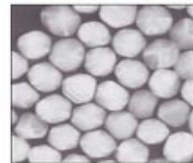
Size: 50 nm  
Shape: sphere  
Color reflected:



Size: 40 nm  
Shape: sphere  
Color reflected:



Size: 100 nm  
Shape: sphere  
Color reflected:



Size: 100 nm  
Shape: prism  
Color reflected:



Source: Dr. Chad A. Mirkin, Institute of Nanotechnology, Northwestern University

\*Approximate

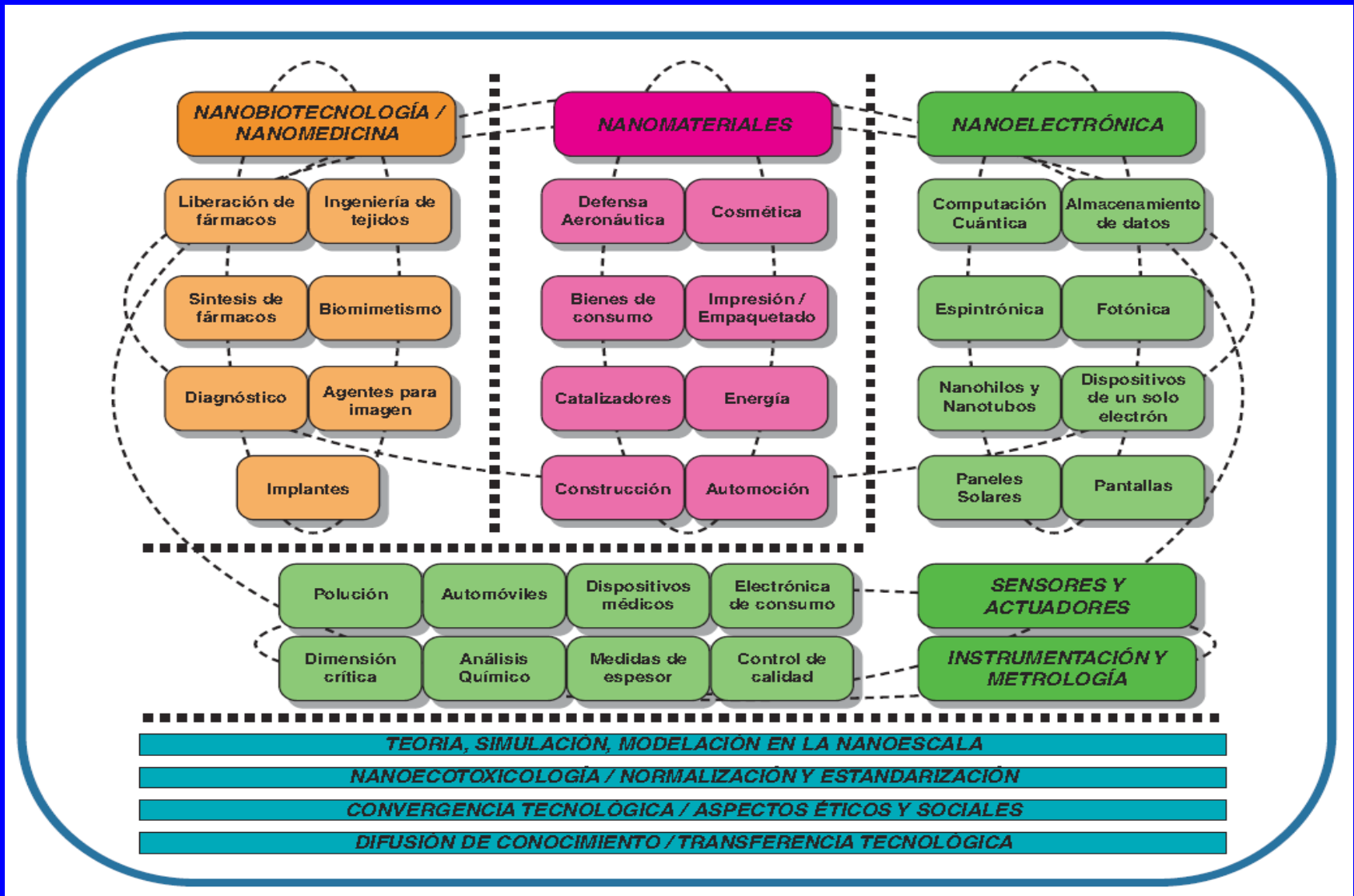


nP. Oro (nm)		nP. Plata (nm)	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ø = 25</li> <li>- Esfera</li> <li>- Rojo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ø = 100</li> <li>- Esfera</li> <li>- Amarillo</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ø = 50</li> <li>- Esfera</li> <li>- Verde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ø = 40</li> <li>- Esfera</li> <li>- Azul</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ø = 100</li> <li>- Esfera</li> <li>- Naranja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ø = 100</li> <li>- Prisma</li> <li>- Rojo</li> </ul>	
Oro en masa	amarillo	Color plata	Plata en masa

Un nanómetro es la milésima parte de la micra (milmillonésima parte del metro)

**$10^{-9}$**   
**1 nanómetro**

# Nanociencia y Nanotecnología



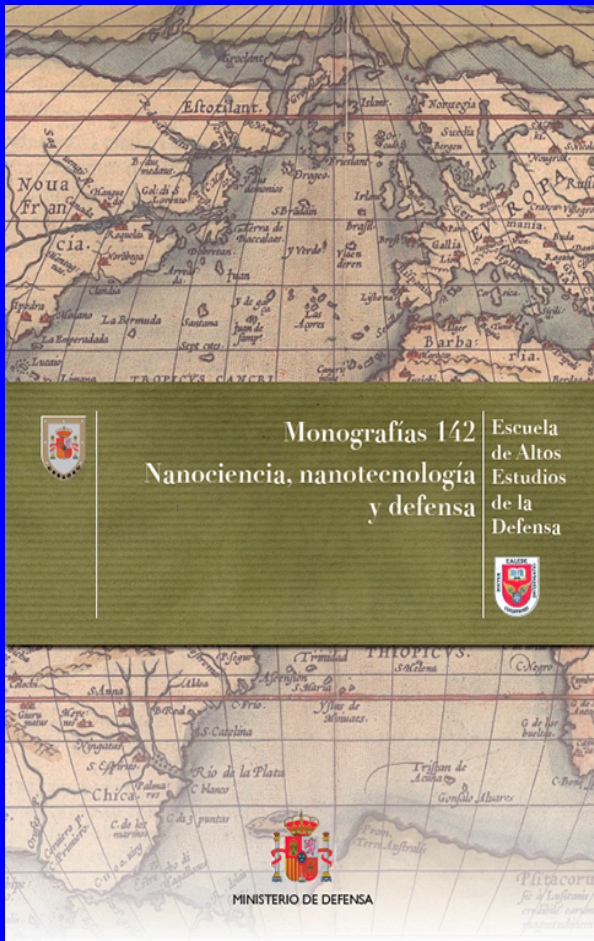
Nanociencia y Nanotecnología en España, Ministerio de Educación, 2011.

[//canal.uned.es/uploads/material/Video/22627/NanocienciaEnEspana.pdf](http://canal.uned.es/uploads/material/Video/22627/NanocienciaEnEspana.pdf)



<http://publicaciones.defensa.gob.es/inicio/libros/libro/nanociencia-nanotecnolog%C3%ADa-y-defensa.-n%C2%BA-142?>

The screenshot shows the website interface for the Spanish Ministry of Defense's publications. At the top, there is a search bar and navigation links for 'contacto', 'registrarse / iniciar sesión', and 'español'. Below this, the 'Subdirección General de Publicaciones y Patrimonio' is identified. A main navigation bar includes 'Catálogo editorial', 'Libros', 'Revistas', and 'eBooks'. The 'Libros' section is active, displaying the book 'Nanociencia, nanotecnología y defensa. Nº 142'. The book details include the author 'Escuela de Altos Estudios de la Defensa', the publication year '2014', the ISBN '978-84-9091-009-2', and the NIPOs '083-14-241-X' (paper) and '083-14-242-5' (e-edition). There are also options to view conditions and add the book to a cart.



*Presidente:*  
**Excmo. Sr. D. Jesús Ildefonso Díaz Díaz**  
Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
*Vocales*  
**Excmo. Sr. D. Antonio Hernando Grande**  
Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
**Excmo. Sr. D. Fernando Briones Fernández-Pola**  
Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
*D. Julio Plaza del Olmo*  
Unidad de Fotónica. Instituto Tecnológico La Marañosa  
**D. Jesús Carlos Gómez Pardo**  
Teniente Coronel del Ejército de Tierra



# Plan de esta clase:

**1. Introducción divulgativa (continuación)**

**2. Un ejemplo de técnicas matemáticas relevantes en Nanotecnología: HOMOGENEIZACIÓN (exposición “elemental” con algún detalle más matemático)**

**2.1. Generalidades sobre la Teoría de la Homogeneización.**

**2.2. Demostración de la convergencia para el problema unidimensional.**

**2.3. Un resultado más reciente (2016): cambio de propiedades estructurales en escalas críticamente pequeñas.**

# 1. Introducción (divulgación)

- El objetivo principal de la monografía fue ilustrar el enorme impacto que la Nanotecnología (NT) y la Nanociencia (NC) están teniendo ya, y tendrán en los próximos años, en la sociedad y muy en especial en la Defensa.

## Secuencia de tecnologías disruptivas

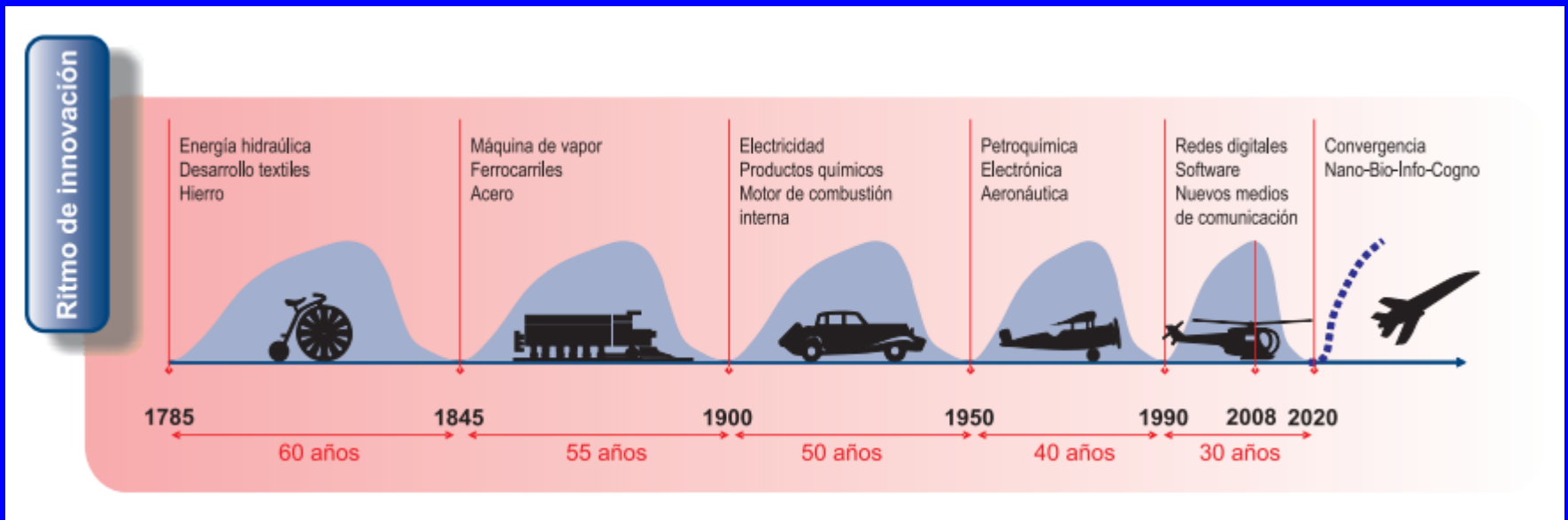


- El progreso de la sociedad humana, en todas sus acepciones, ha estado siempre jalonado por los avances científicos y tecnológicos.
- El ritmo con el que esos avances han venido irrumpiendo en la sociedad, marcando nuevas etapas de progreso, cambiando los usos y costumbres de los habitantes de cada época, ha ido aumentando cada vez más.
- De un enorme espaciamiento entre ellos, de la escala de siglos (como fue el caso del descubrimiento y control del fuego, la talla de piedras, la agricultura, la construcción, la cerámica, la metalurgia, los tejidos, etc.) hemos pasado a cambios que se producen a escalas cada vez más cortas: apenas se han asimilado los cambios de una nueva tecnología cuando irrumpe otra nueva aún más impactante que la mejora.



Joseph Alois **Schumpeter** (1883-1950), “ciudadano del mundo”: nacido en Moravia (actualmente República Checa), profesor de Economía en las universidades de Viena, Czernowitz (actual Chernovtsi, Ucrania), Graz y Bonn, a sus 36 años Ministro de Economía de Austria. En 1932 se instaló en Estados Unidos, como profesor de la Universidad de Harvard donde permaneció hasta su fallecimiento.

Schumpeter sistematizó su teoría de la repercusión económica (y social) de los “ciclos de innovación” en su libro *Business Cycles: A theoretical, historical and statistical analysis of the Capitalist process* de 1939.





Algo de terminología básica:

- Una micra es la milésima parte de un milímetro (tamaño de una bacteria pequeña, del núcleo de una célula animal,...).
- Un nanómetro es la milésima parte de la micra (milmillonésima parte del metro)
- En un nanómetro lineal decenas de átomos, ...

El mundo en potencias de 10, ... : Astronomía, Astrofísica, Cosmología,...

El mundo de lo nanométrico: mundo invisible a simple vista.

- Microscopios, Premios Nobel,...
- Conferencia de R. Feynman en 1959, “al fondo hay sitio”
- Grandes sorpresas: las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales pueden ser muy diferentes a los que observamos en nuestro mundo macroscópico. Algo sólido se puede volver líquido, un material aislante se puede convertir en conductor, algo inerte en un catalizador, etc.

- La Nanociencia y la Nanotecnología estudian cómo fabricar y controlar las estructuras de nanopartículas. Crear nuevos materiales con propiedades deseadas que son de utilidad en electrónica, óptica, biomateriales, medicina, tecnología de la comunicación, materiales nanoestructurados para la exploración espacial, nanofibras para nuevos productos textiles y hasta en la producción de energía.



- Sabemos fabricar ya al nivel más eficiente posible, podemos verlo, simularlo, entenderlo y demostrarlo.
- Es una nueva revolución científica y tecnológica. Estamos en un punto en el cual la ciencia ficción comienza a confundirse con la realidad.



Figura 2: **Una hormiga lleva un microchip de un milímetro cuadrado entre sus mandíbulas. Foto: Reuters.**

# La revolución industrial del siglo XXI

## **NANO-TECNOLOGÍA :**

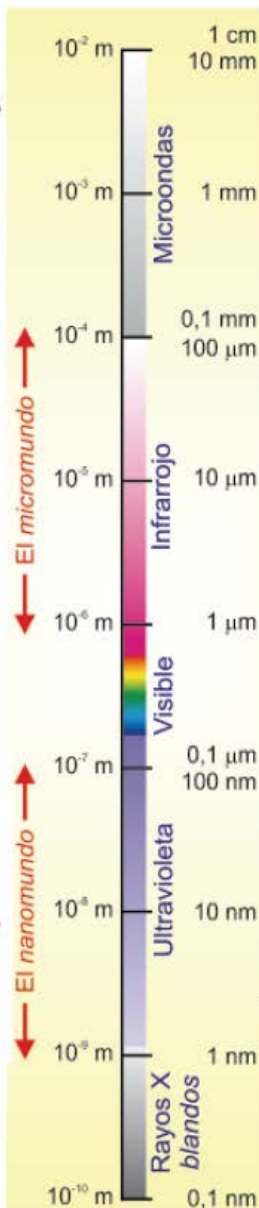
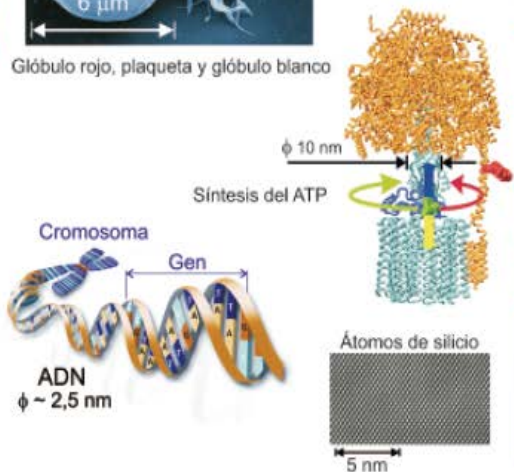
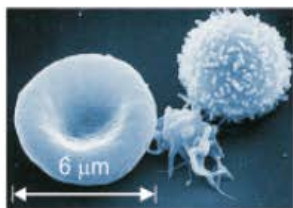
Ciencias y Tecnologías de la observación, comprensión y manipulación de la materia en la escala de los nanómetros en la que aparecen propiedades específicas que dependen del tamaño .

**ESCALA MESOSCOPICA :** Escala en la que las inusuales propiedades de las estructuras, objetos, sistemas complejos y dispositivos se rigen por leyes de la física cuántica (dualidad onda/corpusculo, principio de indeterminación, exclusión de Pauli, interferencia cuántica, ...) (1-100nm)

**NANO-BIO-TECNOLOGÍA :** Sistemas Nanométricos capaces de auto-ensamblarse, auto-organizarse, reproducirse y evolucionar.....  
( Proteínas, ADN, enzimas, virus, células,... organismos vivos)

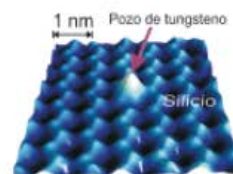
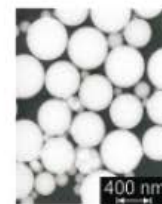
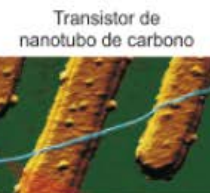
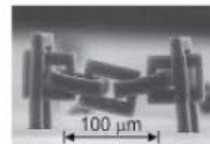
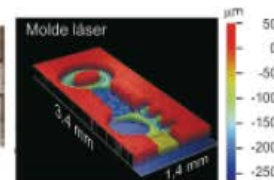
## El mundo natural

De abajo a arriba



## El mundo artificial

De arriba a abajo





Nano-particle paint to prevent corrosion

Thermo-chromic glass to regulate the influx of light

Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for displays

Photovoltaic film that converts light into electricity

LEDs are now powerful enough to compete with light bulbs

Scratchproof, coated windowpanes using the lotus effect

Menu card made of electronic cardboard

Nanotubes for new notebook displays

Fabrics coated to resist stains

Piezo mats prevent annoying vibrations

Hip joints made from biocompatible materials

The helmet maintains contact with the wearer

Intelligent clothing measures pulse and respiration

The Bucky-tube frame is as light as a feather, yet strong

Fuel cells provide power for mobile phones and vehicles

Magnetic layers for compact data memory



Recubrimientos para sistemas *stealth*. Sistemas robóticos (no tripulados) de reconocimiento y combate



Simbiosis  
Hombre-Máquina



Sensores para unidades de medida inercial de alta integración (*munición inteligente*)



Materiales nanoestructurados para mejorar la funcionalidad y aumentar las prestaciones



PROPULSORES más eficaces por el empleo de nanopartículas. Mejoras en los trajes espaciales

Nanotecnología para el Espacio,

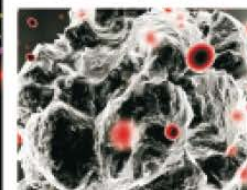
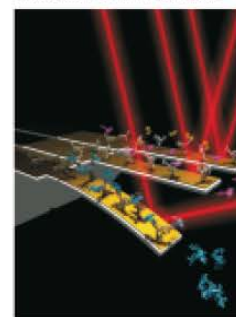


la Seguridad, y la Defensa

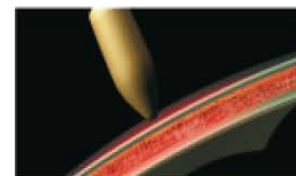
Proyecto del Ascensor Espacial (NASA)



DEFENSA CBRE (Química-Bacteriológica-Radiológica-Explosivos)  
Micro/Nano Sensores  
Nanopartículas descontaminantes



Blindajes flexibles (líquidos)



ENVASADO de ALIMENTOS (polímeros dopados con nanoarcillas)

PURIFICACIÓN de AGUA (membranas nanoporosas)



Héctor GUERRERO - INTA (2007)



COMBATIENTE FUTURO: *sistema crítico* que al integrar micro/nano-tecnologías tendrá capacidades extendidas (percepción, protección, fuerza, comunicación) que redundarán en una mayor conciencia situacional, letalidad y supervivencia para cumplir su MISIÓN





**COSMÉTICOS, CREMA SOLARES e HIDRATANTES** con nanopartículas



**GAFAS de SOL**  
Lentes anti-reflejantes y alta resistencia al rallado



**TEXTIL**  
Nueva fibras para el control del olor; antimanchas; tejidos antibacterianos



**DEPORTE.** Estructuras con nanofibras de carbono, aleaciones en nanofase, y materiales con nanoarcillas

## Nanotecnología para el bienestar



**OCOTRÓNICA**  
Joysticks con funcionalidades extendidas. Realidad virtual



**VIVIENDA.** Proyecto "Nanohouse"

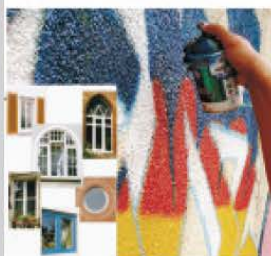


**ELECTRODOMÉSTICOS**  
Sistemas de purificación con nanopartículas de plata



**REVESTIMIENTOS de SUPERFICIES**

Protecciones anti-graffiti, vitrocerámicas, cristales autooscurecibles, muebles de exterior



**COMPLEMENTOS NUTRICIONALES y ADITIVOS ALIMENTICIOS**



**ALIMENTACIÓN.** Envases alimentarios biodegradables. Materiales de barrera



Héctor GUERRERO & Susana MARTÍN - INTA (2007)

Lunes, 4 de marzo de 2013 EL CONFIDENCIAL | VANITATIS

# COTIZALIA

El Confidencial

Noticias Opinión Cotizaciones Fondos Finanzas Personales Foros Ej. Telefónica. (Tel) Acciones

BLOGS ¿Te gusta Cotizalia? Síguenos en [Facebook](#), [Twitter](#) o [iCotizados](#)

Cotizalia.com > EMPRENDEDORES > Alejandro Laso

## Tecnología 100% española para hacer a los buques invisibles al radar



Enviar  
Comentar  
Imprimir  
Facebook 56  
Twitter 77  
g+1 0  
in Share  
Menéame 35

TEMAS  
o Elecciones Generales  
o Mariano Rajoy

Alejandro Laso - Sígueme en [Twitter](#) 25/02/2011 12:15h  
Podría tratarse del guión perfecto para una película, pero es la realidad que

DESCARGA NUESTRA NUEVA APP

El Confidencial

DESCARGA NUESTRA NUEVA APP

Protagonistas

"Si las bases de tu proyecto no están bien, el castillo se derrumbará"

"Somos conscientes de estar abriendo un camino; estamos creando un mercado y eso es difícil"

"En muchos casos, las ideas toman mayor importancia que la inversión"

"Tenemos que hacer un esfuerzo extra para ofrecer valor añadido"

La patrullera de 45 metros de eslora aparecía en la pantalla del radar como si fuese una inofensiva lancha.



micromag

WHO WE ARE our team WHAT WE DO nuestros servicios RESULTS NEWS press CONTACT with us

### Radar Absorbent Material

Tabarca: Radar Absorbent Canvas to cover surfaces that cannot be treated with paint

Who we are

What we do

Results



# NANOMATH2014

1<sup>ST</sup>-3<sup>RD</sup> OCTOBER, UNIVERSITY OF ZARAGOZA

## TENTATIVE SPEAKERS

**RAÚL ARENAL, INA**

*ELECTRON TOMOGRAPHY ON NANOMATERIALS: FROM BASICS TO APPLICATIONS*

**WOLFGANG BACSA, UNIVERSITY OF TOULOUSE**

*TITLE TO BE CONFIRMED*

**VINCENT CREGAN & TIM MYERS, CRM**

*NANOPARTICLE MELTING AND GROWTH*

**JESUS ILDEFONSO DÍAZ, IMI**

*ON SEMICONDUCTORS AND FREE BOUNDARIES*

**ABDERRAZZAK DOUHAL, INAMOL**

*WATCHING MOLECULAR INTERACTION WITH NANOCAVES: RELEVANCE TO NANOPHOTONICS, NANOCATALYSIS AND NANOMEDICINE*

**HOLGER KOHR, KTH ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY IN STOCKHOLM**

*NANO-TOMOGRAPHY IN ELECTRON MICROSCOPY II*

**FERNANDO LANGA, INAMOL**

*SIGNIFICANCE OF MOLECULAR DESIGN IN ORGANIC SOLAR CELLS*

**TIM MYERS & VINCENT CREGAN, CRM**

*CONTINUUM MODELLING OF NANOSCALE FLOWS*

**OZAN ÖKTEM, KTH ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY IN STOCKHOLM**

*NANO-TOMOGRAPHY IN ELECTRON MICROSCOPY I*

**ÁNGEL RAMOS, IMI**

*ON LITHIUM BATTERIES*

**DAVID RUIZ, IMACI**

*OPTIMAL DESIGN OF PIEZOELECTRIC MICROTRANSDUCERS*

**CLAUDIA TIMOFTÉ, UNIVERSITY OF BUCHAREST**

*ON HOMOGENIZATION TECHNIQUES AND GRAPHENE*

**LUIS VÁZQUEZ, IMI**

*FRACTIONAL DERIVATIVES AND NANOTECHNOLOGY*

## SCIENTIFIC COMMITTEE

**FERNANDO BRIONES, IMM-CSIC, MADRID**

**RICARDO CELORRIO, IUMA, UNIV. OF ZARAGOZA**

**ALFRED K. LOUIS, SAARLAND UNIVERSITY, GERMANY**

**TIM MYERS, CRM, BARCELONA**

## ORGANIZING COMMITTEE

**JOAQUIM BRUNA, CRM, BARCELONA**

**ILDEFONSO DÍAZ, IMI, UNIV. COMPLUTENSE DE MADRID**

**HENAR HERRERO, IMACI, UNIV. OF CASTILLA LA MANCHA**

**RICARDO IBARRA, INA, UNIV. OF ZARAGOZA**

**JUAN I. MONTUJANO, IUMA, UNIV. OF ZARAGOZA**

## LOCAL ORGANIZING COMMITTEE

**IVÁN BAILERA, IUMA, UNIV. OF ZARAGOZA**

**PEDRÓ MIANA, IUMA, UNIV. OF ZARAGOZA**

**LUIS RÁNDEZ, IUMA, UNIV. OF ZARAGOZA**

FOR FURTHER INFORMATION SEE

<http://iuma.unizar.es/en/actividades/nanomath2014>



Instituto Universitario de Investigación de Matemáticas y Aplicaciones  
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón  
Universidad Zaragoza

CRM<sup>3</sup>  
CENTRE DE RECERCA MATEMÀTICA

imaci  
Instituto de Matemática Aplicada a la Ciencia y la Ingeniería



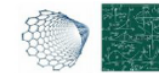
Instituto de Matemática Interdisciplinar

7/11/2016

NANOMATH 2016 - Sciences.conf.org

## NANOMATH 2016

27-30 June, CEMES-CNRS, Toulouse



Login

[Lost password?](#) [Create account](#)

[Main menu](#)

[Home](#)

[Program](#)

[Scientific Committee](#)

[Organizing Committee](#)

[Contributions](#)

[Registration](#)

[Venue](#)

[Contacts](#)

[HELP](#)

[@ Contact](#)

Home

We are pleased to announce the third Nanomath conference, to be held in Toulouse, 27-30 June 2016.

(registration deadline 10 June 2016, all participants need to be registered by creating an account and specifying whether they wish to make a contribution poster/oral)

Nanotechnology is a rapidly growing and exciting research area that is constantly issuing new challenges. Despite extensive research in this field, many breakthroughs and advances are the result of trial and error, since the mathematical framework and appropriate solution techniques which could provide a theoretical understanding often do not exist. Started in 2012 the purpose of the Nanomath conferences is to bring together mathematicians, chemists, physicists and engineers to explore the potential for mathematicians and experimental scientists to gain a better insight into the workings of the nanoworld.

Invited speakers (confirmed)

**R. Quispel**, Universidad Carlos III, Madrid

**L. Griffiths**, University of Oxford, *How to make nanofibres with a fridge magnet and a hairbrush?*

**C. Magán**, Universidad, Zaragoza, *Quantitative Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials*

**C.-A. Pillet**, Université de Toulon, *Thermodynamics of repeated quantum measurements*

Accepted contributions

*Can you trust mathematics at the nano scale?* **Tim Myers**

*Mathematical modelling of phase change in nanowires* **Brendan Florio et al.**

*Computing tool for quantitative analysis of transmission electron microscopy of crystal structures* **Sergio Córdoba et al.**

*Mathematical modelling in nanotechnology* **Jim Hill**

Sponsors 1



RED DE INSTITUTOS  
UNIVERSITARIOS  
DE MATEMÁTICAS

<https://nanomath2016.sciences.conf.org/>

1/2

## 2. Un ejemplo de técnicas matemáticas relevantes en Nanotecnología: HOMOGENEIZACIÓN (en esta clase: exposición “elemental” con algún detalle más matemático)

### Mis publicaciones sobre Homogeneización (de las que NO hablaré)

<http://www.mat.ucm.es/~jidiaz/>



- A.86. J. I. Díaz. Two Problems in Homogenization of Porous Media. Extracta Mathematica, 14, nº2, 141-155, 1999. (PDF)
- A.107. C. Conca, J. I. Díaz, C. Timofte. Effective Chemical Process in Porous Media. Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, 13, 2003, 1437-1462. (PDF)
- A.120. C. Conca, J. I. Díaz, C. Timofte. On the homogeneization of a transmission problem arising in Chemistry. Romanian Reports in Physics, 56 (No.4), 2004, 613-622. (PDF)
- A.115. C. Conca, J. I. Díaz, A. Liñan, C. Timofte. Homogeneization in Chemical Reactive Flows, Electr. J. Diff. Eqns. 2004 (No.40), 1-22, 2004. (PDF)
- A.136. J. I. Díaz, E. Sánchez-Palencia, On slender shells and related problems suggested by Torroja's structures, Asymptotic Analysis, 52, 2007, 259-297 (PDF)
- A.160. J. I. Díaz, E. Sánchez-Palencia, On a problem of slender slightly hyperbolic shells suggested by Torroja's structures. CRAS Mechanics, 337 (2009) 1-7. (PDF)
- A. 197. J. I. Díaz, E. Sanchez-Palencia, A problem on slender nearly cylindrical shells suggested by Torroja's structures. International Journal of Engineering Science. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2014.09.003.(PDF)
- C. 146. J.I. Díaz, D. Gómez-Castro and C. Timofte, On the influence of pellet shape and dimensional size on the effectiveness factor of chemical reactions, Proceedings of the XXIV Congress on Differential Equations and Applications, XIV Congress on Applied Mathematics, Cádiz, June 8-12, 2015.

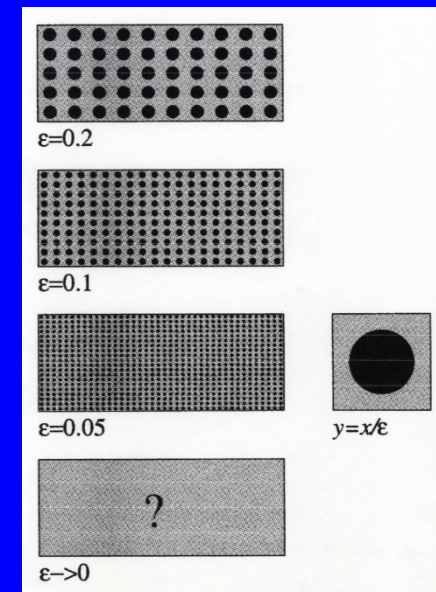
...

## 2.1. Generalidades sobre la Teoría de la Homogeneización.

Los **materiales compuestos** se caracterizan por el hecho de que contienen dos o más finamente mezclados constituyentes. Son ampliamente utilizados hoy en día en la industria, debido a sus propiedades. De hecho, tienen en general un **comportamiento -mejor- que el comportamiento promedio de sus componentes individuales**. Ejemplos bien conocidos son los materiales superconductores compuestos por multifilamentos que se utilizan en la fabricación de fibras ópticas.

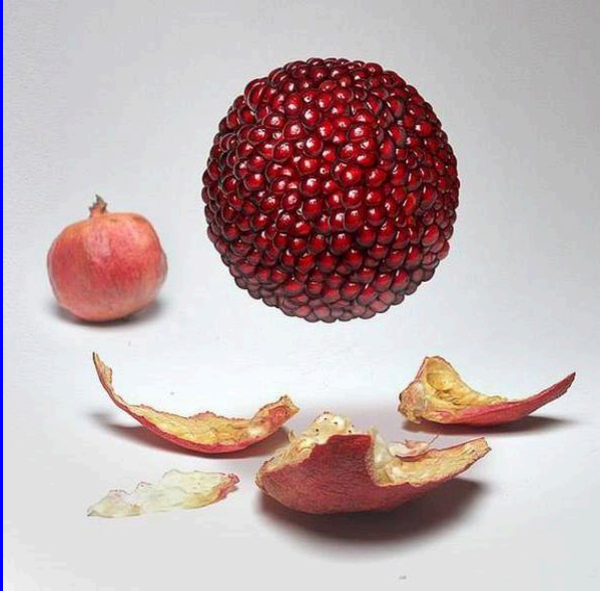


Rudamente hablando, esas heterogeneidades son pequeñas comparadas a su dimensión global. Así que aparecen **dos escalas** al caracterizar el material: **la microscópica**, que describe las heterogeneidades, y **la macroscópica**, describiendo el comportamiento global. Desde el punto de vista macroscópico, el material compuesto parece un material homogéneo. **El objetivo de la "homogeneización"** es dar las propiedades macroscópicas del material compuesto a partir de las propiedades de la estructura microscópica.





## Estructuras de doble escala (esencialmente periódicas) en la naturaleza



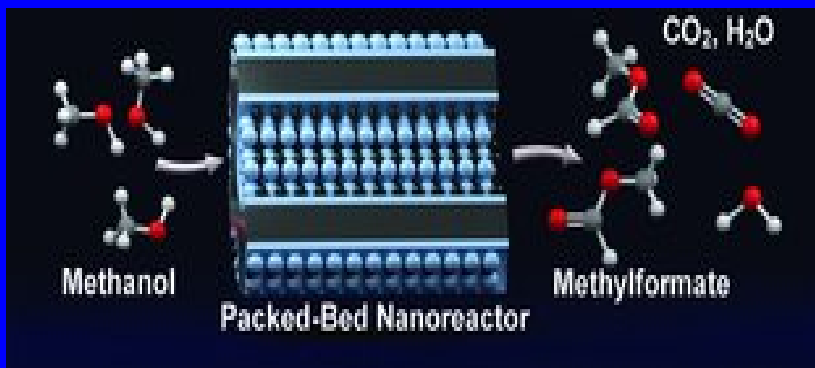
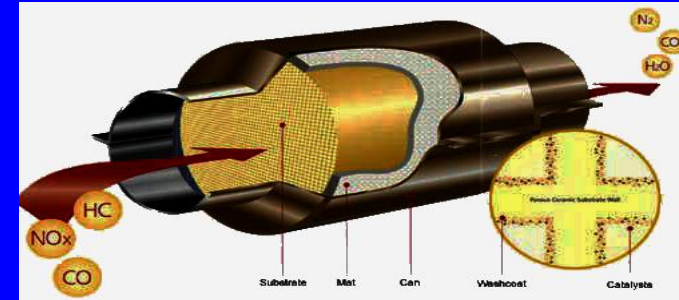
El granado, o *punica granatum*, es un arbusto de hoja caduca cuya fruta es la granada (pomegranate), cuyo origen va desde los Balcanes hasta el Himalaya. Lo traemos por aquí porque observando tanto la flor como el fruto le encontramos una geometría perfecta. Es cierto que algunas variedades las maravillas geométricas no son regulares ni perfectas, pero en otras, la perfección es su patrón de crecimiento.

Maiz





## Reactores quimicos de lecho fijo



Membrana de óxido anódico de aluminio que contiene nanopartículas de sílice en un nanotubo de sílice, que incluye nanopartículas de Pd utilizada para preparar un nano-reactor de lecho empaquetado.

Este nano-reactor muestra una excelente eficiencia en la descomposición de metanol en fase gaseosa, y el formiato de metilo producido como el producto de oxidación parcial se obtiene con alta selectividad.

Lee, K. J., Min, S. H. and Jang, J. (2010). *Small*, 6: 2378–2382.

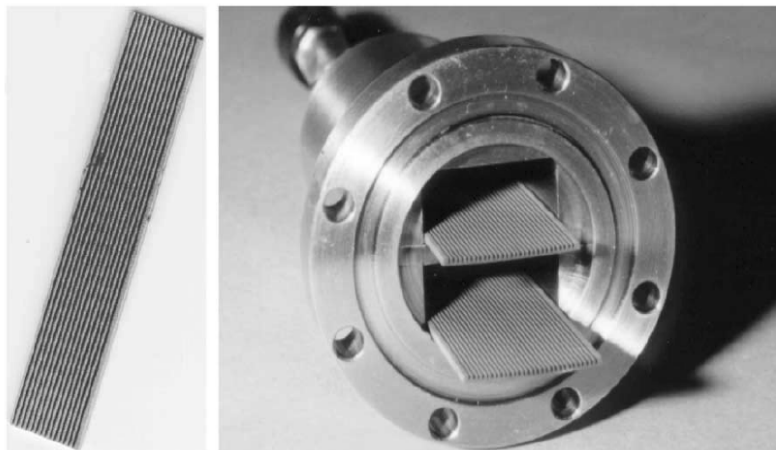


Fig. 10. Microstructured wafer, coated with alumina and gold particles, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al (left) and photograph of the reactor system (right).

Sabine Schimpf et al. "Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions". In: *Catalysis Today* 72.1 (2002), pp. 63–78

Gold content, surface area, pore volume, Au particle sizes and degree of dispersion estimated by TEM analysis

Catalyst	Au content (wt.%)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (ml/g)	$\bar{d}_{Au}$ (nm) <sup>a</sup>	msd (nm) <sup>b</sup>	$D_{Au}$ <sup>c</sup>
Au/TiO <sub>2</sub> -DP	1.7	42	0.35	5.3	0.3	0.36
Au/TiO <sub>2</sub> -I	2.9	42	0.38	2.0	0.4	0.47
Au/TiO <sub>2</sub> -SG	4.8	117	0.17	1.1	0.2	0.78
Au/ZrO <sub>2</sub> -F	1.0	151	0.37	1.4	0.3	0.63
Au/ZrO <sub>2</sub> -DP	1.2	127	0.10	3.8 <sup>d</sup>	2.9	0.36
Au/SiO <sub>2</sub> -IW	1.6	171	0.85	3.9	2.3	0.16
Au/SiO <sub>2</sub> -CVD	2.4	NE <sup>e</sup>	NE	1.4	0.3	0.70
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	0.02 <sup>f</sup>	NE	NE	NE	NE	NE

<sup>a</sup> Mean diameter of log-normal distribution.

<sup>b</sup> Mean square displacement.

<sup>c</sup> Estimated from the ratio of the number of surface atoms to the total number of atoms as calculated for the mean particle size by assuming closed shell particles of spherical shape.

<sup>d</sup> Bimodal particle size distribution (2.1 and 7.4 nm) [20].

<sup>e</sup> Not estimated.

<sup>f</sup> Estimated by peeling off the coating (392.56 mg) of two wafers.



Como modelo, vamos a fijar nuestra atención en una **formulación estacionaria** (o estática) en un **material compuesto isotrópico**: el caso dinámico es más complejo (aunque también más interesante y realista).

$$\mathbf{j}(x) = \sigma(x)\mathbf{e}(x)$$

$$\text{div} \mathbf{j} = \nabla \cdot \mathbf{j} = f(x)$$

$f(x)$  “término fuente”

Aquí no utilizaremos (por simplicidad) que

$$\text{rote} = \nabla \times \mathbf{e} = \mathbf{0}$$

Problem	$\mathbf{j}$	$\mathbf{e}$	$\sigma$
Electrical conduction	Electrical current $\mathbf{j}$	Electric field $\mathbf{e}$	Electrical conductivity $\sigma$
Dielectrics	Displacement field $\mathbf{d}$	Electric field $\mathbf{e}$	Electric permittivity $\epsilon$
Magnetism	Magnetic induction $\mathbf{b}$	Magnetic field $\mathbf{h}$	Magnetic permeability $\mu$
Thermal conduction	Heat current $\mathbf{q}$	Temperature gradient $-\nabla T$	Thermal conductivity $\kappa$
Diffusion	Particle current	Concentration gradient $-\nabla c$	Diffusivity $D$
Flow in porous media	Weighted fluid velocity $\eta_\mu \mathbf{v}$	Pressure gradient $\nabla P$	Fluid permeability $k$
Antiplane elasticity	Stress Vector $(\tau_{13}, \tau_{23})$	Vertical Displacement gradient $\nabla u_3$	Shear matrix $\mu$

Caso de un cuerpo térmico, temperatura  $u(x)$ , con una fuente de calor y “frio en el borde”:

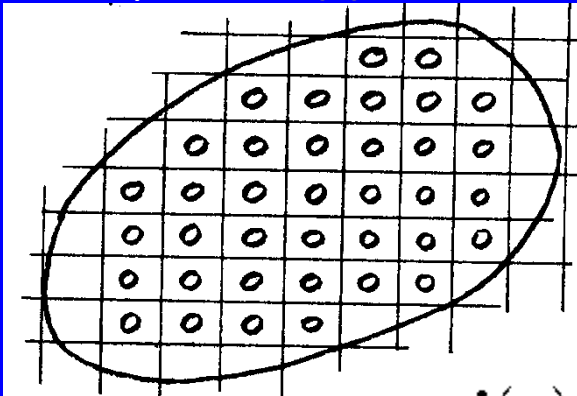
Si el medio es isótropo y **homogéneo**  $k(x)=k$

$$\begin{cases} -k\Delta u = f(x) & \text{en } \Omega, \\ u = 0 & \text{en } \partial\Omega. \end{cases}$$

$$\Delta u = \operatorname{div}(\nabla u)$$

Problema de contorno elíptico clásico: si  $f(x)$  es suficientemente regular el problema admite una única “solución clásica”  $u$  que es dos veces derivable y satisface la ecuación en cualquier punto del dominio  $\Omega$ .

Si ahora consideramos un **material heterogéneo** ocupando el dominio  $\Omega$  entonces la conductividad térmica toma valores diferentes en cada componente del material compuesto:  **$k(x)$  es una función discontinua:**



$$\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2$$

$$k(x) = \begin{cases} k_1 & \text{si } x \in \Omega_1 \\ k_2 & \text{si } x \in \Omega_2 \end{cases}$$

$$u(x) = \begin{cases} u_1(x) & \text{si } x \in \Omega_1 \\ u_2(x) & \text{si } x \in \Omega_2 \end{cases}$$

$$\mathbf{j}(x) = -\mathbf{q}(x) = \begin{cases} -\mathbf{q}_1(x) = -k_1 \nabla u_1(x) & \text{si } x \in \Omega_1 \\ -\mathbf{q}_2(x) = -k_2 \nabla u_2(x) & \text{si } x \in \Omega_2 \end{cases}$$



En la “superficie” de separación se ha de verificar:

$$\begin{cases} u_1 = u_2 & \text{en } \partial\Omega_1 \cap \partial\Omega_2 \\ \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{n} = \mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{n} & \text{en } \partial\Omega_1 \cap \partial\Omega_2 \end{cases}$$

continuidad de la temperatura y del flujo térmico ( $\mathbf{n}$  vector normal unitario a la frontera común).

$$\begin{cases} -\operatorname{div}(k(x)\nabla u) = f(x) & \text{en } \Omega_1 \cup \Omega_2, \\ u = 0 & \text{en } \partial\Omega, \\ u_1 = u_2 & \text{en } \partial\Omega_1 \cap \partial\Omega_2 \\ \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{n} = \mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{n} & \text{en } \partial\Omega_1 \cap \partial\Omega_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -\operatorname{div}(k(x)\nabla u) = f(x) & \text{en } \Omega, \\ u = 0 & \text{en } \partial\Omega. \end{cases}$$

Teniendo en cuenta estas discontinuidades:

**¿cuál es la apropiada formulación matemática de este problema y en el que el espacio funcional se debe buscar una solución?** (no se puede esperar que haya soluciones clásicas).

Definición de una noción de **solución débil**:

derivada en sentido de distribuciones, espacios de Sobolev  $H$ , se sustituye la igualdad en cada punto por la condición integral siguiente para cada función test adecuada

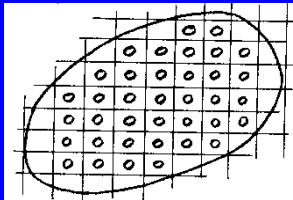
$$\begin{cases} \text{Hallar } u \in H \text{ tal que} \\ \sum_{i=1}^N \int_{\Omega} k(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial v}{\partial x_i} dx = \int_{\Omega} f v dx \quad \forall v \in H \end{cases}$$

Por supuesto que si  $u$  es suficientemente regular la formulación clásica y la débil son equivalentes.

**Pero este este no es el caso de un material compuesto** (sólo cabe esperar solución débil).

Existencia y unicidad de solución débil a través del Teorema de P. Lax y A.N. Milgram de 1954.

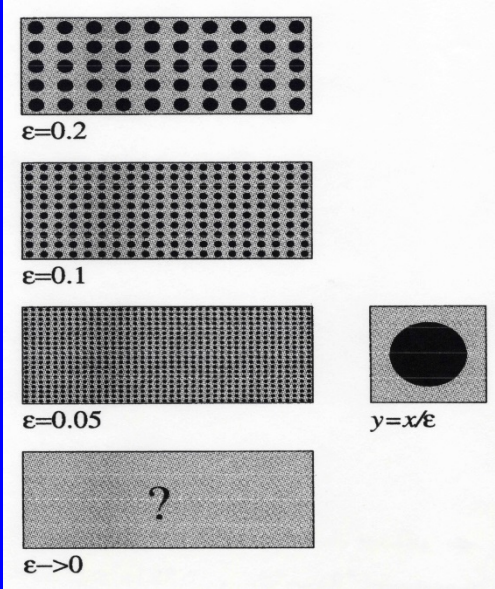
Nuestro interés es caracterizar el comportamiento macroscópico del material compuesto  
Supongamos que las heterogeneidades son muy pequeñas con respecto al tamaño de  $\Omega$   
y que se distribuyen de manera uniforme (realista en muchas aplicaciones).



Todo depende de un pequeño parámetro  $\epsilon$

$$k^\epsilon(x) = k\left(\frac{x}{\epsilon}\right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hallar } u^\epsilon \in H \text{ tal que} \\ \sum_{i=1}^N \int_{\Omega} k\left(\frac{x}{\epsilon}\right) \frac{\partial u^\epsilon}{\partial x_i} \frac{\partial v}{\partial x_i} dx = \int_{\Omega} f v dx \quad \forall v \in H \end{array} \right.$$



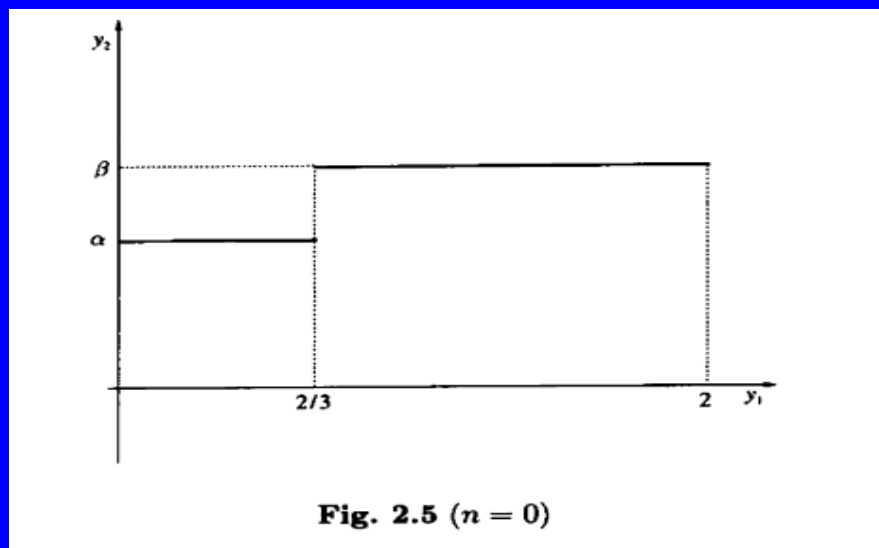
Hans  
Rademacher  
[1922]

$$v_\varepsilon(x) = v\left(\frac{x}{\varepsilon}\right), \quad x \in ]a, b[.$$

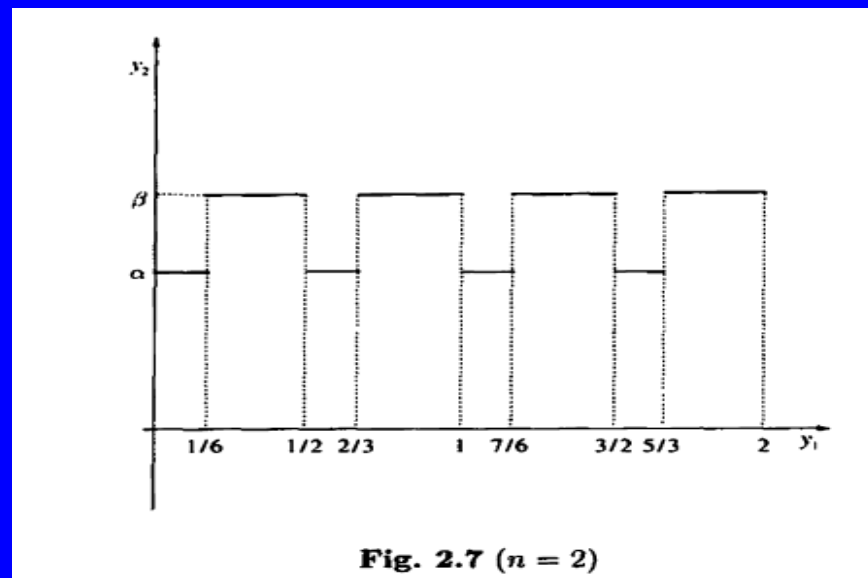
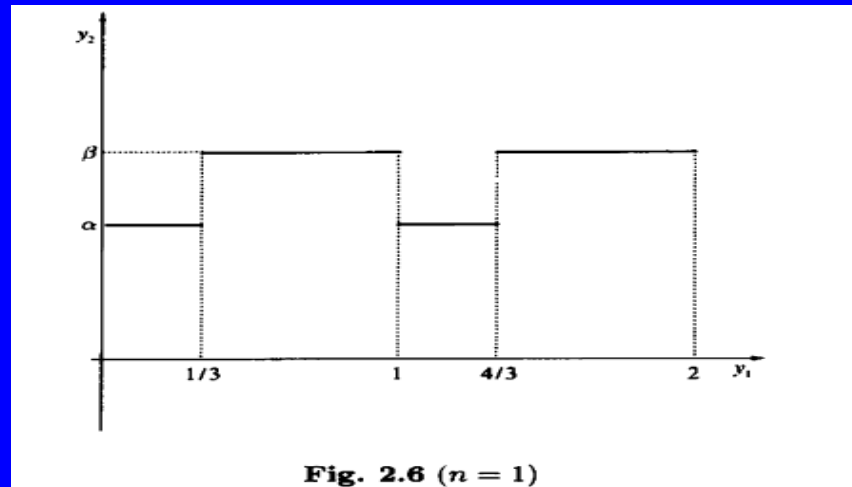
**Example 2.5.** Let  $v(y)$  be the periodic function of period 2, defined on  $]0, 2[$  by

$$v(y) = \begin{cases} \alpha & \text{if } y \in (0, \frac{2}{3}) \\ \beta & \text{otherwise,} \end{cases}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{n+1}$$



$$v_\varepsilon(x) = v\left(\frac{x}{\varepsilon}\right), \quad x \in ]a, b[.$$





Observe que dos escalas caracterizan nuestro problema modelo:  
la escala  $x$  macroscópica & la escala microscópica  $x/\varepsilon$

Las discontinuidades de este problema hacen que el modelo sea muy difícil de tratar, en particular desde el punto de vista numérico.

Además, el conocimiento puntual de las características del material no proporciona (de una manera sencilla y automática) información alguna sobre su comportamiento global.

Al tomar las heterogeneidades cada vez más pequeñas estamos “homogeneizando” (virtualmente) esa mezcla.

¿Qué se puede concluir matemáticamente cuando  $\varepsilon$  tiende a cero?

### (Homogeneización matemática del problema)

- ¿Converge la temperatura  $u^\varepsilon$  a alguna función límite  $u^\circ$  ?
- Si eso es cierto: ¿ qué problema de contorno verifica  $u^\circ(x)$ ?
- ¿Es constante el coeficiente de difusión del problema límite anterior?
- ¿Es  $u^\circ$  una buena aproximación de  $u^\varepsilon$  ?

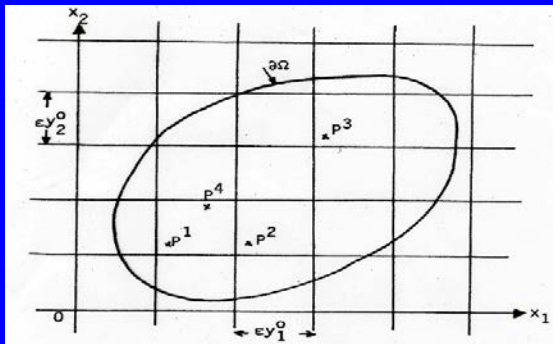
Preguntas muy importantes en las aplicaciones

(dan respuestas positivas ingenieros, físicos, químicos, arquitectos, etc.)

El material homogeneizado ya no es isótropo

Los coeficientes homogeneizados se definen por medio de ciertas funciones periódicas (que son las soluciones de algunos problemas de contorno del mismo tipo pero planteadas en la celda de referencia  $Y$ )

El método de escalas múltiples es ya clásico, ampliamente utilizado en la mecánica y la física para los problemas que contienen varios parámetros que describen diferentes pequeñas escalas. Se adapta muy bien a la estructura periódica de esta formulación. Su interés es que, en general, nos permite obtener formalmente el problema homogeneizado.



$$u^\varepsilon = u^\varepsilon(x) = u^\varepsilon(x, y) \Big|_{y=\frac{x}{\varepsilon}}$$

Desarrollo asintótico "formal" (ansatz)

$$u^\varepsilon(x) = u^\varepsilon(x, y) \Big|_{y=\frac{x}{\varepsilon}} = u_0(x, y) + \varepsilon u_1(x, y) + \varepsilon^2 u_2(x, y) + \dots$$

Así  $u^\varepsilon$  converge (formalmente) a  $u^0$

Veamos una demostración rigurosa en un problema unidimensional:

S. Spagnolo (1968) Sulla convergenza di soluzioni di equazioni paraboliche ed ellittiche, Ann. Sc. Norm. Sup. Pisa 22. 571-597.

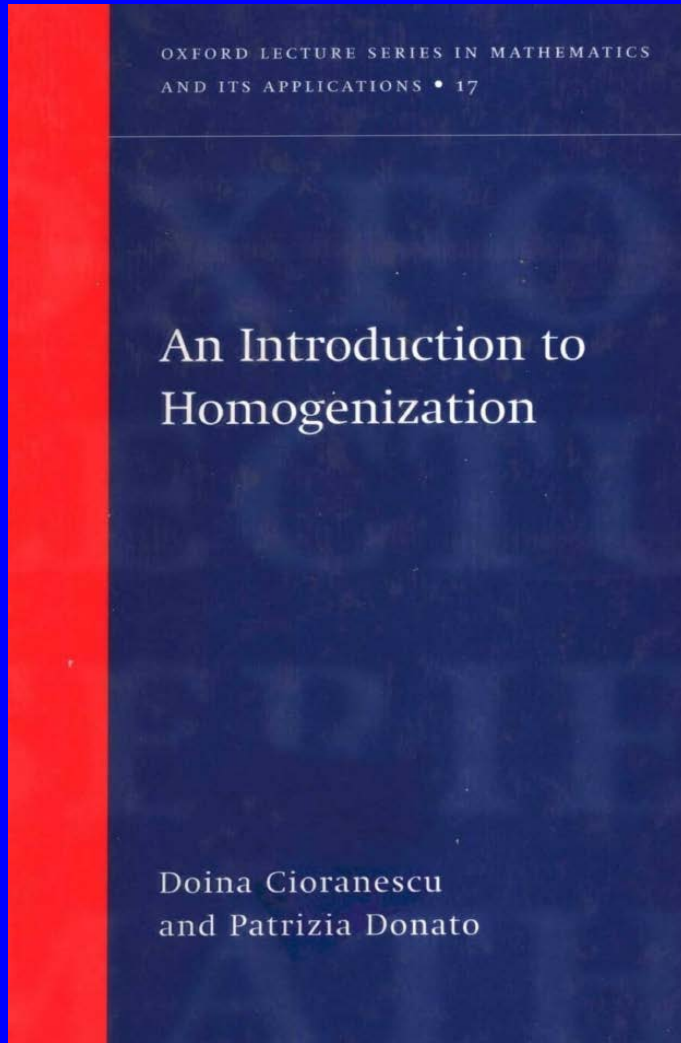
## 2.2. Demostración de la convergencia para el problema unidimensional

Un texto introductorio excelente:

Doina Cioranescu and Patrizia Donato

### An Introduction to Homogenization

Oxford Lecture Series in Mathematics ,  
1999.



Autorización a utilizar unas pocas hojas escaneadas:





### 5.3 The one-dimensional case

In this section we present a one-dimensional problem which was studied by Spagnolo (1967).

Let  $\Omega = ]d_1, d_2[$  be an interval in  $\mathbb{R}$  and consider the problem

$$\begin{cases} -\frac{d}{dx} \left( a^\varepsilon \frac{du^\varepsilon}{dx} \right) = f & \text{in } ]d_1, d_2[ \\ u^\varepsilon(d_1) = u^\varepsilon(d_2) = 0. \end{cases} \quad (5.24)$$

We assume here that  $a$  is a positive function in  $L^\infty(0, \ell_1)$  such that

$$\begin{cases} a \text{ is } \ell_1\text{-periodic,} \\ 0 < \alpha \leq a(x) \leq \beta < +\infty. \end{cases} \quad (5.25)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are constants. The  $a^\varepsilon$  from (5.24) is the function defined by

$$a^\varepsilon(x) = a\left(\frac{x}{\varepsilon}\right). \quad (5.26)$$

$\mathcal{O}$  and  $\Omega$  denote respectively, an open set and a bounded open set in  $\mathbb{R}^N$ .

**Definition 1.30.** Let  $p \in \mathbb{R}$  with  $1 \leq p < +\infty$ . Define

$$L^p(\mathcal{O}) = \left\{ f \mid f : \mathcal{O} \mapsto \mathbb{R}, f \text{ measurable and such that } \int_{\mathcal{O}} |f(x)|^p dx < +\infty \right\}$$

$$L^\infty(\mathcal{O}) = \left\{ f \mid f : \mathcal{O} \mapsto \mathbb{R}, f \text{ measurable and such that there exists } C \in \mathbb{R} \right. \\ \left. \text{with } |f| \leq C, \text{ a.e. on } \mathcal{O} \right\}.$$

**Proposition 1.31.** Let  $p \in \mathbb{R}$  with  $1 \leq p \leq +\infty$ . The set  $L^p(\mathcal{O})$  is a Banach space for the norm

$$\|f\|_{L^p(\mathcal{O})} = \begin{cases} \left[ \int_{\mathcal{O}} |f(x)|^p dx \right]^{\frac{1}{p}} & \text{if } p < +\infty \\ \inf\{C, |f| \leq C \text{ a.e. on } \mathcal{O}\} & \text{if } p = +\infty. \end{cases}$$

If  $p = 2$ , the space  $L^2(\mathcal{O})$  is a Hilbert space for the scalar product

$$(f, g)_{L^2(\mathcal{O})} = \int_{\mathcal{O}} f(x) g(x) dx.$$

**Theorem 5.5.** Let  $f \in L^2(d_1, d_2)$  and  $a^\varepsilon$  be defined by (5.25) and (5.26). Let  $u^\varepsilon \in H_0^1(d_1, d_2)$  be the solution of problem (5.24). Then,

$$u^\varepsilon \rightharpoonup u^0 \quad \text{weakly in } H_0^1(d_1, d_2).$$

where  $u^0$  is the unique solution in  $H_0^1(d_1, d_2)$  of the problem

$$\begin{cases} -\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{\mathcal{M}_{(0, \ell_1)}\left(\frac{1}{a}\right)} \frac{du^0}{dx} \right) = f & \text{in } ]d_1, d_2[ \\ u^0(d_1) = u^0(d_2) = 0. \end{cases} \quad (5.27)$$

**Remark 3.15.** Let  $f \in L^1(\mathcal{O})$ . Suppose that its derivative in the sense of distributions  $\partial f / \partial x_i$  is in  $L^1(\mathcal{O})$ . From Remark 3.8 we have

$$\int_{\mathcal{O}} f \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} dx = - \int_{\mathcal{O}} \frac{\partial f}{\partial x_i} \varphi dx, \quad \forall \varphi \in \mathcal{D}(\mathcal{O}). \quad (3.2)$$

We denote by  $\mathcal{D}(\mathcal{O})$  the set of indefinitely differentiable functions whose support is a compact set of  $\mathbb{R}^N$  contained in  $\mathcal{O}$ .

**Definition 3.16.** Let  $1 \leq p \leq \infty$ . The Sobolev space  $W^{1,p}(\mathcal{O})$  is defined by

$$W^{1,p}(\mathcal{O}) = \left\{ u \mid u \in L^p(\mathcal{O}), \frac{\partial u}{\partial x_i} \in L^p(\mathcal{O}), i = 1, \dots, N \right\},$$

where the derivatives are taken in the sense of distributions of Definition 3.11.

For  $p = 2$ , one denotes  $W^{1,2}(\mathcal{O}) = H^1(\mathcal{O})$ , i.e.

$$H^1(\mathcal{O}) = \left\{ u \mid u \in L^2(\mathcal{O}), \frac{\partial u}{\partial x_i} \in L^2(\mathcal{O}), i = 1, \dots, N \right\}.$$

L. Schwartz  
[1950]

Sobolev [1938]

**Definition 3.26.** For any  $1 \leq p \leq \infty$ , the Sobolev space  $W_0^{1,p}(\Omega)$  is defined as the closure of  $\mathcal{D}(\Omega)$  with respect to the norm of  $W^{1,p}(\Omega)$ . We set

$$H_0^1(\Omega) = W_0^{1,p}(\Omega).$$

(called strong convergence):

$$x_n \rightarrow x \text{ in } E \iff \|x_n - x\|_E \rightarrow 0.$$

Weyl's thesis [1908]

Riesz [1909]

Banach, [1929]

**Definition 1.10.** A sequence  $\{x_n\}$  in  $E$  is said to converge weakly to  $x$  iff

$$\forall x' \in E', \quad \langle x', x_n \rangle_{E', E} \rightarrow \langle x', x \rangle_{E', E}.$$

This weak convergence is denoted

$$x_n \rightharpoonup x \text{ weakly in } E.$$

**Proposition 1.12.** *Strong convergence implies weak convergence.*

**Proposition 1.13.** *If  $\dim E = N < +\infty$ , the strong and the weak convergences are equivalent.*

Proposition 1.13 is not true if  $\dim E = +\infty$ . The easiest way to see that is to construct some counterexamples. For instance, Examples 2.4 and 2.5 from Chapter 2 exhibit sequences which are weakly but not strongly convergent.



Hans  
Rademacher  
[1922]

$$a_\varepsilon(x) = a\left(\frac{x}{\varepsilon}\right)$$

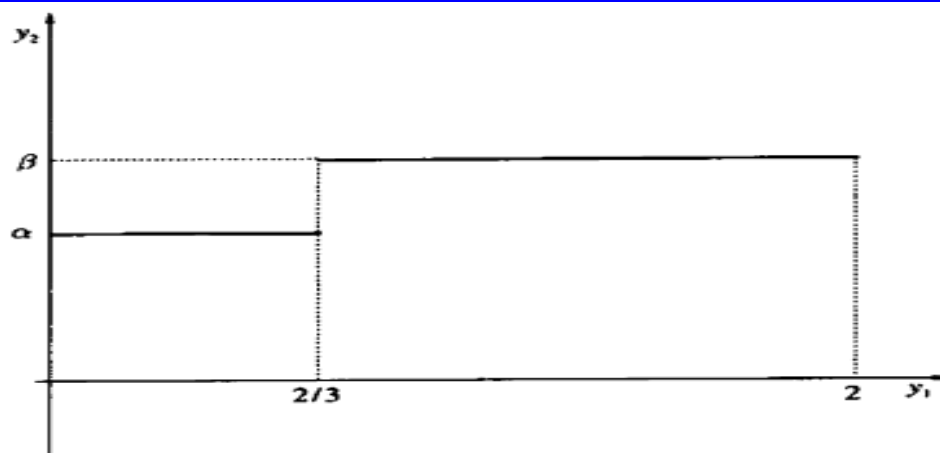
where  $a$  is a periodic function and where, from now on,  $\varepsilon > 0$  takes its values in a sequence which tends to zero. Let us point out that if  $a$  is  $Y$ -periodic (see Definition 2.1 below), then  $a_\varepsilon$  is  $\varepsilon Y$ -periodic. Moreover, as can be seen in the examples below, the smaller  $\varepsilon$  is, the more rapid are the oscillations. Therefore, a natural question is to describe the behaviour of the sequence  $\{a_\varepsilon\}$  as  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

**Definition 2.2.** Let  $\Omega$  be a bounded open set of  $\mathbb{R}^N$  and  $f$  a function in  $L^1(\Omega)$ . The *mean value* of  $f$  over  $\Omega$  is the real number  $\mathcal{M}_\Omega(f)$  given by

$$\mathcal{M}_\Omega(f) = \frac{1}{|\Omega|} \int_\Omega f(y) dy.$$

**Example 2.5.** Let  $v(y)$  be the periodic function of period 2, defined on  $]0, 2[$  by

$$v(y) = \begin{cases} \alpha & \text{if } y \in (0, \frac{2}{3}) \\ \beta & \text{otherwise,} \end{cases}$$



**Fig. 2.5** ( $n = 0$ )

$$v_\varepsilon(x) = v\left(\frac{x}{\varepsilon}\right), \quad x \in ]a, b[.$$

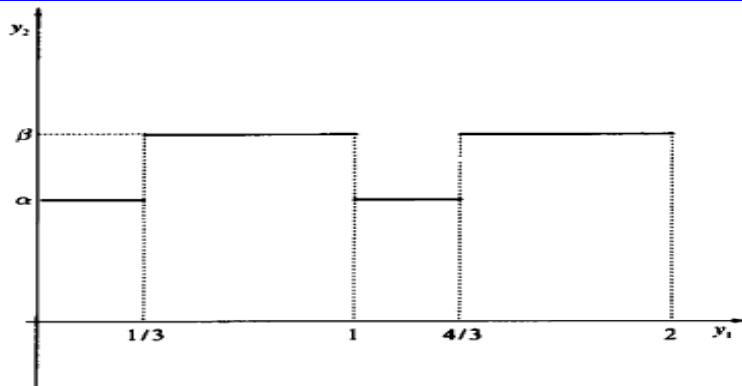


Fig. 2.6 ( $n = 1$ )

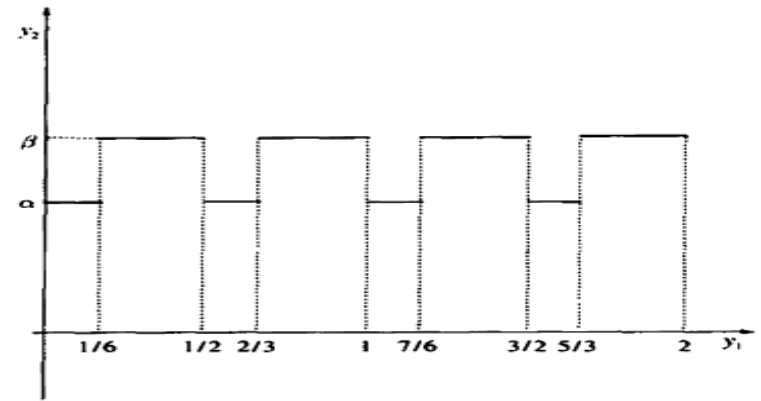


Fig. 2.7 ( $n = 2$ )

Here also, one can easily see that if  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $v_\varepsilon$  cannot converge almost everywhere.

The sequence  $\{v_\varepsilon\}$  is obviously bounded independently of  $\varepsilon$  in  $L^2(a, b)$ .

$$v_\varepsilon \rightharpoonup v_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{2}{3} \alpha + \frac{4}{3} \beta \right) \quad \text{weakly in } L^2(a, b).$$

Here also, this convergence is not strong in  $L^2(a, b)$ . Indeed, if this convergence were strong, Proposition 1.17 would imply that

$$\|v_\varepsilon\|_{L^2(a, b)}^2 \longrightarrow \|v_0\|_{L^2(a, b)}^2.$$

But a similar computation as that used to prove (2.5) gives

$$\|v_\varepsilon\|_{L^2(a, b)}^2 = \int_a^b v_\varepsilon^2(x) dx \longrightarrow (b-a) \frac{1}{2} \left( \frac{2}{3} \alpha^2 + \frac{4}{3} \beta^2 \right),$$

which is different from

$$\|v_0\|_{L^2(a, b)}^2 = (b-a) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{2}{3} \alpha + \frac{4}{3} \beta \right) \right]^2.$$

**Theorem 2.6.** Let  $1 \leq p \leq +\infty$  and  $f$  be a  $Y$ -periodic function in  $L^p(Y)$ . Set

$$f_\varepsilon(x) = f\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \quad \text{a.e. on } \mathbb{R}^N. \quad (2.6)$$

Then, if  $p < +\infty$ , as  $\varepsilon \rightarrow 0$

$$f_\varepsilon \rightharpoonup \mathcal{M}_Y(f) = \frac{1}{|Y|} \int_Y f(y) dy \quad \text{weakly in } L^p(\omega),$$

for any bounded open subset  $\omega$  of  $\mathbb{R}^N$ .

If  $p = +\infty$ , one has

$$f_\varepsilon \rightharpoonup \mathcal{M}_Y(f) = \frac{1}{|Y|} \int_Y f(y) dy \quad \text{weakly* in } L^\infty(\mathbb{R}^N).$$

**Remark 2.7.** Let  $E$  be a Banach space. Theorem 2.6 shows in particular, that if  $\{u_\varepsilon\} \subset E$  and  $\{v_\varepsilon\} \subset E'$  are two sequences such that, as  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,

$$\begin{aligned} u_\varepsilon &\rightharpoonup u \quad \text{weakly in } E, \\ v_\varepsilon &\rightharpoonup v \quad \text{weakly in } E', \end{aligned}$$

then, in general

$$\langle v_\varepsilon, u_\varepsilon \rangle_{E', E} \not\rightarrow \langle v, u \rangle_{E', E}.$$

$$u_\varepsilon v_\varepsilon = (fg)\left(\frac{\cdot}{\varepsilon}\right) \rightharpoonup \mathcal{M}_Y(fg) \quad \text{weakly in } L^1(\omega).$$

Hence using Remark 1.37 we have, in particular,

$$\langle v_\varepsilon, u_\varepsilon \rangle_{L^2(Y), L^2(Y)} = \int_\omega u_\varepsilon v_\varepsilon dx \longrightarrow |\omega| \mathcal{M}_Y(fg)$$

while, by using again Theorem 2.6

$$\langle v, u \rangle_{L^2(Y), L^2(Y)} = \int_\omega \mathcal{M}_Y(f) \mathcal{M}_Y(g) dx = |\omega| \mathcal{M}_Y(f) \mathcal{M}_Y(g).$$

In general, as it can be seen from Examples 2.4 and 2.5 above, one has

$$\mathcal{M}_Y(fg) \neq \mathcal{M}_Y(f) \mathcal{M}_Y(g).$$

## Proof of the Theorem

*Proof.* Observe first that estimate (4.24) holds true, that is

$$\|u^\varepsilon\|_{H_0^1(d_1, d_2)} \leq \frac{d_2 - d_1}{\alpha} \|f\|_{L^2(\Omega)}.$$

$$|\langle f, u \rangle_{H^{-1}(\Omega), H_0^1(\Omega)}| = \left| \int_{\Omega} f u \, dx \right| \leq C_{\Omega} \|f\|_{L^2(\Omega)} \|u\|_{H_0^1(\Omega)}.$$

H. Poincaré  
[1894]

$$a(v, v) \geq \alpha \sum_{i=1}^N \left\| \frac{\partial v}{\partial x_i} \right\|_{L^2(\Omega)}^2 = \alpha \|\nabla v\|_{L^2(\Omega)}^2, \quad \forall v \in H_0^1(\Omega).$$

$$\begin{cases} u^\varepsilon \rightharpoonup u^0 \text{ weakly in } L^2(d_1, d_2) \\ \frac{du^\varepsilon}{dx} \rightharpoonup \frac{du^0}{dx} \text{ weakly in } L^2(d_1, d_2). \end{cases} \quad (5.28)$$

Define

$$\xi^\varepsilon = a^\varepsilon \frac{du^\varepsilon}{dx}$$

which satisfies

$$-\frac{d\xi^\varepsilon}{dx} = f \quad \text{in } ]d_1, d_2[. \quad (5.29)$$

Moreover, from the estimate on  $u^\varepsilon$  and (5.25) one has

$$\|\xi^\varepsilon\|_{L^2(d_1, d_2)} \leq \frac{\beta(d_2 - d_1)}{\alpha} \|f\|_{L^2(d_1, d_2)}.$$

Hence, from Theorem 1.18 one has the convergence (up to a subsequence)

$$\xi^\varepsilon \rightharpoonup \xi^0 \text{ weakly in } L^2(d_1, d_2). \quad (5.30)$$

Moreover, the limit  $\xi^0$  satisfies (see (5.15))

$$-\frac{d\xi^0}{dx} = f \quad \text{in } ]d_1, d_2[. \quad (5.31)$$



Clearly, from the former estimate on  $\xi^\varepsilon$  and from equation (5.29), we have

$$\|\xi^\varepsilon\|_{L^2(d_1, d_2)} + \left\| \frac{d\xi^\varepsilon}{dx} \right\|_{L^2(d_1, d_2)} \leq \frac{\beta(d_2 - d_1)}{\alpha} \|f\|_{L^2(d_1, d_2)} + \|f\|_{L^2(d_1, d_2)}.$$

Hence,  $\xi^\varepsilon$  is bounded in  $H^1(d_1, d_2)$ , then compact in  $L^2(d_1, d_2)$  thanks to Theorem 3.23. Consequently, there exists a subsequence, still denoted by  $\varepsilon$ , such that

$$\xi^\varepsilon \longrightarrow \xi^0 \quad \text{strongly in } L^2(d_1, d_2). \quad (5.32)$$

## Rellich–Kondrachov theorem [1930-40]

**Theorem 3.23 (Sobolev embeddings).** Suppose that  $\partial\Omega$  is Lipschitz continuous. Then

i) if  $1 \leq p < N$ ,  $W^{1,p}(\Omega) \subset L^q(\Omega)$  with

- compact injection for  $q \in [1, p^*[,$  where  $\frac{1}{p^*} = \frac{1}{p} - \frac{1}{N}$ ,
- continuous injection for  $q = p^*$ ,

ii) if  $p = N$ ,  $W^{1,N}(\Omega) \subset L^q(\Omega)$  with compact injection if  $q \in [1, +\infty[$ ,

iii) if  $p > N$ ,  $W^{1,p}(\Omega) \subset C^0(\overline{\Omega})$  with compact injection.

By definition

$$\frac{du^\varepsilon}{dx} = \frac{1}{a^\varepsilon} \xi^\varepsilon. \quad (5.33)$$

Assumption (5.25) implies that  $\frac{1}{a^\varepsilon}$  is bounded in  $L^\infty(d_1, d_2)$ , since

$$0 < \frac{1}{\beta} \leq \frac{1}{a^\varepsilon} \leq \frac{1}{\alpha} < +\infty. \quad (5.34)$$

Therefore, Theorem 2.6 applies to  $1/a^\epsilon$  and gives

$$\frac{1}{a^\epsilon} \rightharpoonup \mathcal{M}_{(0,\ell_1)}\left(\frac{1}{a}\right) = \frac{1}{\ell_1} \int_0^{\ell_1} \frac{1}{a(x)} dx \quad \text{weakly}^* \text{ in } L^\infty(d_1, d_2),$$

where, due to (5.34),

$$\mathcal{M}_{(0,\ell_1)}\left(\frac{1}{a}\right) \neq 0. \quad (5.35)$$

Hence, using (5.32) and in view of Proposition 1.19, we can pass to the limit in the ‘weak–strong’ product in the right-hand term in (5.33), to obtain

$$\frac{du^\epsilon}{dx} \rightharpoonup \mathcal{M}_{(0,\ell_1)}\left(\frac{1}{a}\right) \xi^0 \quad \text{weakly in } L^2(d_1, d_2).$$

**Proposition 1.19.** *Let  $\{x_n\} \subset E$  and  $\{y_n\} \subset E'$  such that*

$$\begin{cases} x_n \rightharpoonup x & \text{weakly in } E \\ y_n \rightarrow y & \text{strongly in } E'. \end{cases}$$

*Then*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle y_n, x_n \rangle_{E', E} = \langle y, x \rangle_{E', E}.$$

Consequently, from (5.28) we have

$$\frac{du^0}{dx} = \mathcal{M}_{(0,\ell_1)}\left(\frac{1}{a}\right) \xi^0.$$

Making now use of (5.31), it follows that  $u^0$  is solution of the limit ‘homogenized’ equation (5.27). Due to (5.35), this problem has a unique solution. Hence, by Theorem 1.18(ii), the whole sequence  $\{u^\epsilon\}$  weakly converges in  $H_0^1(d_1, d_2)$  to  $u^0$ . This ends the proof.  $\square$

## 2.3. Un resultado más reciente (2016): cambio de propiedades estructurales en escalas críticamente pequeñas.

Una escala nano-métrica adecuada puede mejorar la reacción en nao-catálisis

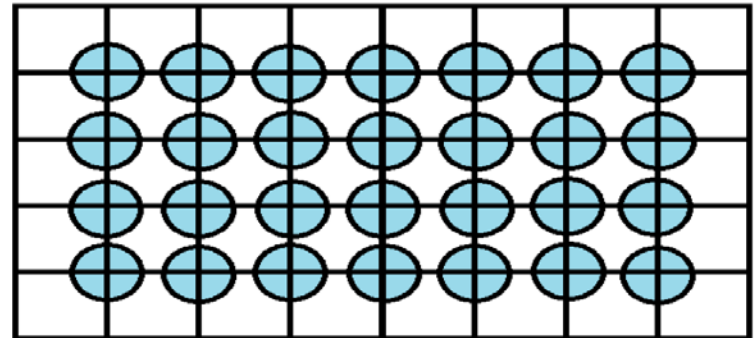
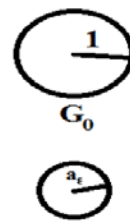
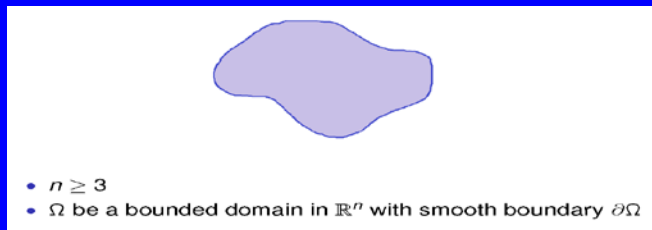
**J. I. Díaz, D. Gómez - Castro, A.V. Podol'skii, T.A. Shaposhnikova,**

*Homogenization of the  $p$ -Laplace operator with nonlinear boundary condition on critical size particles: identifying the strange term for some non smooth and multivalued kinetics.*

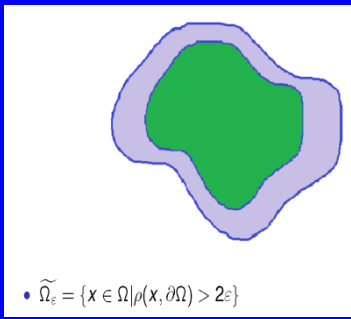
*Doklady Mathematics, 2016, Vol. 94, No. 1, pp. 387–392.*

**J. I. Díaz, D. Gómez – Castro,** A mathematical proof in nanocatalysis: better homogenized results in the diffusion of a chemical reactant through critically small reactive particles.

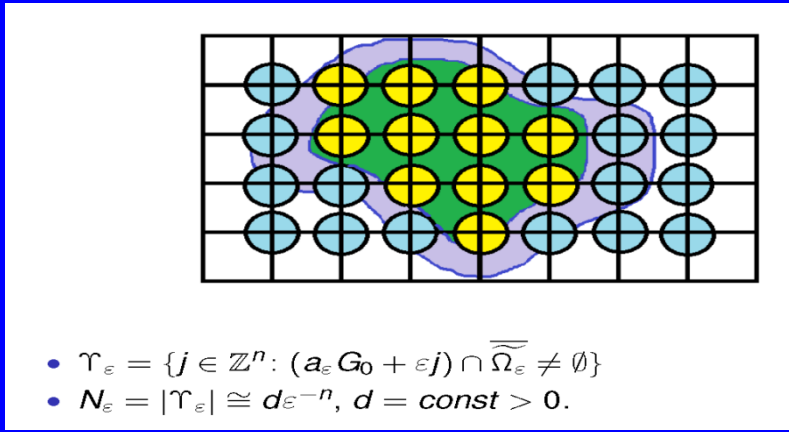
*Proceedings XVI ECMI, 2017.*



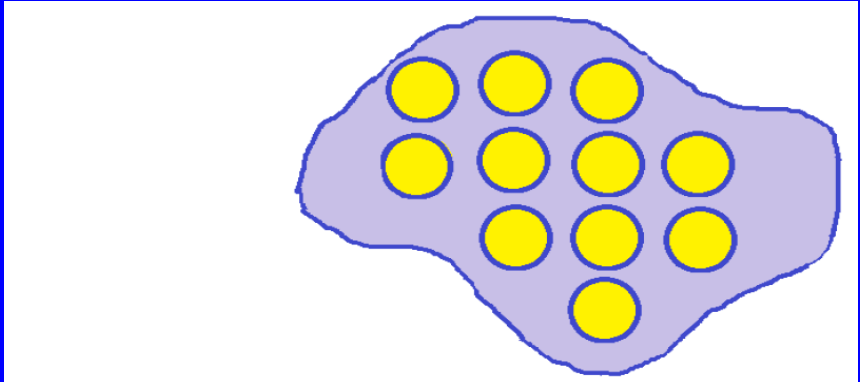
- $G_0 = \{x: |x| < 1\}$
- $\varepsilon > 0$  is a small positive parameter
- $a_\varepsilon = C_0 \varepsilon^\alpha$ ,  $\alpha = \frac{n}{n-2}$



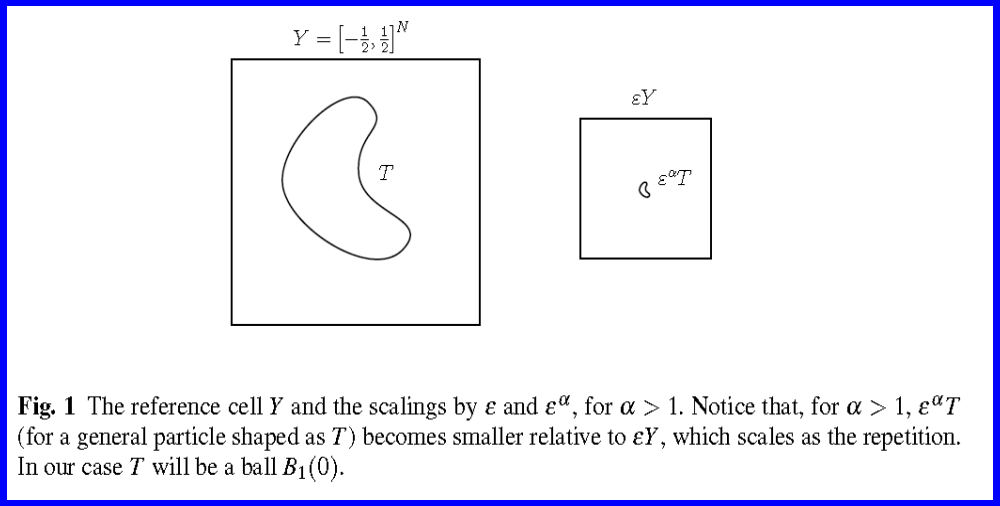
- $\widetilde{\Omega}_\varepsilon = \{x \in \Omega \mid \rho(x, \partial\Omega) > 2\varepsilon\}$



- $\Upsilon_\varepsilon = \{j \in \mathbb{Z}^n : (a_\varepsilon G_0 + \varepsilon j) \cap \widetilde{\Omega}_\varepsilon \neq \emptyset\}$
- $N_\varepsilon = |\Upsilon_\varepsilon| \cong d\varepsilon^{-n}, d = \text{const} > 0.$



- $\Omega_\varepsilon = \Omega \setminus \overline{G_\varepsilon},$
- $G_\varepsilon = \bigcup_{j \in \Upsilon_\varepsilon} (a_\varepsilon G_0 + \varepsilon j) = \bigcup_{j \in \Upsilon_\varepsilon} G_\varepsilon^j$
- $\partial\Omega_\varepsilon = S_\varepsilon \cup \partial\Omega, S_\varepsilon = \bigcup_{j \in \Upsilon_\varepsilon} \partial G_\varepsilon^j.$



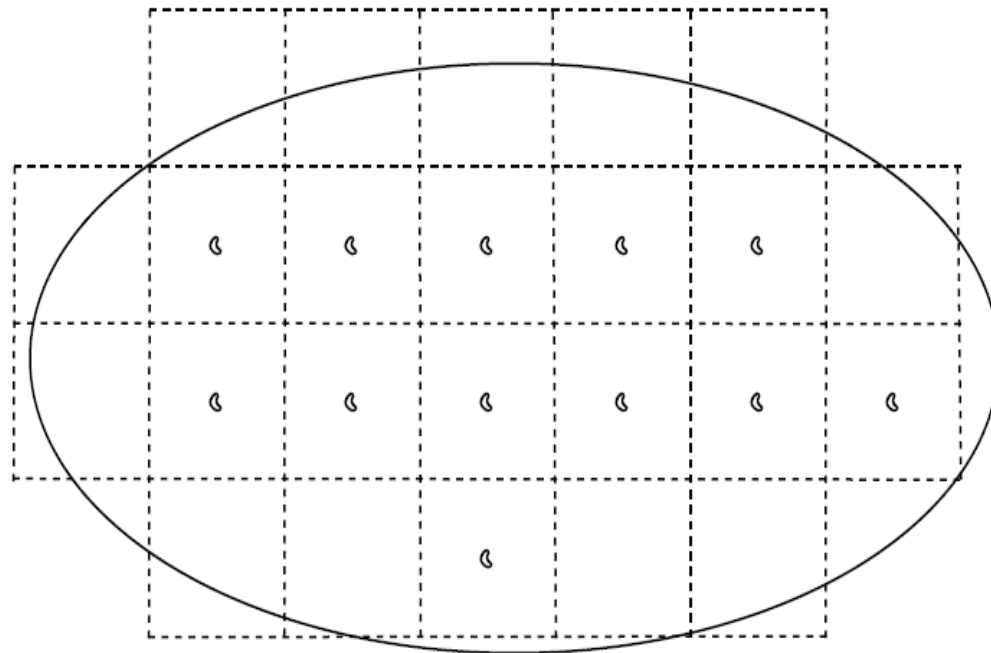
**Fig. 1** The reference cell  $Y$  and the scalings by  $\varepsilon$  and  $\varepsilon^\alpha$ , for  $\alpha > 1$ . Notice that, for  $\alpha > 1$ ,  $\varepsilon^\alpha T$  (for a general particle shaped as  $T$ ) becomes smaller relative to  $\varepsilon Y$ , which scales as the repetition. In our case  $T$  will be a ball  $B_1(0)$ .



Define  $Y_\varepsilon^j = \varepsilon Y + \varepsilon j$ , where  $j \in Y_\varepsilon$  and note that  $\overline{G_\varepsilon^j} \subset \overline{Y_\varepsilon^j}$  and center of the ball  $G_\varepsilon^j$  coincides with the center of the cube  $Y_\varepsilon^j$ . Our “microscopic domain” is defined as

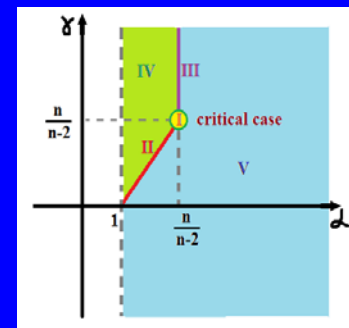
$$\Omega_\varepsilon = \Omega \setminus \overline{G_\varepsilon}, \quad S_\varepsilon = \partial G_\varepsilon, \quad \partial \Omega_\varepsilon = \partial \Omega \cup S_\varepsilon,$$

which can be represented as follows



**Fig. 2** The fixed bed reactor, i.e., the domain  $\Omega_\varepsilon$ .

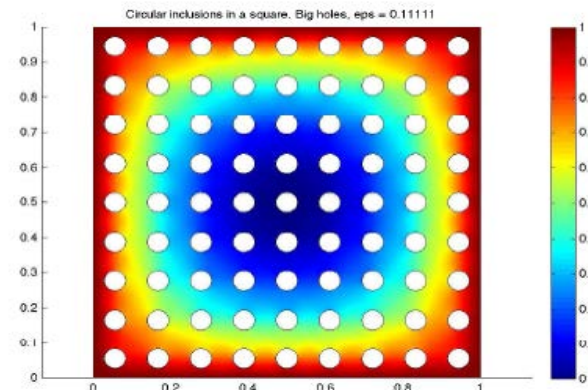
$$\begin{cases} -\Delta w_\varepsilon = 0 & \Omega_\varepsilon, \\ \partial_\nu w_\varepsilon + \varepsilon^{-\gamma} g(w_\varepsilon) = 0 & S_\varepsilon, \\ w_\varepsilon = 1 & \partial\Omega, \end{cases}$$



In the case where the particles are large (in a sense that would be precised later), the the problem can be though homogenous, as  $\Omega_\varepsilon \rightarrow \Omega$  then  $w_\varepsilon \rightarrow w$  (in a sense that would be precised later), where the effective problem results

for a certain constant  $A$ .

$$\begin{cases} -\Delta w + Ag(w) = 0 & \Omega, \\ w = 1 & \partial\Omega, \end{cases} \quad (3)$$



J. I. Díaz. Two Problems in Homogenization of Porous Media. Extracta Mathematica, 14, nº2, 141-155, 1999

C. Conca, J. I. Díaz, A. Liñan, C. Timofte. Homogeneization in Chemical Reactive Flows, Electr. J. Diff. Eqns. 2004 (No.40), 1-22, 2004.

Nonetheless, when the holes are of a sufficiently small size with respect to their repetition, the behaviour of the limit changes and becomes

$$\begin{cases} -\Delta w + Bh(w) = 0 & \Omega, \\ w = 1 & \partial\Omega, \end{cases} \quad (5)$$

and  $h$  is a new nonlinearity, which we will introduce later, and  $B > 0$  is a constant.

The aim of this paper is to show that homogenized problem is more effective in the case associated with nanoparticles than the other cases. It represents a mathematical proof of some experimental facts in the literature.

We define the space  $W^{1,p}(\Omega_\varepsilon, \partial\Omega)$  be the completion, with respect to the norm of  $W^{1,p}(\Omega_\varepsilon)$ , of the set of infinitely differentiable functions in  $\overline{\Omega_\varepsilon}$  equal to zero in a neighborhood of  $\partial\Omega$ .

We are interested in understating the comparison of the limits of (1) when  $\alpha \in (1, \frac{n}{n-2})$  and  $\alpha = \frac{n}{n-2}$ , which are known as the subcritical and critical cases in homogenization. The case  $\alpha = 1$  was studied in [4]. In order to do this, we consider the change in variable  $u = 1 - w$ ,  $\sigma(u) = g(1) - g(1 - u)$  we have

$$\begin{cases} -\Delta u_\varepsilon = 0 & \Omega_\varepsilon, \\ \partial_\nu u_\varepsilon + \varepsilon^{-\gamma} \sigma(u_\varepsilon) = \varepsilon^{-\gamma} g(1) & S_\varepsilon, \\ u_\varepsilon = 0 & \partial\Omega. \end{cases} \quad (7)$$

Studying the family of solution  $(u_\varepsilon)_{\varepsilon>0}$  is difficult, since they are not defined in the same domain. We consider a family of linear extension operators (see [10])

$$P_\varepsilon : \{u \in H^1(\Omega_\varepsilon) : u = 0, \partial\Omega\} \rightarrow H_0^1(\Omega) \quad (8)$$

such that

$$\|\nabla P_\varepsilon u\|_{L^2(\Omega)} \leq \|\nabla u\|_{L^2(\Omega_\varepsilon)}. \quad (9)$$

10. A. V. PODOL'SKII, *Solution continuation and homogenization of a boundary value problem for the p-Laplacian in a perforated domain with a nonlinear third boundary condition on the boundary of holes*, Doklady Mathematics, 91 (2015), pp. 30–34.



We define the different possible limits:

- If  $\alpha \in \left(1, \frac{n}{n-2}\right)$  the  $u = u_{\text{non-crit}}$ , which for  $A = C_0^{n-1} \omega_n$  satisfies

$$\begin{cases} -\Delta u_{\text{non-crit}} + A\sigma(u_{\text{non-crit}}) = Ag(1) & \Omega, \\ u_{\text{non-crit}} = 0 & \partial\Omega. \end{cases} \quad (10)$$

- If  $\alpha = \frac{n}{n-2}$  then  $u_{\text{crit}}$ , which for  $B = (n-2)C_0^{n-2}\omega_n = \frac{n-2}{C_0}A$  satisfies

$$\begin{cases} -\Delta u_{\text{crit}} + BH(u_{\text{crit}}) = 0 & \Omega, \\ u_{\text{crit}} = 0 & \partial\Omega, \end{cases} \quad (11)$$

where  $H$  is the solution of the functional equality

$$\frac{n-2}{C_0}H(s) = \sigma(s - H(s)) - g(1). \quad (12)$$

We will start by indicating that, in the sense of maximal monotone graphs, in the particular case of  $\sigma(u) = g(1) - g(1-u)$  one has

**Lemma 1.** *Let  $\sigma$  be a maximal monotone graph, then the solution  $H$  of (12) is given by*

$$H(u) = - \left( g^{-1} \left( \frac{n-2}{C_0} \cdot \right) + Id \right)^{-1} (1-u). \quad (13)$$

Hence  $H(u) \leq 0$  for every  $u \in [0, 1]$ .

*Remark 1.* Notice that, in particular, in equation (5) we have

$$h(w) = \left( g^{-1} \left( \frac{n-2}{C_0} \cdot \right) + Id \right)^{-1} (w) \quad (14)$$

which is a nondecreasing function such that  $h(0) = 0$ .

**Lemma 2.** *Let  $\sigma$  be a bounded maximal monotone graph of  $[0, 1] \times \mathbb{R}$ , then  $H$  is non-expansive in  $[0, 1]$  (and hence Lipschitz continuous).*

*Proof.* If  $\sigma \in \mathcal{C}^1([0, 1])$ , differentiating (12) with respect to  $s$  we derive

$$H'(s) = \frac{\sigma'(s - H(s))}{\frac{n-2}{C_0} + \sigma'(s - H(s))} \in (0, 1). \quad (15)$$

Hence,

$$|H(t) - H(s)| \leq |t - s| \quad (16)$$

for all  $t, s \in [0, 1]$ . If  $\sigma$  is a maximal monotone graph, let  $\sigma_\delta \in \mathcal{C}^1([0, 1])$  be an approximation in the sense of maximal monotone graphs  $\sigma_\delta \rightarrow \sigma$ . In particular,  $H_\delta \rightarrow H$  pointwise, and hence

$$|H(t) - H(s)| \leq |t - s| \quad (17)$$

which concludes the proof.  $\square$

We have the following homogenization result.

**Theorem 1 ([12]).** *Let  $\alpha > 1$ ,  $\gamma = \alpha(n-1) - n$  and  $\sigma \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R})$  be such that  $\sigma(0) = 0$  and*

$$0 < k_1 \leq \sigma'(s) \leq k_2 \quad (18)$$

*and let  $u_\varepsilon$  be the weak solution of (7). Then, the extension  $P_\varepsilon u_\varepsilon$  converge as  $\varepsilon \rightarrow 0$*

$$P_\varepsilon u_\varepsilon \rightarrow \begin{cases} u_{non-crit} & \text{if } \alpha \in \left(1, \frac{n}{n-2}\right), \\ u_{crit} & \text{if } \alpha = \frac{n}{n-2}, \end{cases} \quad (19)$$

*strongly in  $W_0^{1,p}(\Omega)$  for  $1 \leq p < 2$  and weakly in  $H_0^1(\Omega)$ .*

12. M. N. ZUBOVA AND T. A. SHAPOSHNIKOVA, *Homogenization of boundary value problems in perforated domains with the third boundary condition and the resulting change in the character of the nonlinearity in the problem*, Differential Equations, 47 (2011), pp. 78–90.

**Corollary 1.** *Let  $\sigma \in \mathcal{C}([0, 1])$ , nondecreasing and such that  $\sigma(0) = 0$ , then (19) weakly in  $H_0^1(\Omega)$ .*

6. J. I. DÍAZ, D. GÓMEZ-CASTRO, A. V. PODOL'SKII, AND T. A. SHAPOSHNIKOVA, *Homogenization of the  $p$ -Laplace operator with nonlinear boundary condition on critical size particles: identifying the strange terms for some non smooth and multivalued operators*, Doklady Mathematics, 94 (2016), pp. 387–392.

**Theorem 2.** Let  $\sigma \in \mathcal{C}([0, 1])$  be such that  $\sigma(0) = 0$ . Then

$$u_{\text{crit}} \leq u_{\text{non-crit}}. \quad (23)$$

*Remark 2.* Therefore, if  $g \in \mathcal{C}([0, 1])$ , the concentration  $w$  in the critical case is always larger than in the non critical cases

$$w_{\text{crit}} \geq w_{\text{non-crit}}. \quad (27)$$

We have a pointwise better reaction.

*Proof.* Since  $H(s) \leq 0$  we have that

$$BH(s) = (n-2)C_0^{n-2} \omega_n H(s) = C_0^{n-1} \omega_n \frac{n-2}{C_0} H(s) \quad (24)$$

$$= C_0^{n-1} \omega_n (\sigma(s - H(s)) - g(1)) = A (\sigma(s - H(s)) - g(1)) \quad (25)$$

$$\geq A (\sigma(s) - g(1)). \quad (26)$$

Therefore, applying the comparison principle,  $u_{\text{crit}} \leq u_{\text{non-crit}}$ .  $\square$

*Remark 3.* This kind of result has been proved in many different cases. In particular, for non smooth  $\sigma$  in the form of a root or a Heaviside function and nonlinear diffusion in the form of a  $p$ -Laplacian see [6]. The case of Signorini type boundary conditions can be found in [7].

7. J. I. DÍAZ, D. GÓMEZ-CASTRO, A. V. PODOL'SKII, AND T. A. SHAPOSHNIKOVA, *Homogenization of variational inequalities of Signorini type for the  $p$ -Laplacian in perforated domains when  $p \in (1, 2)$* , Doklady Mathematics, To appear (2017).

**Gracias por  
vuestra  
atención**