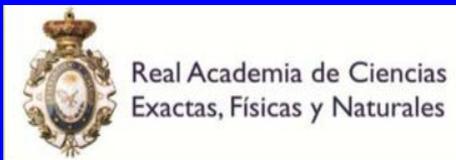


Efectividad: algunos modelos matemáticos en nanociencia y nanotecnología

J.I. Díaz



Real Academia de Ciencias

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



XII Ciclo de conferencias de divulgación científica: Ciencia para todos

5 de Mayo de 2016



1. Introducción

Las primeras nanotecnologías



The First Nanotechnologists

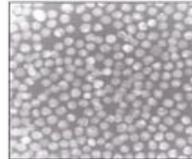
Ancient stained-glass makers knew that by putting varying, tiny amounts of gold and silver in the glass, they could produce the red and yellow found in stained-glass windows. Similarly, today's scientists and engineers have found that it takes only small amounts of a nanoparticle, precisely placed, to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

Gold particles in glass

Size: 25 nm
Shape: sphere
Color reflected:

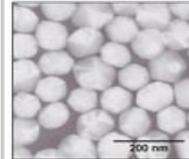


100 nanometers =
0.0001 millimeter



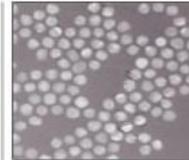
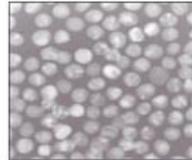
Silver particles in glass

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:

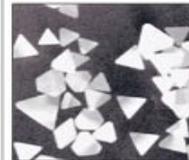
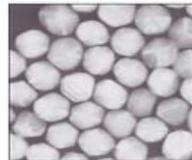
Size: 50 nm
Shape: sphere
Color reflected:



Size: 40 nm
Shape: sphere
Color reflected:



Size: 100 nm
Shape: sphere
Color reflected:

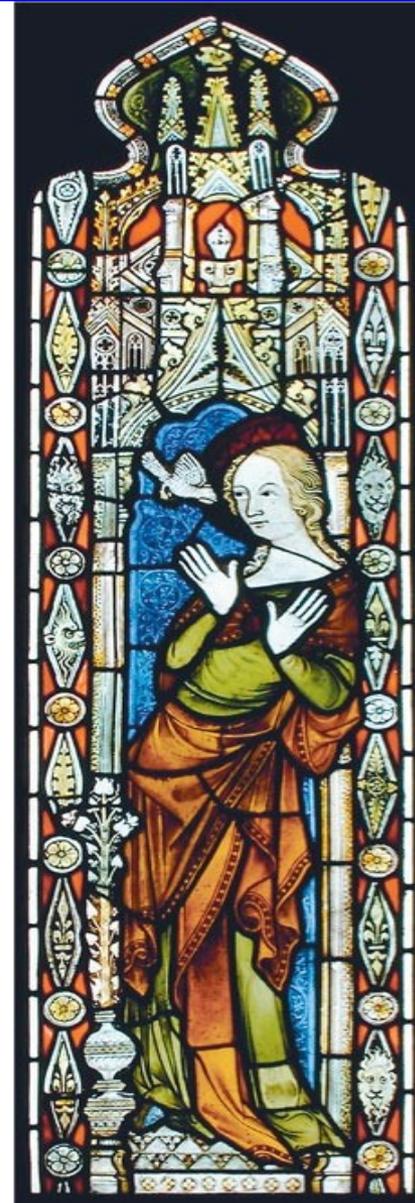


Size: 100 nm
Shape: prism
Color reflected:



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

*Approximate

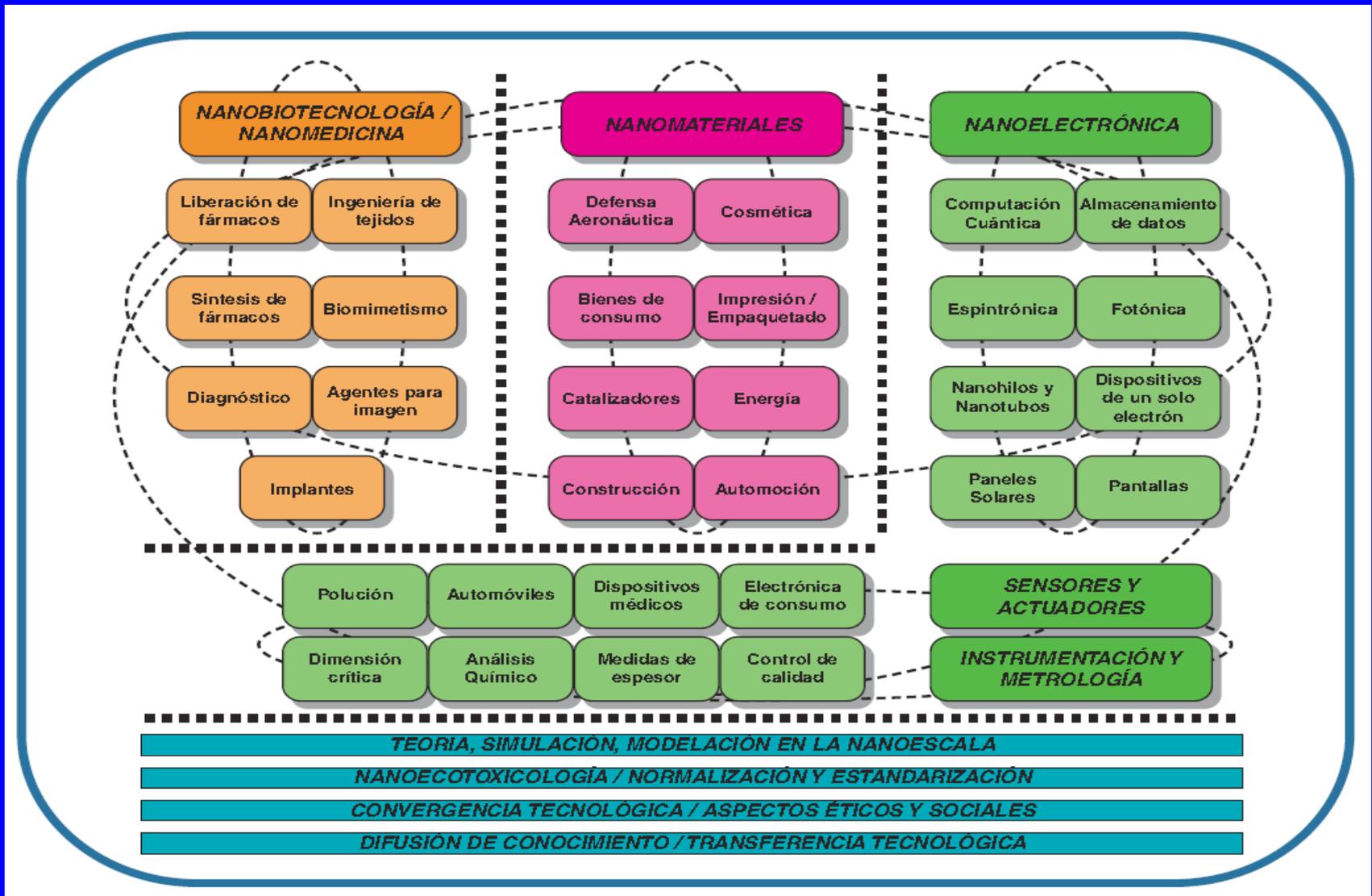


nP. Oro (nm)		nP. Plata (nm)	
	<ul style="list-style-type: none"> - Ø = 25 - Esfera - Rojo 	<ul style="list-style-type: none"> - Ø = 100 - Esfera - Amarillo 	
	<ul style="list-style-type: none"> - Ø = 50 - Esfera - Verde 	<ul style="list-style-type: none"> - Ø = 40 - Esfera - Azul 	
	<ul style="list-style-type: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

El objetivo principal de la conferencia es ilustrar el papel de la matemática en el enorme impacto que la Nanociencia (NC) y la Nanotecnología (NT) están teniendo ya, y tendrán aún más en los próximos años.

Conferencia de divulgación ...

Visión personal sobre cuatro mensajes básicos:

M1. A veces, para “**ver**” la realidad se requiere el uso de matemáticas

M2. Propiedades estructurales de los nuevos materiales compuestos (método matemático de *homogeneización*)

M3. La *forma* de los nano-objetos tiene influencia en la efectividad macroscópica

M4. Una escala nano-métrica adecuada puede *estabilizar* fenómenos inestables

Plan del resto de la conferencia

2. Curiosidad e interés científico: de lo muy grande a lo muy pequeño

3. Matemáticas para ver en el Microscopio de efecto túnel

4. Materiales compuestos y homogeneización.

5. Efectividad en nano-catálisis

6. Cambio de estabilidad ante partículas críticamente pequeñas

7. Consideraciones finales

2. Curiosidad e interés científico: de lo muy grande a lo muy pequeño

- El asombro y el vértigo ante lo más grande y lo más pequeño nos genera una curiosidad inexplicable.
- Sobrepasa los límites del mundo conocido a través de los sentidos.
- El mundo de los objetos diminutos parece que no existe porque no lo vemos, y sólo cuando se construyeron los primeros microscopios se pudo descubrir **un mundo fascinante, poblado de células, bacterias, virus, moléculas e incluso átomos...**
- **El mundo invisible es tan infinito y fascinante como el universo, y aunque, por el hecho de no poder verlo, nos cueste imaginarlo y comprenderlo, es un reto acercarnos a la grandeza de lo pequeño.**

R. Dautray y J. I. Díaz, Lo infinitamente pequeño, lo infinitamente grande y lo infinitamente complejo: el medio ambiente. Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat., Vol. 100, Nº 1, 2006

<http://www.rac.es/ficheros/doc/00456.pdf>

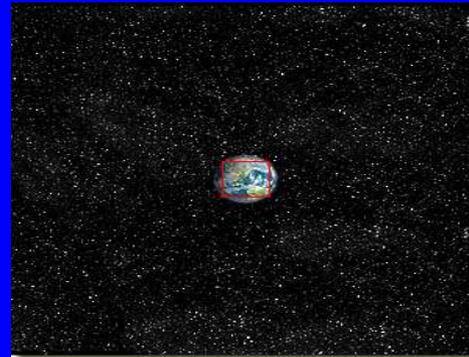
10^7

10.000 km



10^8

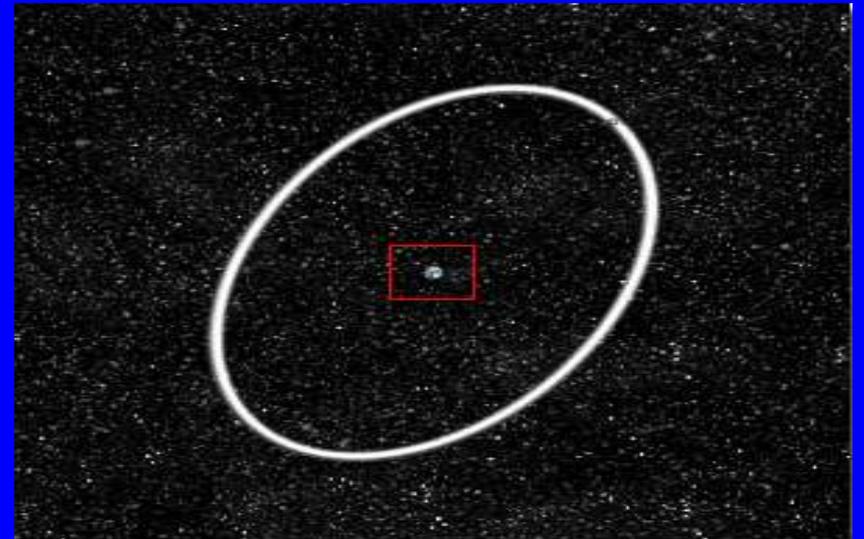
100.000 km



10^9

1 millón de km

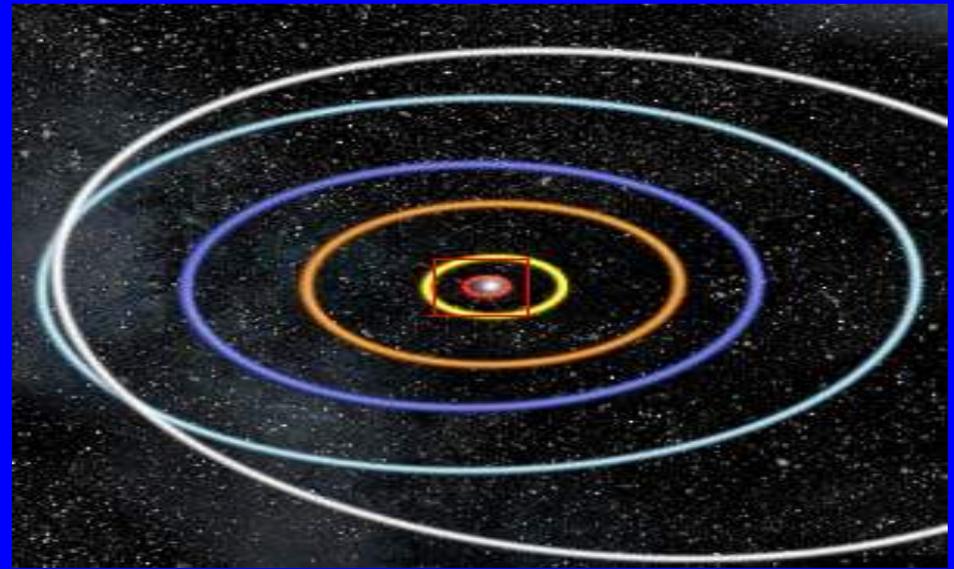
Órbita de la Luna



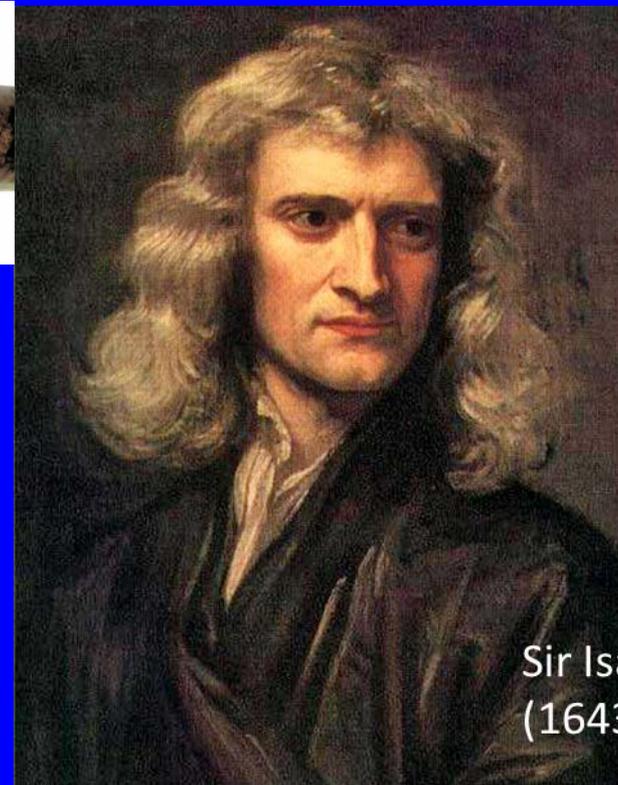
10^{13}

10 billones de km

Sistema Solar y la órbita de sus planetas



Galileo Galilei(1564-1642)



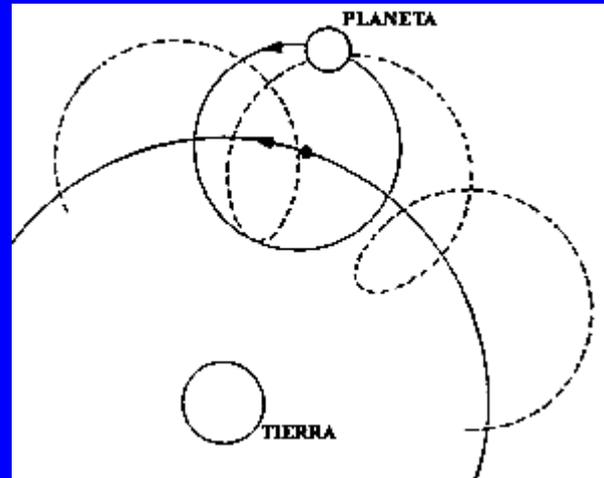
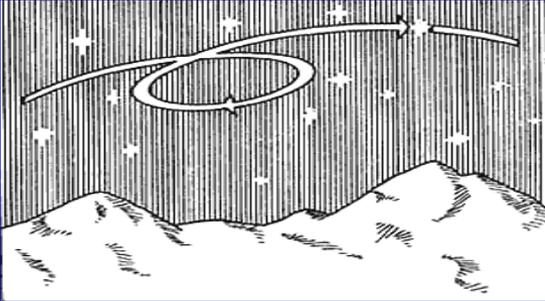
Sir Isaac Newton
(1643–1727)

Un inciso (relevante para lo que hablaremos sobre como se ve a nano-escala)

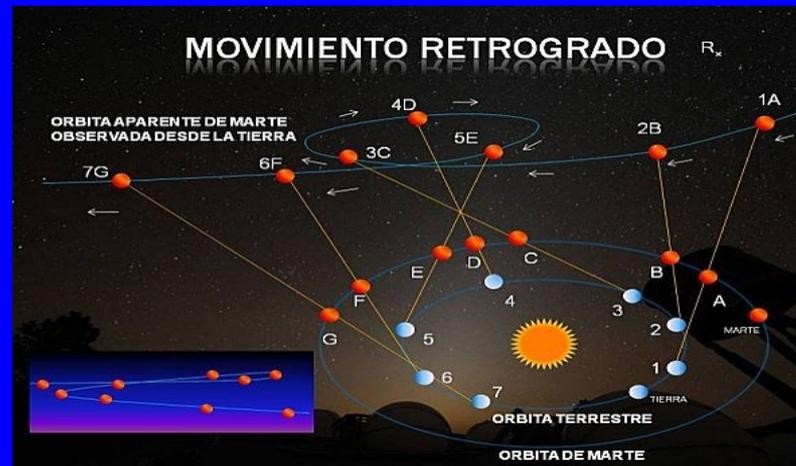
M1. A veces, para “ver” la realidad se requiere el uso de matemáticas

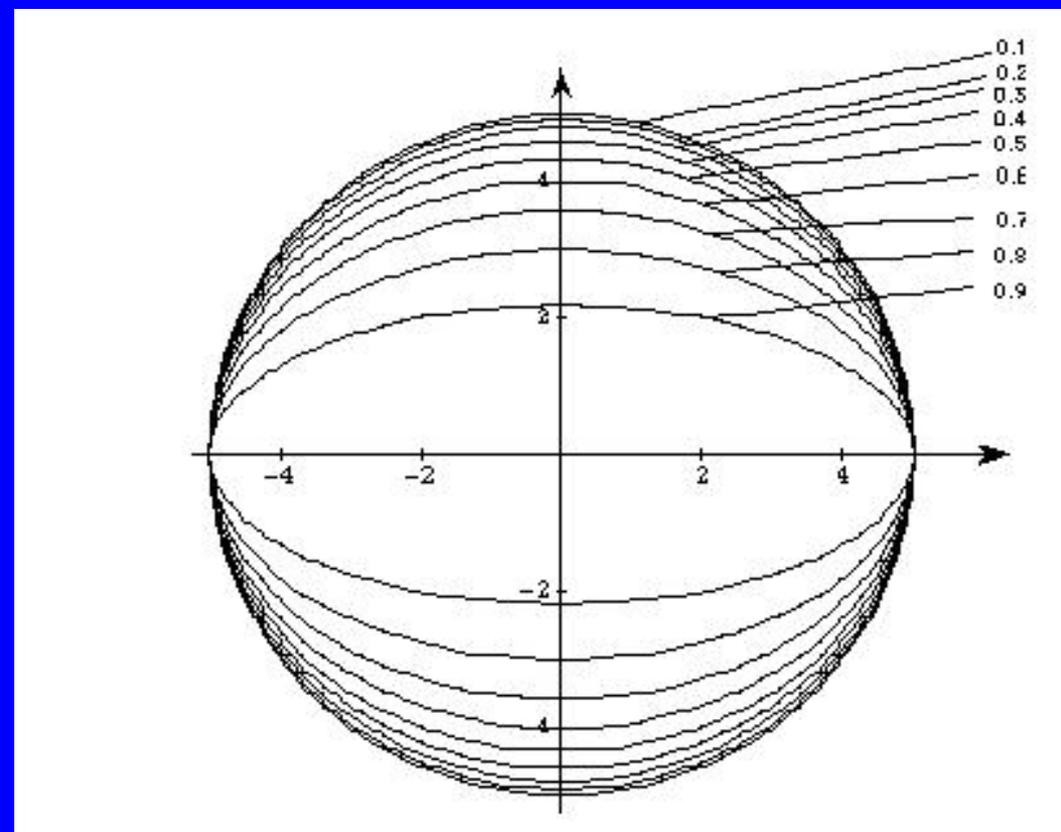
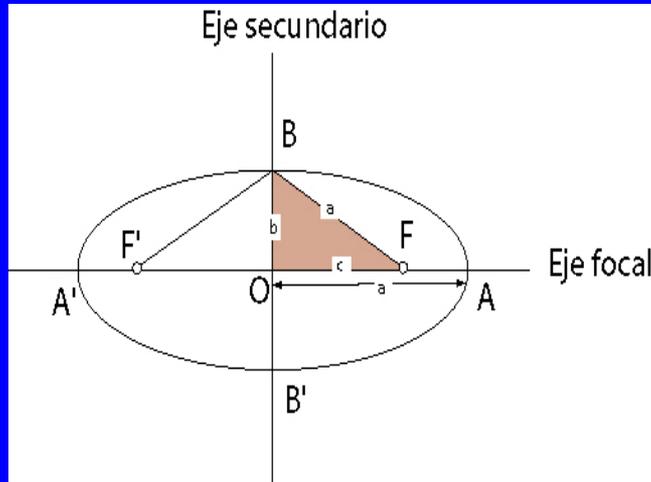
Descripción “artística “de las elipses en documentos de divulgación y libros de texto

Trayectoria aparente retrógrada



Epíclis de Ptolomeo (Alejandría, siglo II a.C.) para explicar el movimiento aparente de un planeta.





Cuerpo planetario	Dist. Med. Sol.	Masa	Volumen	Radio	Per. rev.	Per. Rot.	Excen.	Nº lunas	$a \times 10^6 \text{ Km}$	E_0	L_0	a_{ar}
Sol		333,434	1.301.813	109		24,65						
Mercurio	0,387	0,004	0,055	0,366	0,24	0,59	0,206	0	57,92			0,39
Venus	0,723	0,83	0,904	0,96	0,61	30	0,007	0	108,2			0,72
Tierra	1	1	1	1	1	1	0,017	1	149,6			1
Marte	1,524	0,11	0,15	0,273	1,9	1,03	0,093	2	228			1,52
Júpiter	5,204	318	1318,7	11	11,9	0,41	0,048	12	778,3			5,2
Saturno	9,5	95	767,2	9	29,5	0,42	0,056	9	142,7			9,54
Urano	19,2	15	49,4	9,036	84	0,45	0,047	5	2.869			19,2
Neptuno	30,1	17	41,8	3,715	165	0,66	0,009	2	4.505			30,1
Plutón	39,5	0,8	1,07	3,538	248 ?		0,249	0	5.913			39,5
Luna de la Tierra		0,012	0,02	0,273		27,32			$3,84 \times 10^6 \text{ Km}$			

Datos Tierra $149,5 \times 10^6 \text{ Km}$ $5,976 \times 10^{24} \text{ Kg}$ $1,08 \times 10^{12} \text{ Km}^3$ 6.368 Km

Excentricidad cercana a cero, e.d. casi indistinguible de una circunferencia

Galileo: Aquellos que sólo se basan en argumentos de autoridad para mantener sus afirmaciones, sin buscar razones que las apoyen, actúan en forma absurda. Desearía poder cuestionar libremente y responder libremente sin adulaciones. Así se comporta aquel que persigue la verdad.

Observación → Instrumentación

Medida → Elección de la variable oportuna

Ley → Axioma explicando un comportamiento de la Naturaleza

Principio (Honor intelectual)

Capacidad de Predicción → Crítica

Capacidad de Síntesis

Hipótesis simplificadoras de Newton

Ley de gravitación universal (controversia con Harvey, Hooke,...)

En el caso del Sol y la Tierra, la masa del Sol es 333.433 veces la masa de la Tierra y por tanto la aceleración del Sol (por la interacción con la Tierra) es despreciable.

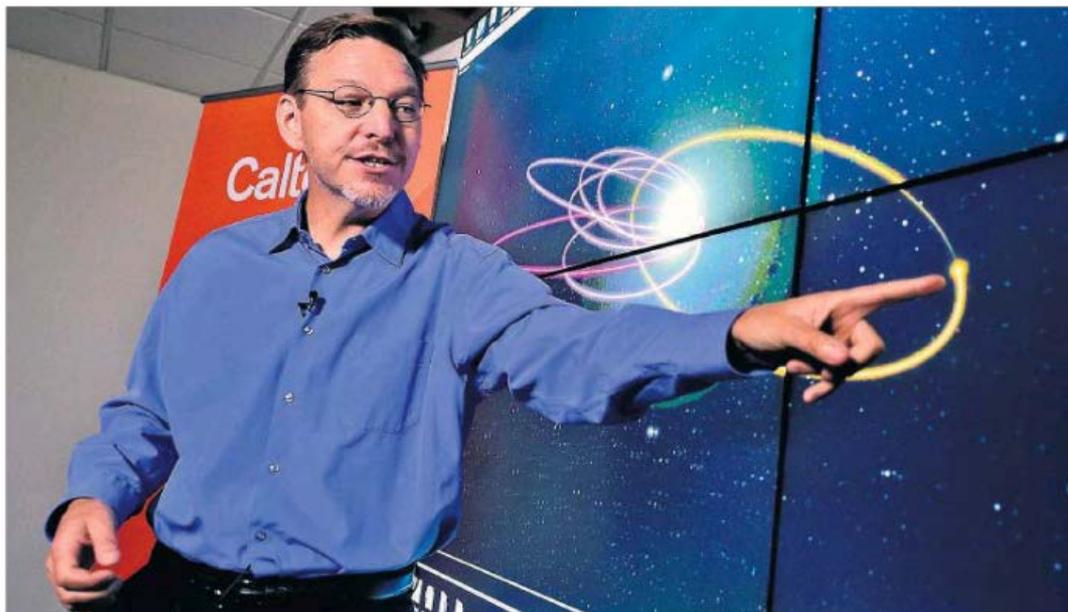
Se puede identificar nuestro planeta a un punto material pues el radio de la Tierra es $R = 6.368$ Km y la distancia media al Sol es 149,5 millones de Kms con lo que la longitud recorrida es, aproximadamente, 920, 02 millones de Kms: aproximadamente 5.858.560 veces el radio de la Tierra.

Descubrimiento de planetas con papel y lápiz:

Urbain Le Verrier (1811-1877) y James Adams (1819-1892). Existencia del planeta Neptuno (más tarde divisado por Johan Galle en 1846).

J. I. Díaz, “La primera fotografía de las protuberancias solares fue hecha en España. El eclipse de Sol de 1860 y la Real Academia de Ciencias”.
Rev. R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp) Vol. 107, Nº. 1-2, pp 9-42, 2014.

CIENCIA Y TECNOLOGÍA



El astrónomo Mike Brown señala, en nuestro Sistema Solar, la supuesta órbita, dibujada en amarillo, del nuevo Planeta Nueve. / FREDERIC J. BROWN

Un estudio matemático conjetura que hay un cuerpo del tamaño de Neptuno más allá del cinturón de Kuiper

En busca del noveno planeta del Sistema Solar

que existe un planeta más allá de Neptuno, pero eran siempre cuerpos pequeños; aquí la novedad es que sea un cuerpo muy grande. Explica Javier Gorgas, presidente de la Sociedad Española de Astronomía. Para este astrónomo las pruebas presentadas son "bastante sólidas".

Otra cuestión es si a este cuerpo se puede llamar planeta, pues, según la definición oficial de la Unión Astronómica Internacional (UAI), no lo sería porque no ha limpiado su órbita de otros

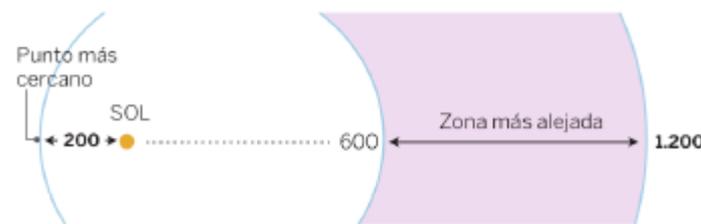
Un planeta más allá de Plutón

El supuesto nuevo planeta (noveno) tendría el tamaño de Neptuno y 10 veces la masa de la Tierra. Estaría al menos siete veces más lejos que Neptuno.



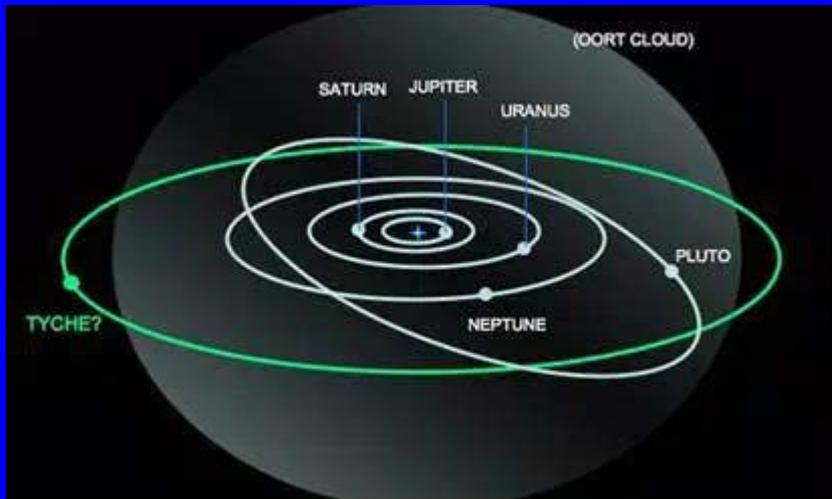
ÓRBITA MUY LEJANA

En su punto más cercano al Sol el nuevo planeta orbita a 200 unidades astronómicas (cada unidad es una vez la distancia del Sol a la Tierra).



Fuente: Instituto Caltech

EL PAÍS



Este planeta tendría 10 veces la masa de la Tierra y orbitaría alrededor del Sol 20 veces más lejos que Neptuno

El mismo autor propuso en 2006 “descabargar” Plutón de la lista de planetas (encontró muchos otros “planetas enanos similares”)

De confirmarse, no sería un verdadero planeta (no tiene limpia su órbita de otros cuerpos)

10^{21}

100.000 años-luz

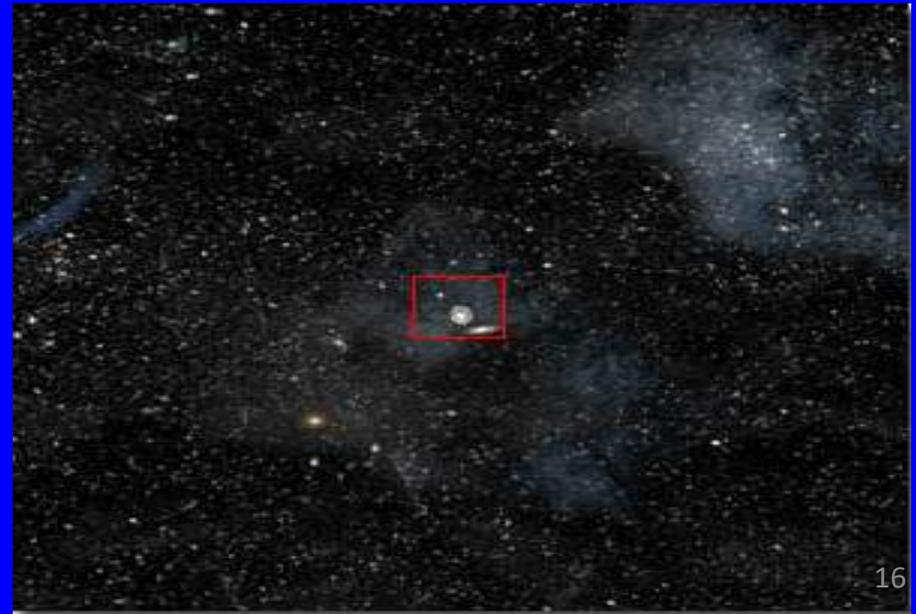
Periferia de la Via-Láctea



10^{23}

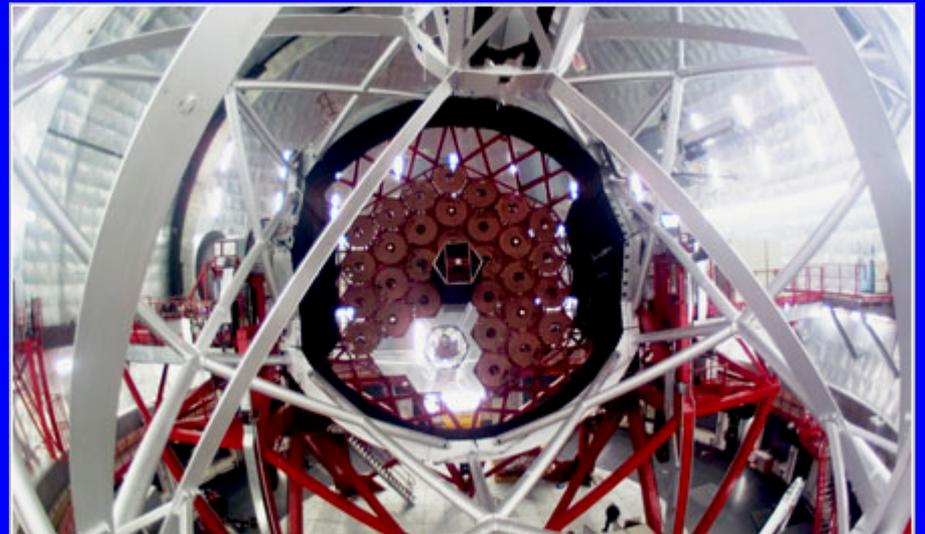
10 millones de años-luz

Las galaxias parecen pequeños conglomerados y, entre ellas, inmensos “espacios vacíos”



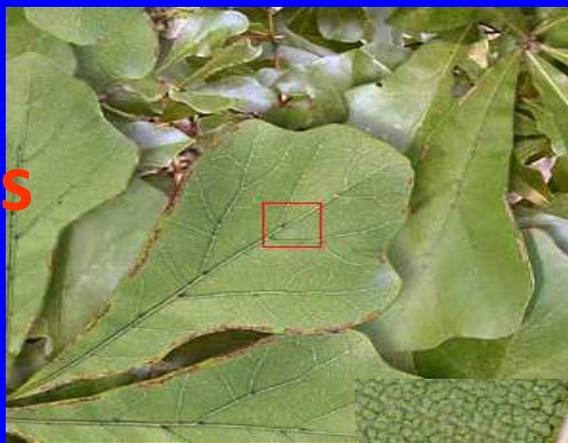


El Gran Telescopio de Canarias
(Gran instalación española , 2007)



10^{-1}

10 Centímetros



10^{-2}

1 Centímetro



10^{-3}

1 Milímetro

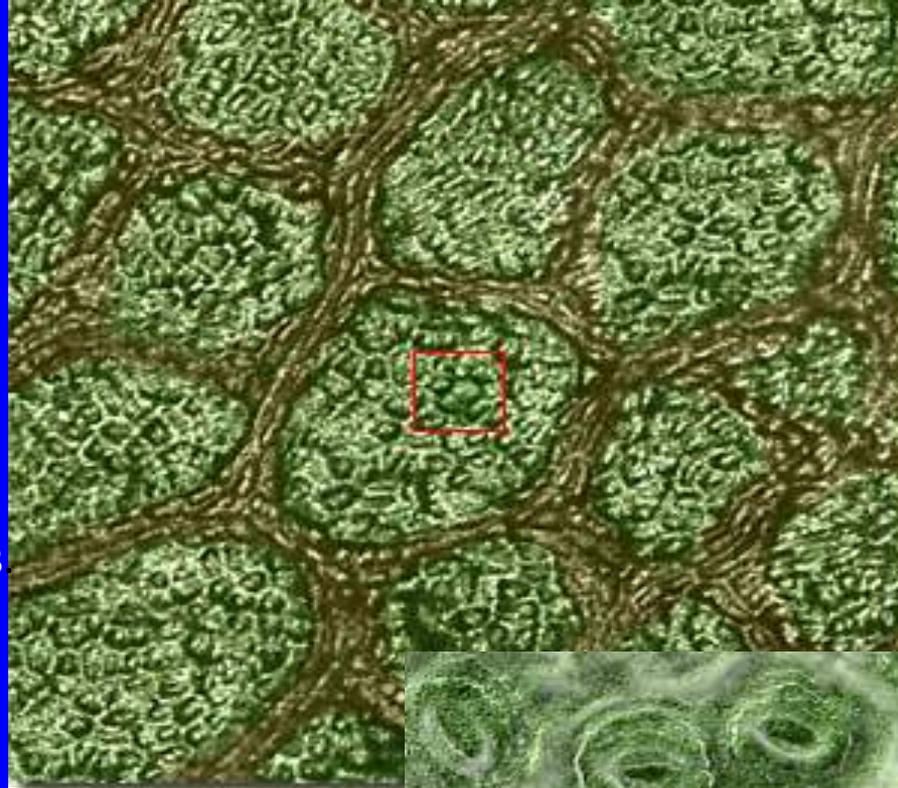


Las estructuras celulares comienzan a aparecer...

10^{-4}
100 micras

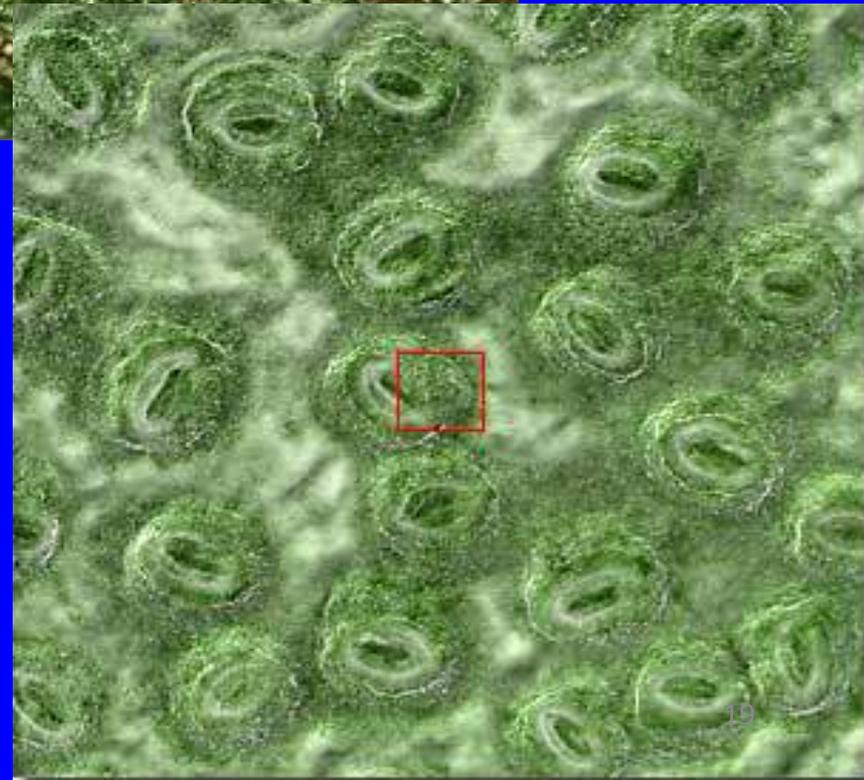
Las células se definen.

Se puede ver la unión entre ellas



10^{-5}
10 micras

Comienza nuestro viaje al
interior de la célula...



10^{-6}
1 micra



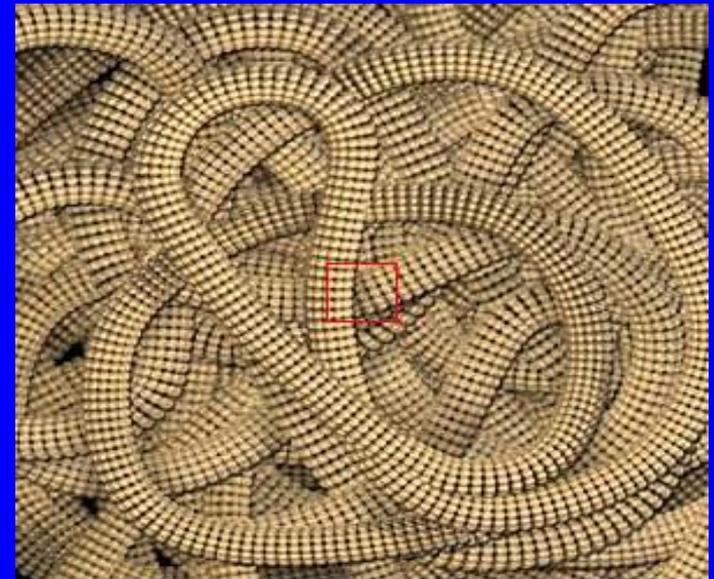
El núcleo de la célula ya es visible.

Una milésima de milímetro:
 $1 \mu\text{m} = 0,001 \text{ mm} = 1 \times 10^{-3} \text{ mm}$
Una millonésima de metro:
 $1 \mu\text{m} = 0,000\ 001 \text{ m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$

Mil nanómetros:
 $1 \mu\text{m} = 1000 \text{ nm}$
 $1 \text{ mm} = 1000 \mu\text{m}$
 $1 \text{ m} = 1\ 000\ 000 \mu\text{m}$
 $1 \text{ nm} = 0,001 \mu\text{m}$

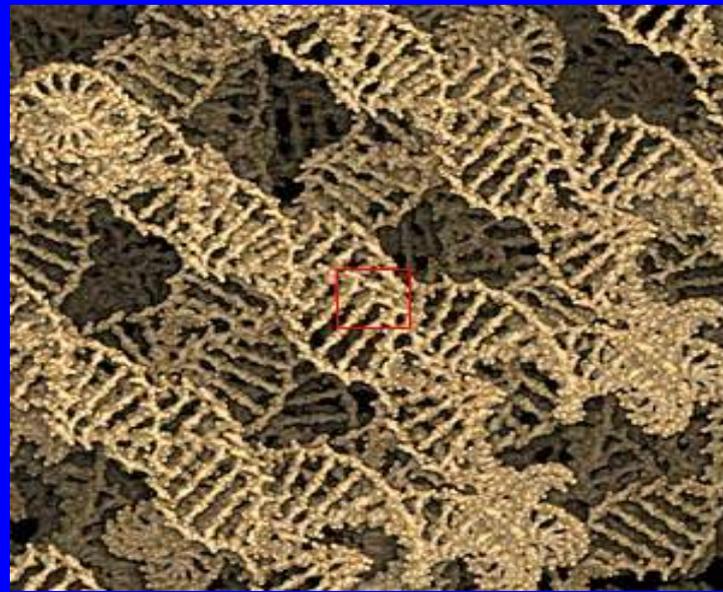
10^{-7}
100 nanómetros
1.000 Angstroms

Aparecen los cromosomas



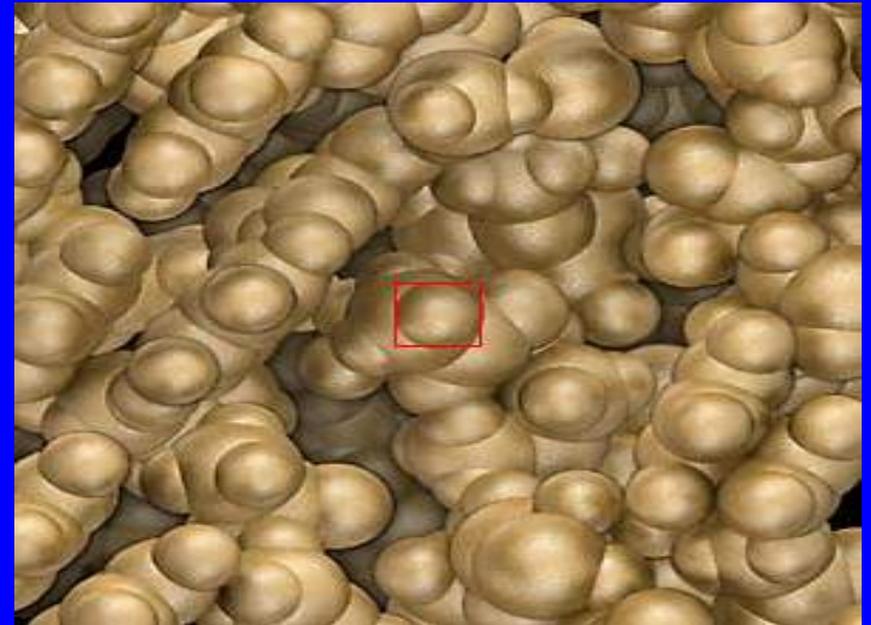
10^{-8}
10 nanómetros

cadena de ADN

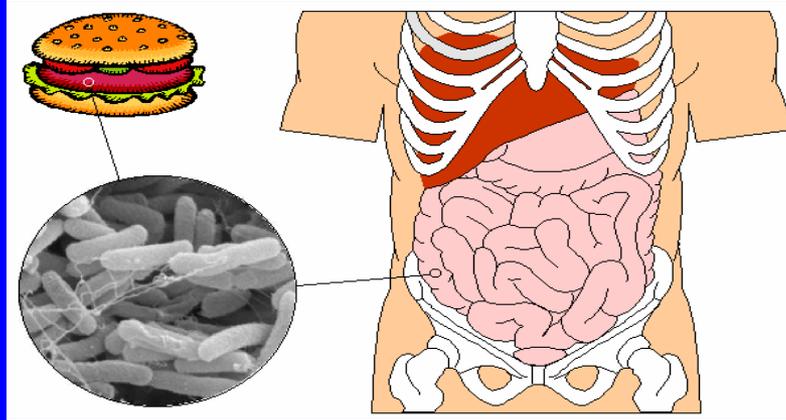


10^{-9}
1 nanómetro

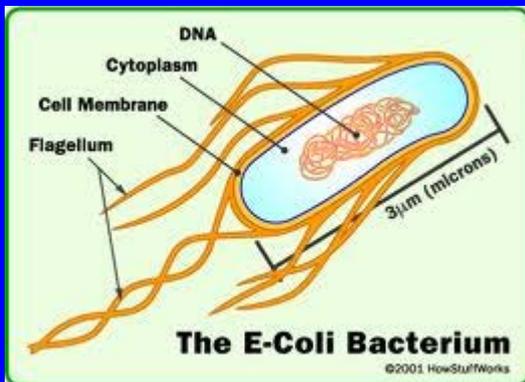
bloques cromosómicos



Bacteria Escherichia Coli

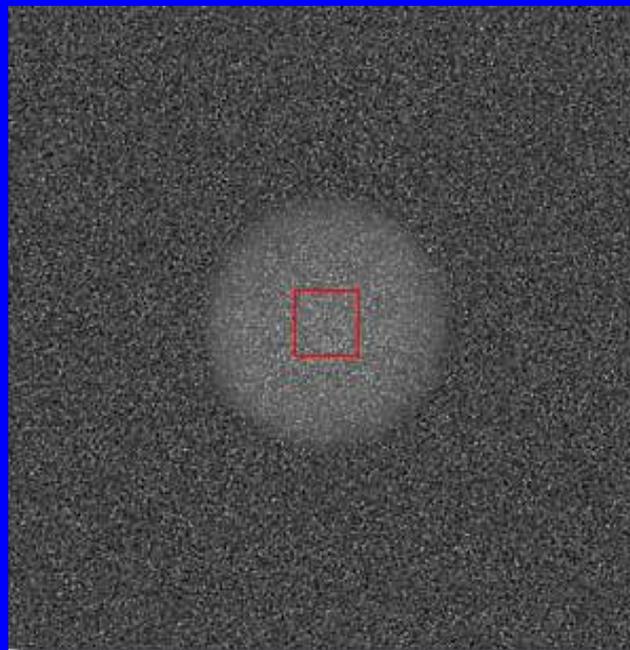


Célula 3x1 micras.
"pili" (cabellos) de 20 o 30 nm

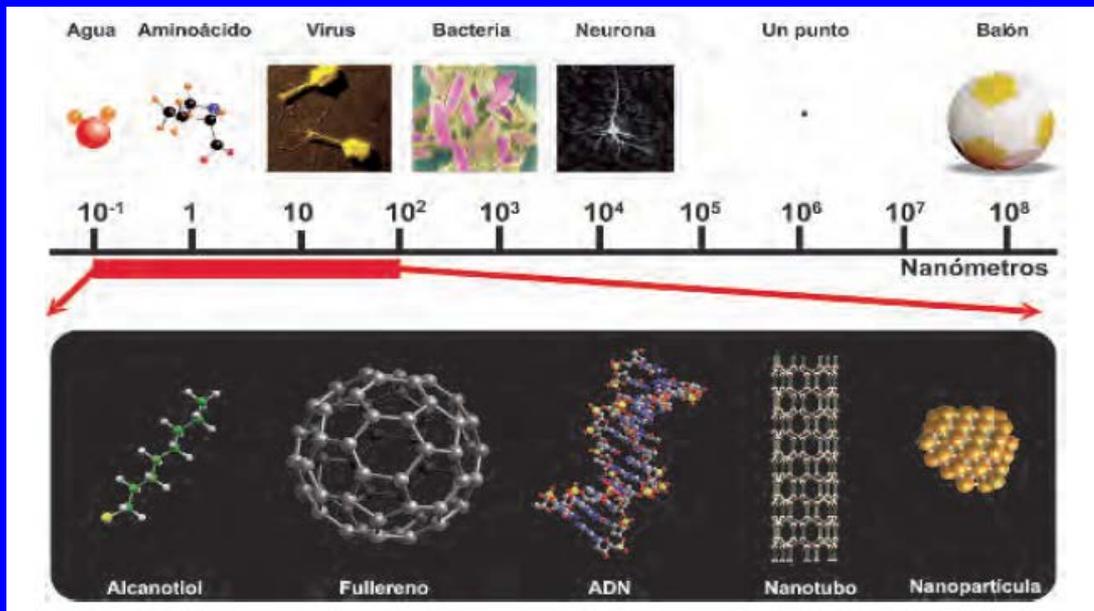


10^{-10}
1 Angstrom
0,1
nanómetros

Nubes de electrones del
átomo de carbono.



Semejanza del micro con el
macrocosmos...



Actores del nano-mundo

Fenómenos (y experimentación) muy relevantes a escalas menores de nano-segundo

La tecnología del laser ha ido permitiendo que la radiación sea pulsada, alcanzando sucesivamente el régimen de microsegundos, nanosegundos (10^{-9} s), picosegundos (10^{-12} s) y hoy día **femtosegundos (10^{-15} s)**

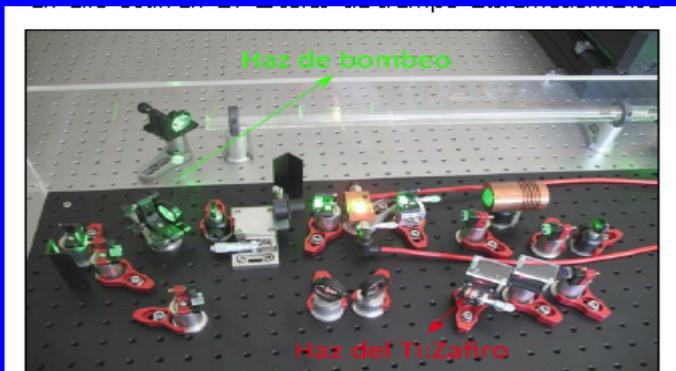


Figura 2.- Oscilador Láser de Tizafiro del Grupo UCM de Física del Láser, Óptica Cuántica y Óptica no Lineal. El haz de bombeo es verde (532 nm) y en los elementos de la cavidad se observan reflejos rojos del haz con emisión centrada en 800 nm del oscilador sub-dos ciclos ópticos

Rosa Weigand (+ J.I. D.)
 Depto de Óptica, Físicas (UCM)

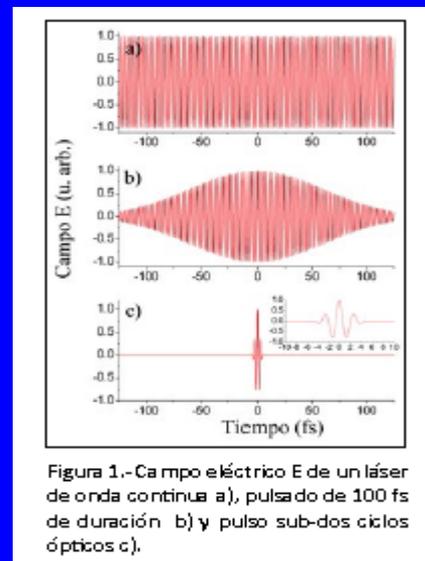


Figura 1.- Campo eléctrico E de un láser de onda continua a), pulsado de 100 fs de duración b) y pulso sub-dos ciclos ópticos c).

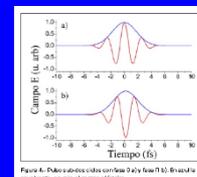


Figura 4.- Pulsos sub-ciclo con femto y sub-femto. Fuente: www.fisica.ucm.es/~rodrigo

$$i \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} u = a |u|^{-(1-m)} u + bu + f(t, x),$$

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 de lo nano-métrico: 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.

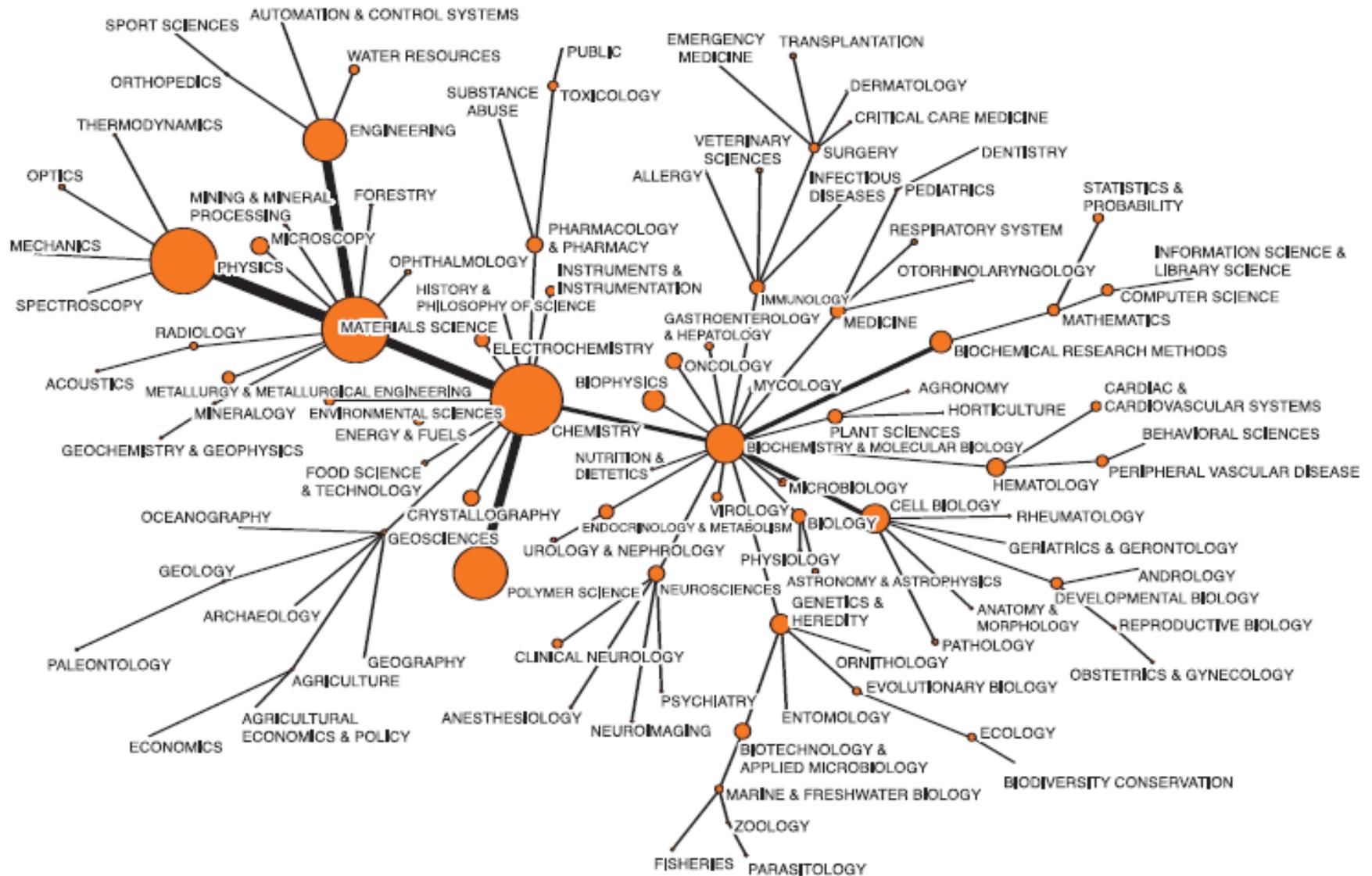
- La Nanociencia y la Nanotecnología estudian cómo fabricar y controlar las estructuras de nanopartículas. Crear nuevos materiales con propiedades deseadas que son de utilidad en electrónica, óptica, biomateriales, medicina, tecnología de la comunicación, materiales nanoestructurados para la exploración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



Impacto de la Nanotecnología entre disciplinas científicas
(círculos proporcionales a número de citas)

3. Matemáticas para el Microscopio de efecto túnel

- **Microscopio óptico** (contiene dos o más lentes , funciona por refracción, Z. Janssen en 1590, W. Harvey 1665 y Robert Hooke 1665: cavidades poco profundas a modo de celditas a las que llamó **células**). M. Malpighi (tejidos vivos). A mediados del siglo XVII un holandés, Anton van Leeuwenhoek, describió por primera vez protozoos, bacterias, espermatozoides y glóbulos rojos.
- **Microscopio compuesto** (1751 por Magny).
- A principios de los años 1930 se había alcanzado el límite teórico para los microscopios ópticos, no consiguiendo estos aumentos superiores a 500X o 1,000X.
- Max Knoll y Ernst Ruska (1931): **microscopio electrónico de transmisión (TEM)**
Utiliza un haz de electrones en lugar de luz (aumentos de 100.000X)
- Microscopio electrónico de barrido (1942)



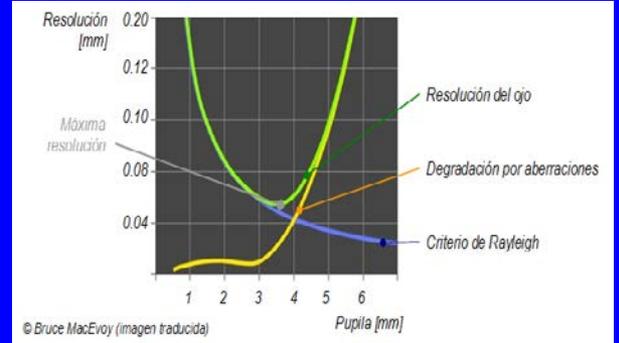
Superación del límite de difracción en la resolución en microscopía óptica

MICROSCOPIA ÓPTICA

LÍMITE DE DIFRACCIÓN DE ABBE

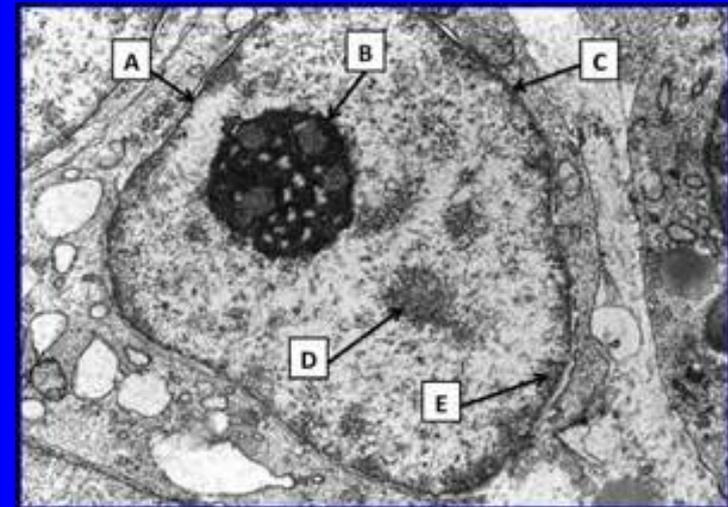
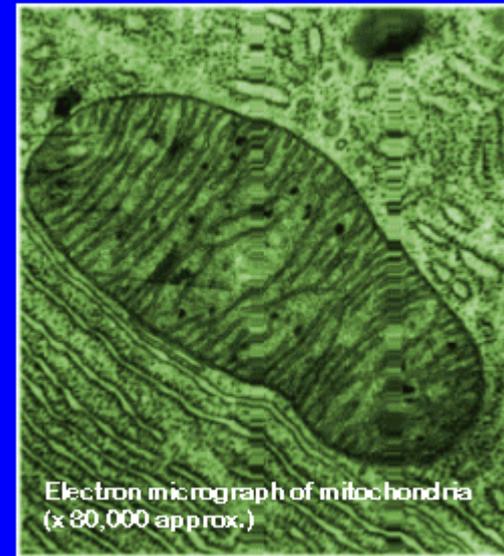
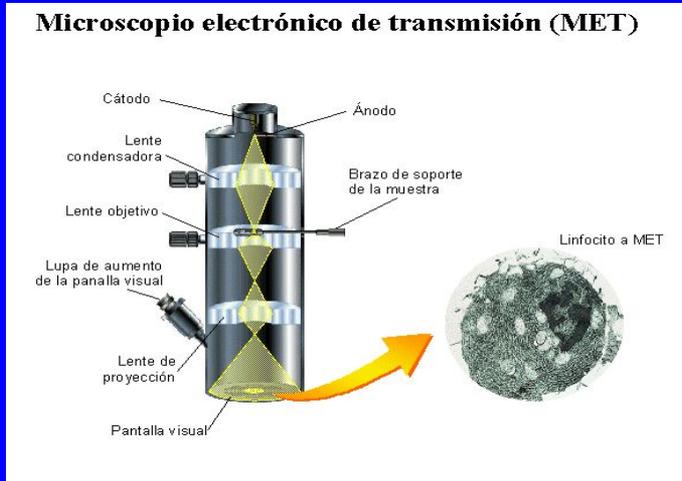
microscopios de efecto tunel y de fluorescencia de alta resolución

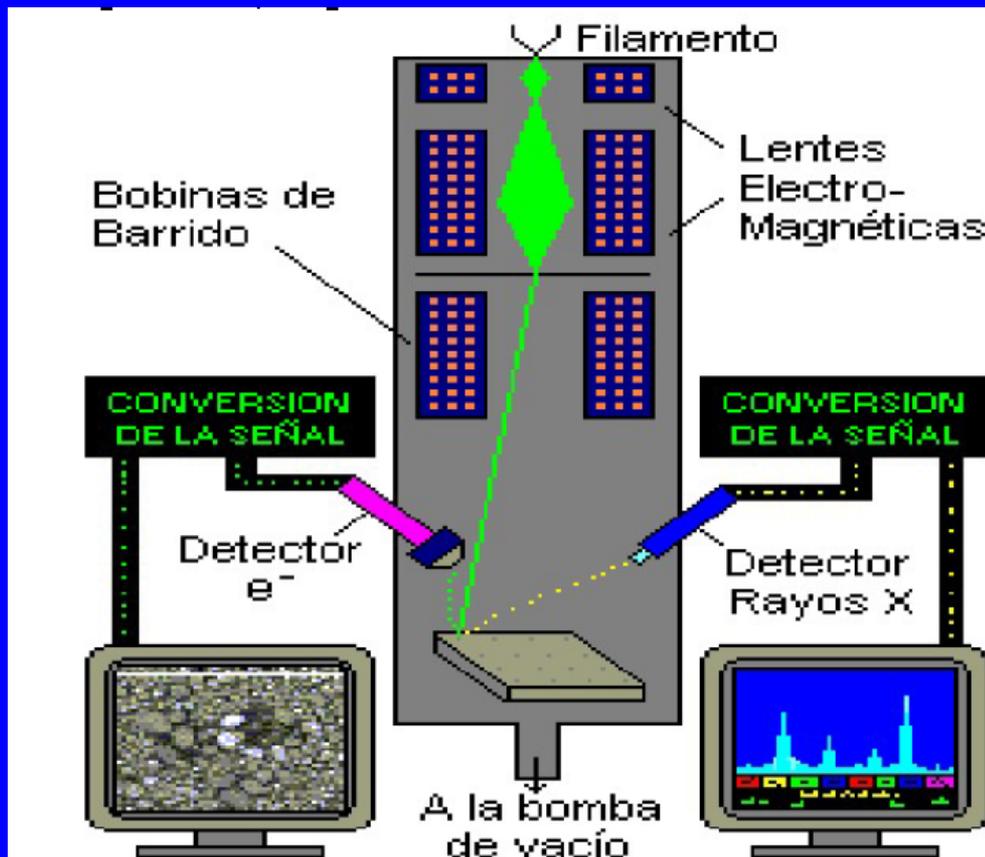
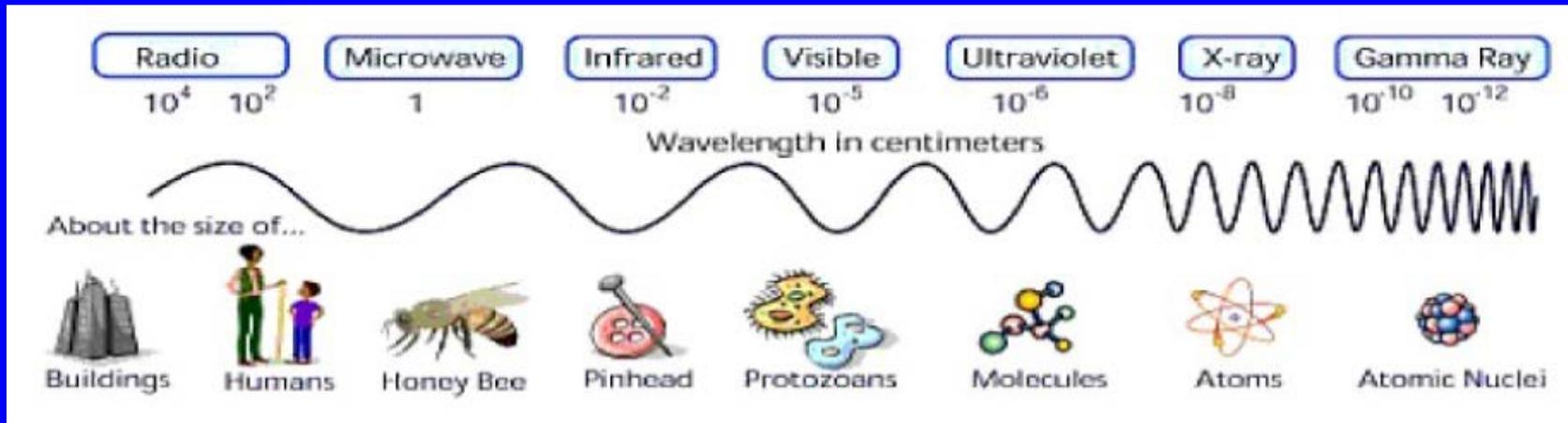
resolución



Imposible que el ojo humano pueda resolver por encima de 0.07 mm ya que para eso se necesitaría un pupila de diámetro superior a 2.5 mm

Microscopio electrónico de transmisión





Tratamiento matemático de imágenes

Microscopios de Efecto Túnel (en inglés *Scanning tunneling microscope* o **STM**)

G. Binnig y H. Rohrer (de IBM Zürich),
1981: Premio Nobel de Física de 1986

- imágenes de superficies a nivel atómico.
- resolución de 0.1 nm

Efecto tunel:

En su pionero artículo de 1928 George Gamow probó, por primera vez, el efecto túnel que conduce a la construcción del microscopio electrónico y el estudio adecuado de la radiactividad alfa.

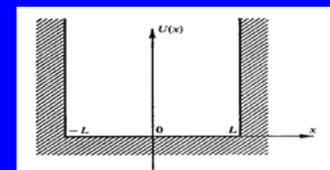
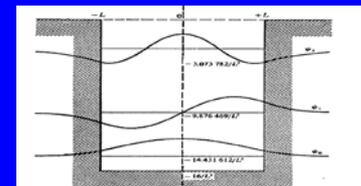
$$-\Delta u + V(x)u = \lambda u$$

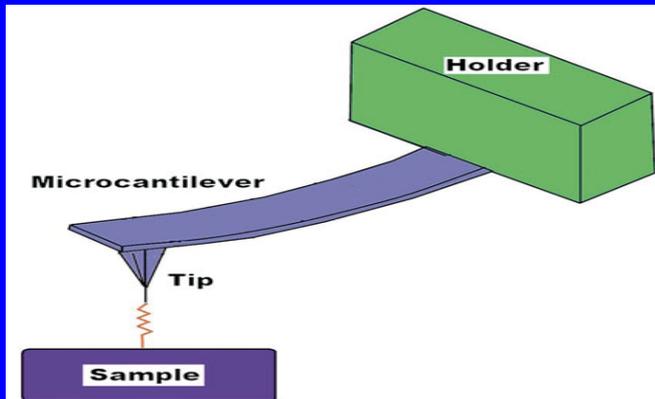
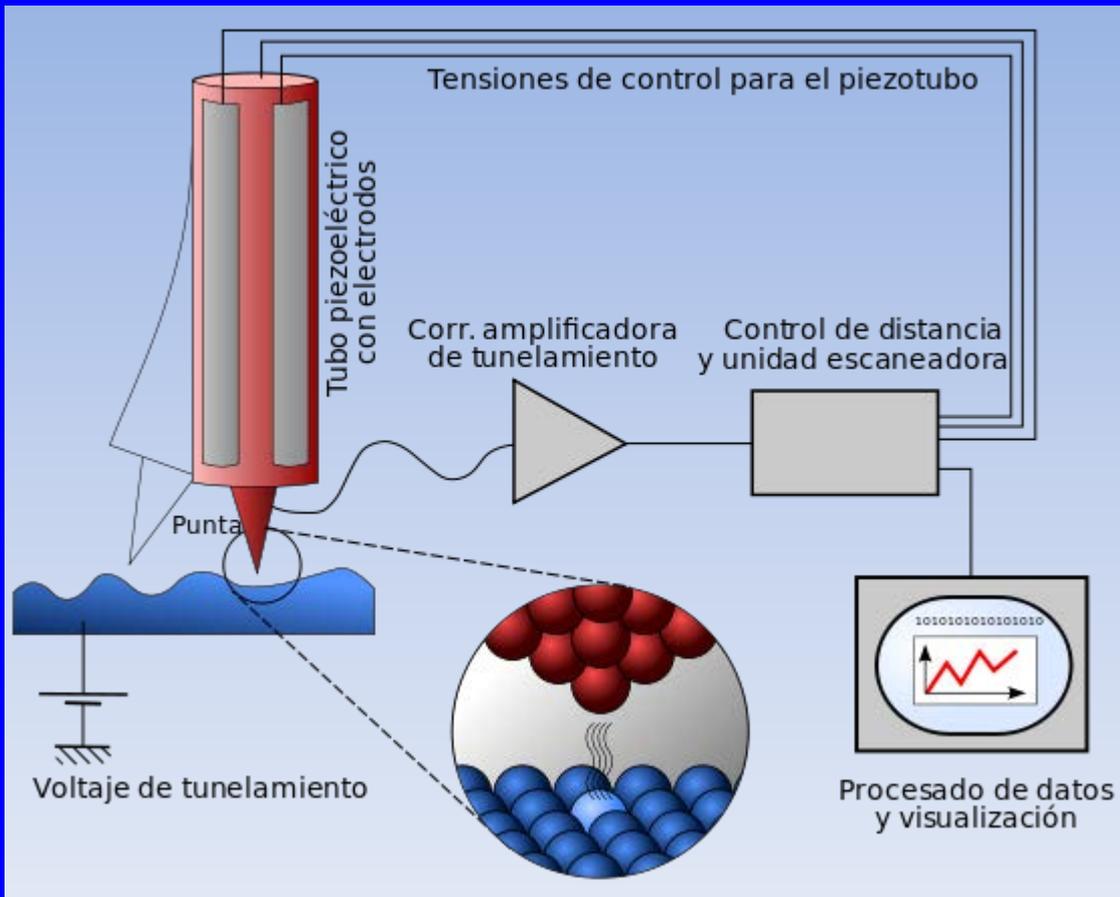
Uno de mis últimos artículo s:

J. I. Díaz, On the ambiguous treatment of the Schrödinger equation for the infinite potential well and an alternative via flat solutions: the one-dimensional case. *Interfaces and Free Boundaries*. 17 (2015), 333–351

TUNNEL EFFECT

All the animations and explanations on
www.toutestquantique.fr





Ecuaciones de la viga elástica
(Johan) Bernoulli (1704)-L. Euler (1735)



Como David y Goliat.

En la fotografía puede verse claramente la diferencia de tamaños entre un microscopio electrónico de transmisión, conocido como TEM (al fondo) y un microscopio de efecto túnel (en la mano del investigador).

Abajo, a la derecha, se presenta una fotografía del microscopio de efecto túnel, STM.

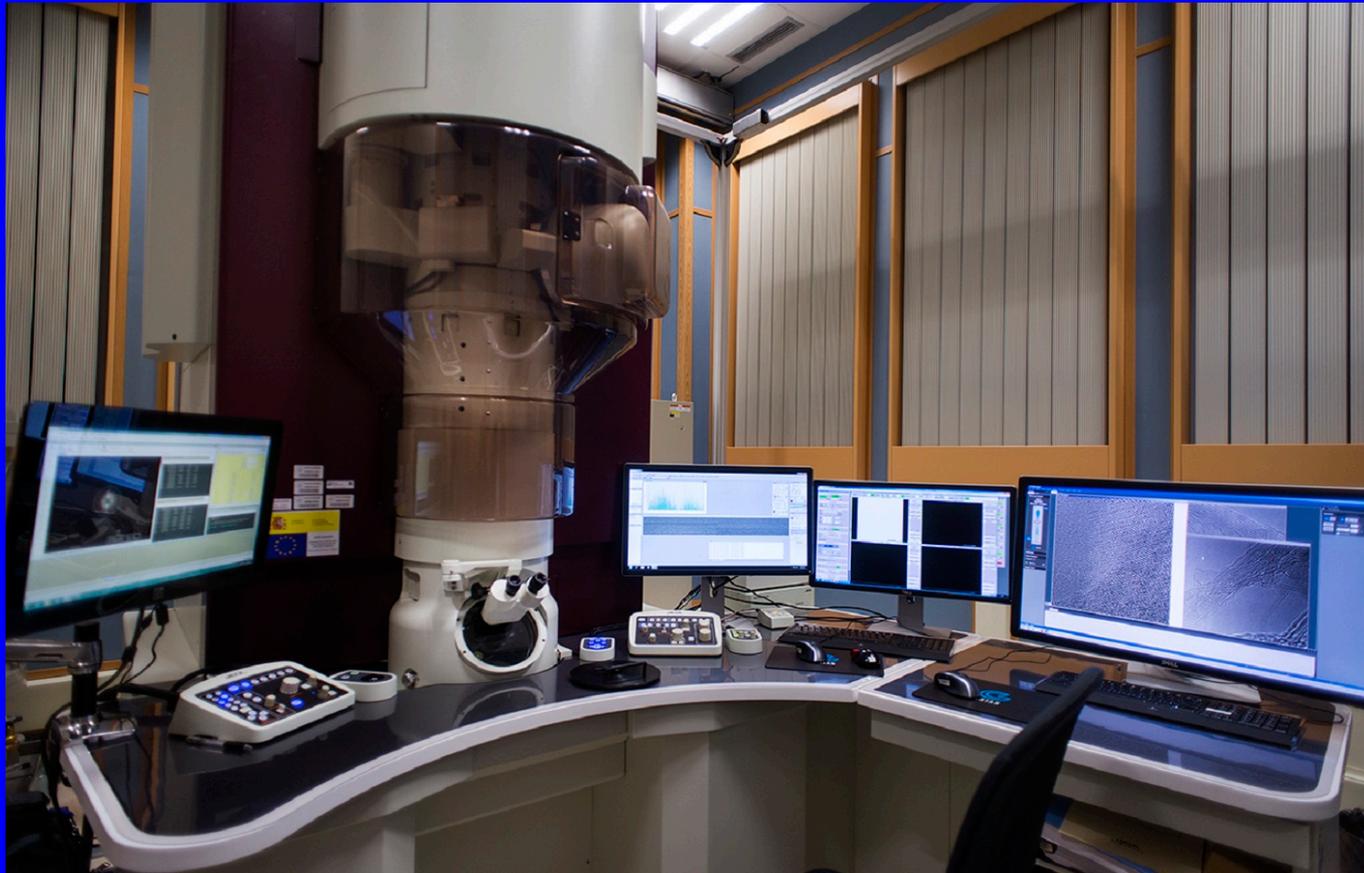
Ambos microscopios pueden llegar a ver átomos, pero resulta sorprendente cómo utilizando las ideas de la física cuántica se puede construir un microscopio tan pequeño y tan potente.

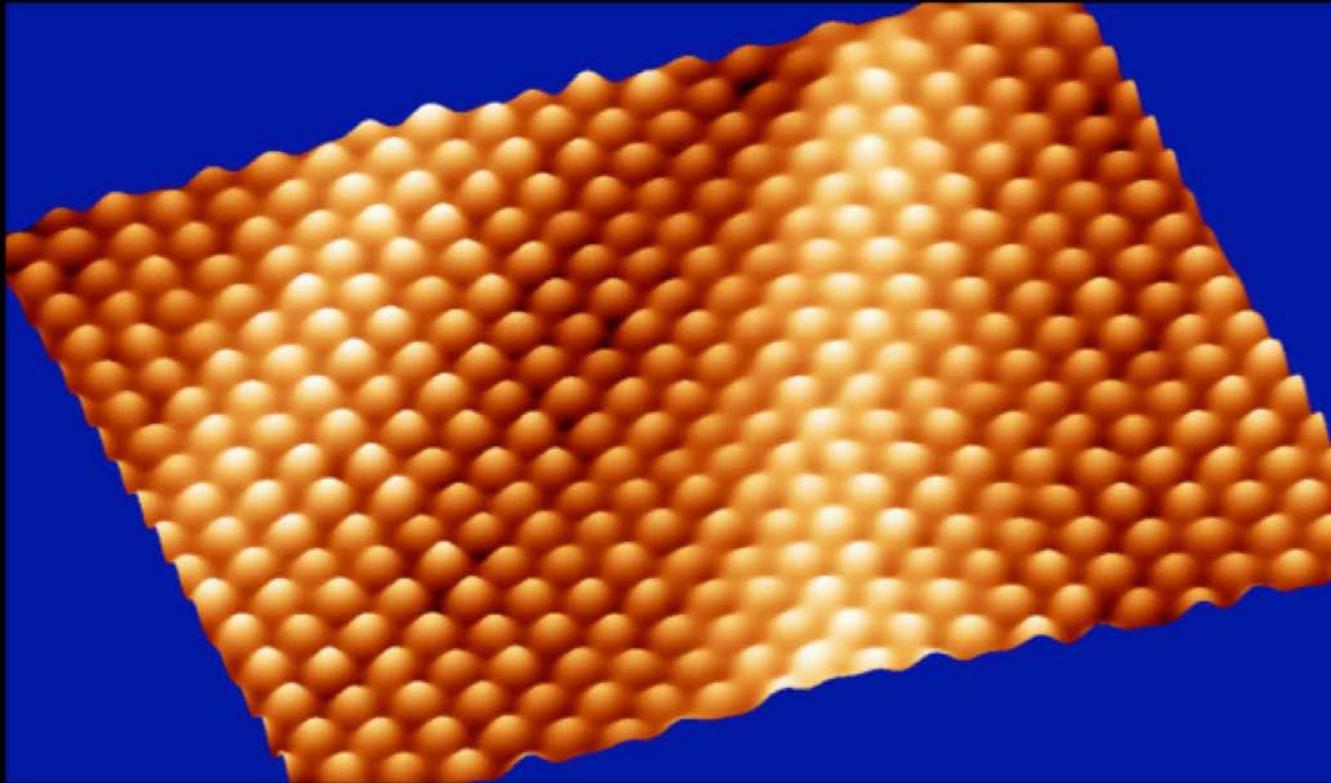
Noticias del 25 de Abril de 2016:

La UCM instala el microscopio más potente del mundo

Sólo hay otros dos modelos iguales, y permiten ver los átomos más ligeros de la tabla periódica

La Universidad Complutense de Madrid ha instalado el tercer microscopio Grand ARM300cFEG, el más potente del mundo. Los otros dos están en Tokio y Alemania, y permiten ver los átomos más ligeros de la tabla periódica, tales como el hidrógeno, el litio, el carbono, el nitrógeno y el oxígeno.

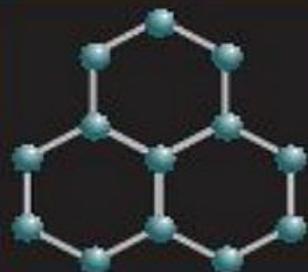




Paisajes del nanomundo. Cada una de estas “bolas” es un átomo en una superficie de oro. Esta imagen fue obtenida con un microscopio de efecto túnel (STM) operando en ultra alto vacío. Veinticinco siglos después de que Demócrito propusiese la existencia de los átomos, se han construido microscopios que nos permiten verlos, manipularlos y construir tecnología con ellos. La distancia que separa cada uno de los átomos es más de diez mil veces más pequeña que el grosor de un cabello humano.

La era del grafeno

Un nuevo material está en la mira de académicos e industriales. Promete una velocidad de transmisión y ductibilidad que dejaría atrás al silicio como materia prima de la industria informática.



El grafeno es una capa de carbono en una red cristalina de formas hexagonales



Es una finísima capa bidimensional. Su espesor es de un átomo (0,1 nm)

CARACTERÍSTICAS:

- Estupendo conductor de electricidad y calor
- Resistencia y dureza (superior al acero)
- Flexibilidad mecánica
Silicio: 1%
Grafeno: 10%.

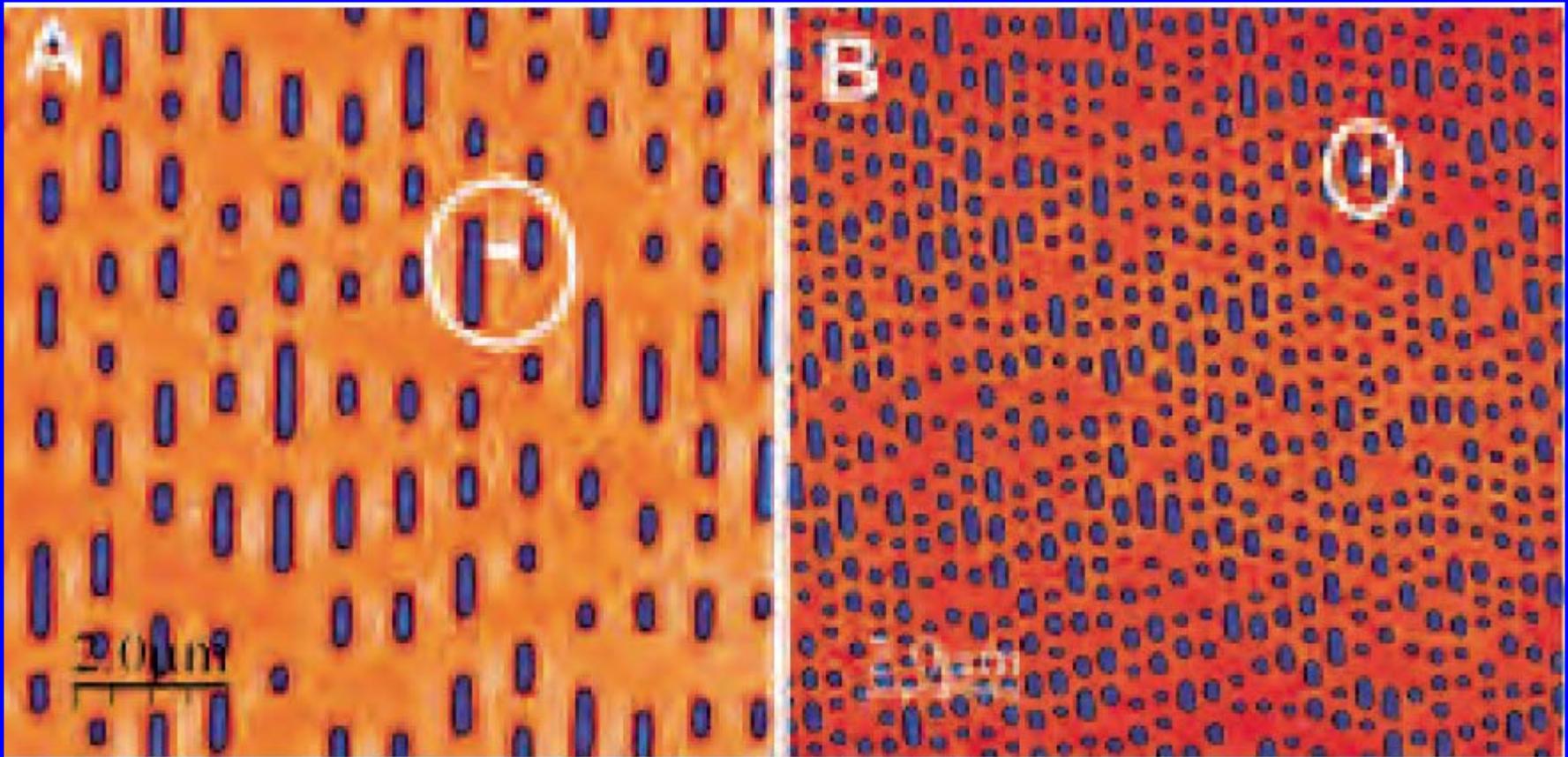
Transparencia:

97,3%

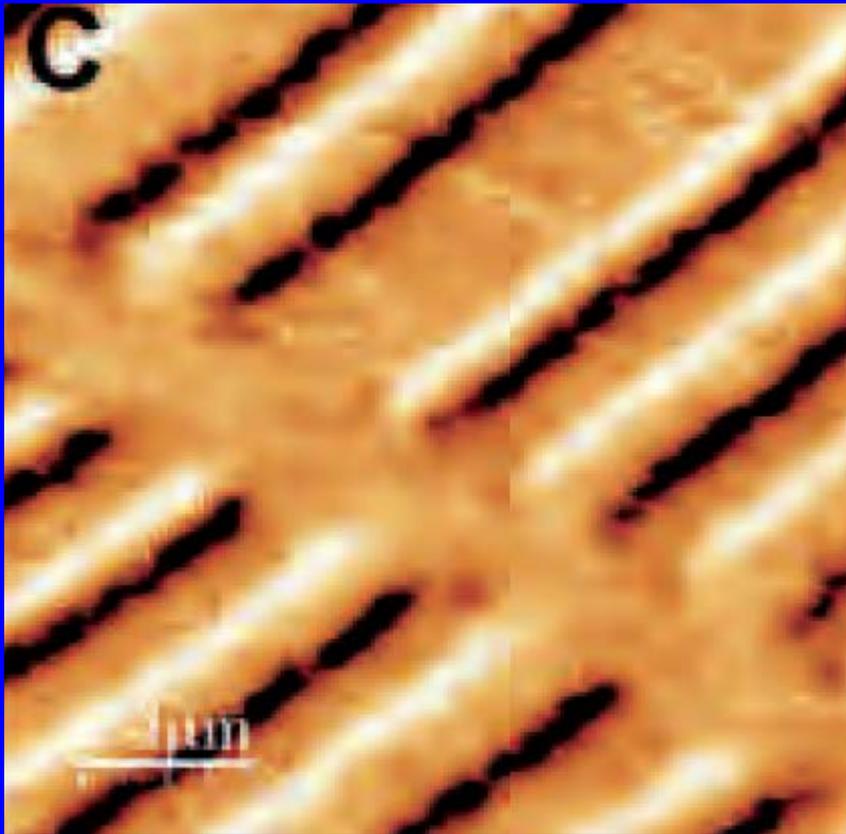


ALGUNAS APLICACIONES:

- Pantallas táctiles flexibles
- Reemplazo del silicio. Los procesadores serían **10 veces** más veloces, más ligeros y eficientes.
- Aviones y naves espaciales más ligeros y resistentes³⁷



Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de un DVD tradicional (A) y de un DVD de alta densidad (Blu-Ray) recientemente comercializado (B). Ambas imágenes están tomadas a la misma escala. La barra horizontal blanca marcada en las imágenes representa la distancia típica entre dos bits consecutivos y es del orden de 650 nm en el caso del DVD tradicional (A) y de 320 nm en el DVD Blu-Ray (B). Esta distancia corresponde a la longitud de onda del láser de lectura. En el caso del DVD tradicional el láser es rojo ($\lambda = 650 \text{ nm}$) y en el caso del Blu-Ray el láser de lectura es azul ($\lambda = 405 \text{ nm}$). Aunque el tamaño de ambos soportes es idéntico, la capacidad de almacenamiento de información de cada uno es muy distinta. Como se aprecia en las imágenes, el formato Blu-Ray ofrece hasta 5 veces más capacidad de almacenamiento que el DVD tradicional.



En la figura C se puede ver la superficie de un disco duro de un PC. Esta imagen muestra los distintos dominios magnéticos (bits) donde se almacena la información

Informe sobre
Nanociencia y
Nanotecnología



<http://www.fecyt.es/>

Comisión de Ciencia y Tecnología
de Abril de 2005 a Enero de 2006

Nobel de Química para la nanoscopia



La microscopia de fluorescencia de alta resolución permitirá observar el interior de las moléculas individuales en el seno de células vivas



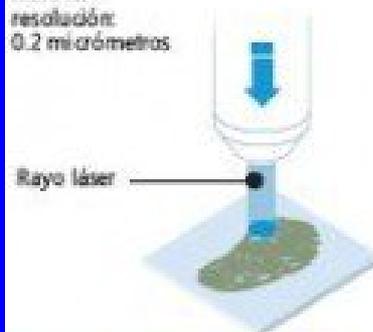
Stefan W. Hell
1962, Rumania

Eric Betzig
1960, Ann Arbor (Michigan, EE.UU.)

William E. Moerner
1953, Pleasanton (California, EE.UU.)

Microscopio óptico (Traditional)

máxima resolución:
0,2 micrómetros



William Moerner (EEUU.)

Logró detectar una pequeña molécula fluorescente y demostrar que es posible «encenderla» o «apagarla» a voluntad con un estímulo de luz determinado

Rayo láser

Microscopio STED

Stefan Hell (Alemania)

Recoge luz de una multitud de pequeños volúmenes para crear un todo

Rayo láser especial que oculta la fluorescencia de un volumen mayor a un nanómetro

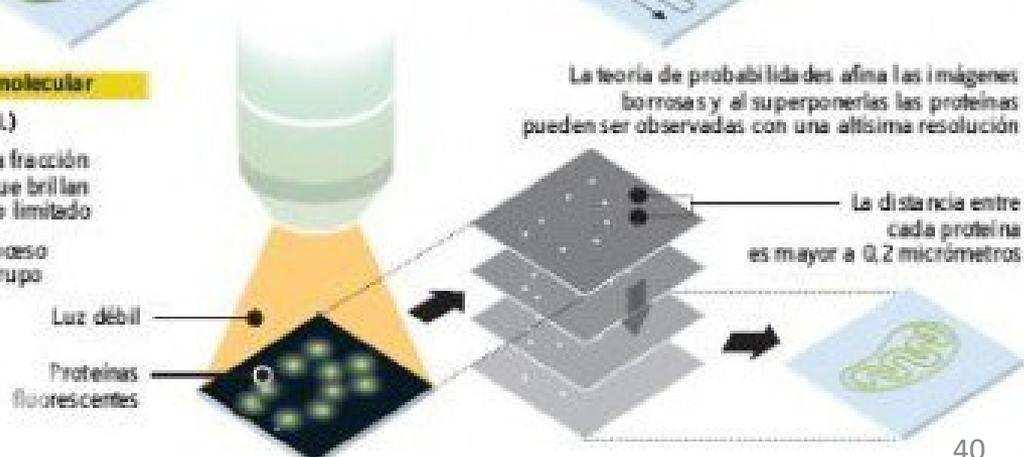


Microscopio unimolecular

Eric Betzig (EEUU.)

Una luz activa una fracción de las proteínas que brillan durante un tiempo limitado

Recomienza el proceso en un nuevo subgrupo de proteínas



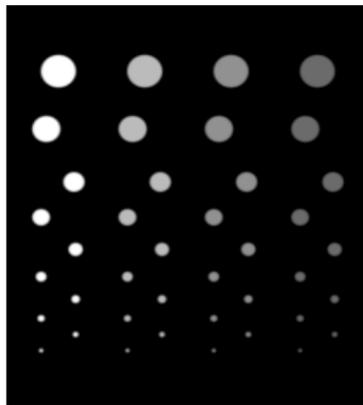
Papel fundamental de la teoría matemática de tratamiento de imágenes

TV-type of regularisation in ET

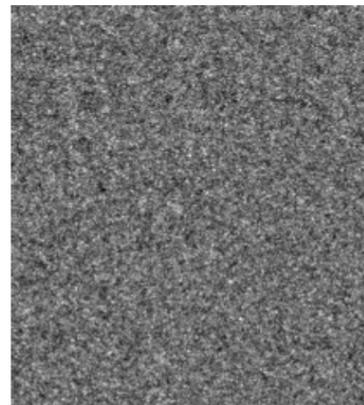
Test on simulated data: Balls of different sizes and contrast

Phantom: Balls of varying size and contrast.

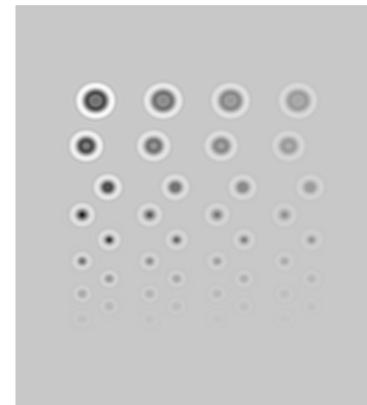
Data: Simulated single-axis tilt-series of 61 TEM images, each acquired at $25\,000\times$ magnification using a defocus of $3.0\ \mu\text{m}$ and a total dose of $6000\ \text{e}^-/\text{nm}^2$ ($\approx 40.29\ \text{e}^-/\text{pixel}$ in each image).



2D cross-section of phantom f_{true} .



Single TEM image (0° tilt) from tilt-series.



Corresponding noise-free TEM image.

Filtrado de imágenes

- Filtrado lineal y convolución
- Filtrado no lineal (isotrópico y anisotrópico)

Perona P and Malik J 1990 Scale space and edge detection using anisotropic diffusion *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 12 629–39

Catté F, Lions P-L, Morel J-M and Coll T 1992 Image selective smoothing and edge detection by nonlinear diffusion *SIAM J. Numer. Anal.* 29 182–93

- Filtrado por Variación Total

Chan T, Osher S and Shen J 2001 The digital TV filter and nonlinear denoising *IEEE Trans. Image Process.* 10 231–41

Andreu F, Caselles V, Diaz J and Mazon J 2002 Some qualitative properties for the total variation flow *J. Funct. Anal.* 188 516–47

Filtrado por ondículas

Filtrado lineal y Convolución

$$j = -D \cdot \nabla u$$

$$\partial_t u = -\operatorname{div} j$$

$$\partial_t u = \operatorname{div}(D \cdot \nabla u)$$

Difusión lineal de filtrado

Núcleo Gaussiano 2D

$$K_\sigma(x) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{|x|^2}{2\sigma^2}\right)$$

Imagen

Regularización

$$f \in L^1(\mathbb{R}^2)$$

Convolución

$$K_\sigma * f \in C^\infty(\mathbb{R}^2)$$

$$(K_\sigma * f)(x) = \int_{\mathbb{R}^2} K_\sigma(x - y) f(y) dy$$

academie-sciences_2016-01-12-5a7_video_id_001



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

12 janvier 2015

D'Alembert mathématicien et l'équation des
cordes vibrantes

Patrick GERARD

En guise de conclusion

“Les notions les plus abstraites, celles que le commun des hommes regarde comme les plus inaccessibles, sont souvent celles qui portent avec elles une plus grande lumière.”

Jean Le Rond D'Alembert, 1751, Discours préliminaire de
*L'Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts
et des métiers.*



Modelización de la restauración de imágenes

$$u_d : \Omega \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$$

$$u_d = Ku + n$$

$$Ku = k * u$$

$$Ku(x, y) = \int_{\Omega} k(x - \bar{x}, y - \bar{y})u(\bar{x}, \bar{y})d\bar{x}d\bar{y}$$

$$J(u) = \|Ku - u_d\|_2^2$$

$$u^+ = (K^T K)^{-1} K^T u_d$$

Es un problema “mal puesto”

$$K^{-1}u_d = u + K^{-1}n$$

$$K^{-1}n = F^{-1}(Fn/Fk)$$

Se necesita una regularización

Variación Total

Rudin L, Osher S and Fatemi E 1992 Nonlinear total variation based noise removal algorithms *Physica D* **60** 259–68

$$\text{TV}(u) \equiv \int_{\Omega} |\nabla u(\bar{x})| d\bar{x}$$

$$\begin{aligned} & \text{Min}_u \int_{\Omega} |\nabla u(\bar{x})| d\bar{x} \\ & \text{s.a. } \|Ku - u_d\|^2 = \sigma^2 \end{aligned}$$

$$\text{Min}_u \int_{\Omega} |\nabla u(\bar{x})| d\bar{x} + \lambda \|Ku - u_d\|^2$$

Acar R and Vogel C 1994 Analysis of bounded variation penalty methods for ill-posed problems *Inverse Problems* **10** 1217–29

Chambolle A and Lions P-L 1997 Image recovery via total variation minimization and related problems *Numer. Math.* **76** 167–88

Ecuación de Euler-Lagrange

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial F}{\partial p_i}(x, u, \nabla u) \right) + \frac{\partial F}{\partial u}(x, u, \nabla u) = 0$$

Condiciones de contorno
de tipo Neumann homogéneas

$$-\operatorname{div}(\nabla u) + \lambda K^t(Ku - u_d) = 0$$

$$\nabla u \cdot \nu = 0$$

$$-\operatorname{div} \left(\frac{\nabla u}{|\nabla u|} \right) + \lambda K^t(Ku - u_d) = 0$$

$$\frac{\nabla u}{|\nabla u|} \cdot \nu = 0$$

Campo en expansión creciente: Stanford, Paris, Haifa, ...

4. Materiales compuestos y Homogeneización.

M2. Propiedades estructurales de los nuevos materiales (Homogeneización)

Los **materiales compuestos** se caracterizan por el hecho de que contienen dos o más finamente mezclado 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.

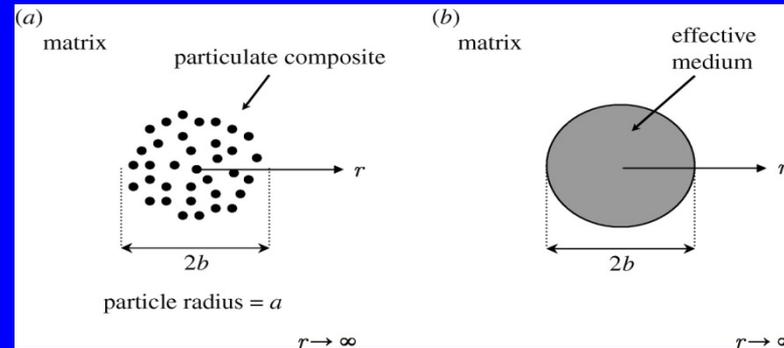


Con frecuencia, los materiales no homogéneos (tales como materiales compuestos) poseen una compleja microestructura pero está sometida a un “balance de fuerzas” que varía en una escala de longitud que es mucho mayor que la escala característica de la microestructura. En esta situación, se puede sustituir la ecuación original de coeficientes heterogéneos por otra “homogeneizada” asintóticamente, con adecuados coeficientes constantes, que se conoce como “ecuación efectiva” asociada. Aproximaciones del medio efectivo estaban ya incipientes en el texto pionero de J.C. Maxwell de 1873 pero no recibieron un detallado estudio matemático hasta el último tercio del siglo pasado.



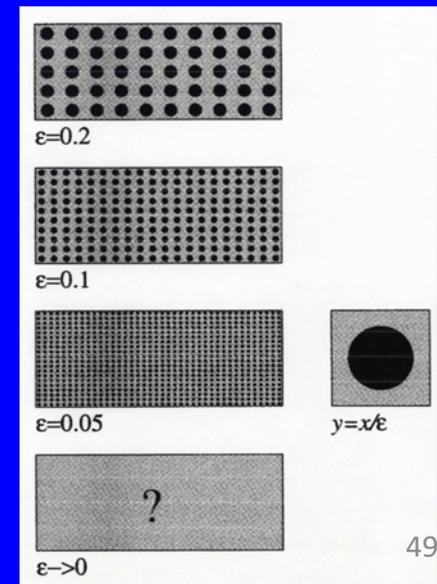
James Clerk Maxwell (1831-1879)

A treatise on electricity and magnetism (1873)

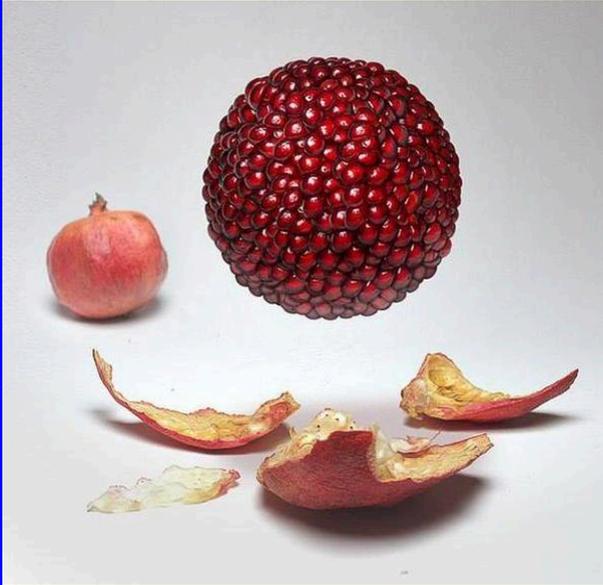


MCCARTNEY-KELLY, Maxwell's far-field methodology applied to the prediction of properties of multi-phase isotropic particulate composites, Proc. R. Soc. A (2008) 464, 423–446

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.



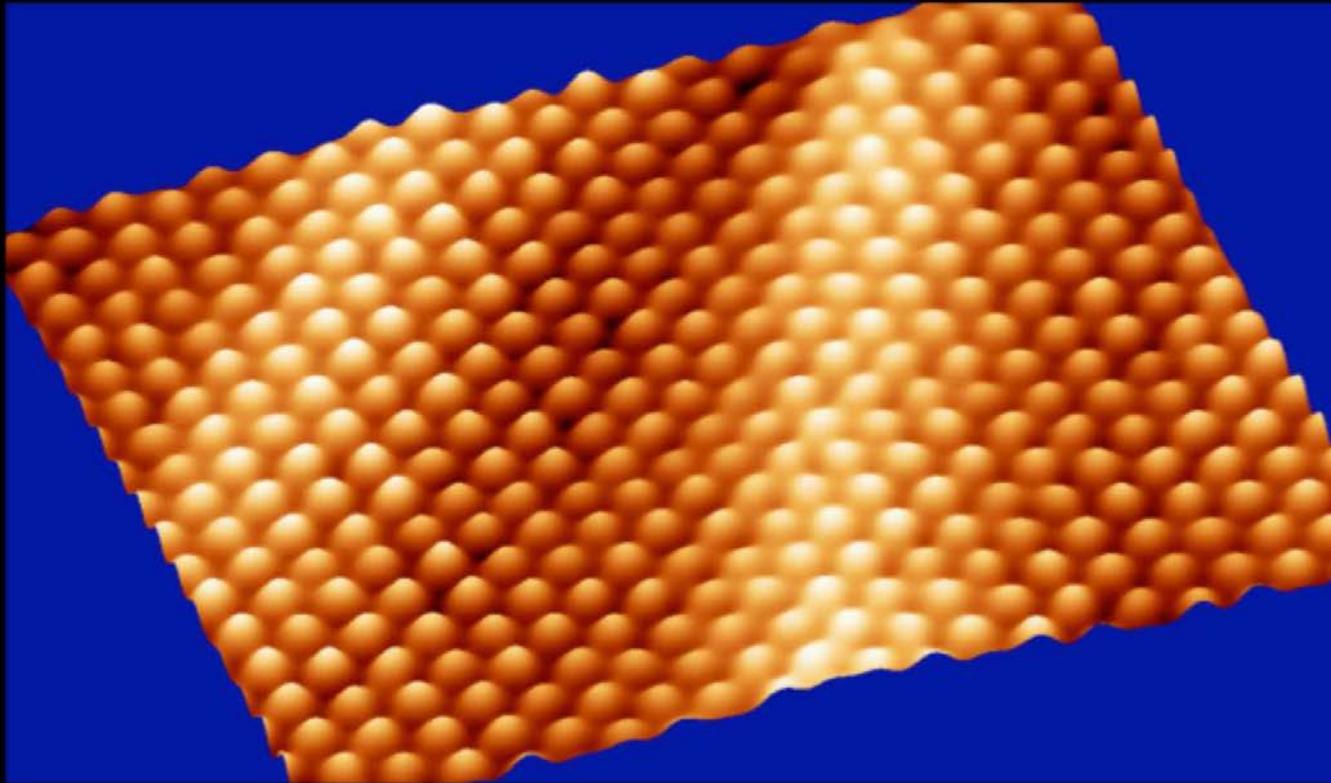
Estructuras de doble escala (esencialmente periódicas) **también** en la naturaleza



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.

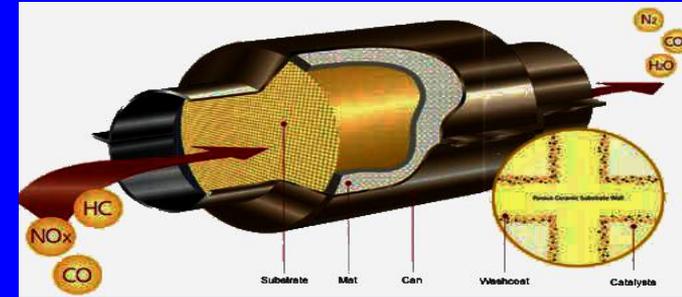
Maiz





Paisajes del nanomundo. Cada una de estas “bolas” es un átomo en una superficie de oro. Esta imagen fue obtenida con un microscopio de efecto túnel (STM) operando en ultra alto vacío. Veinticinco siglos después de que Demócrito propusiese la existencia de los átomos, se han construido microscopios que nos permiten verlos, manipularlos y construir tecnología con ellos. La distancia que separa cada uno de los átomos es más de diez mil veces más pequeña que el grosor de un cabello humano.

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 nanoreactor de lecho empaquetado. Este **nanoreactor** 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.



También en Elasticidad, Magnetismo, Climatización, ...

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

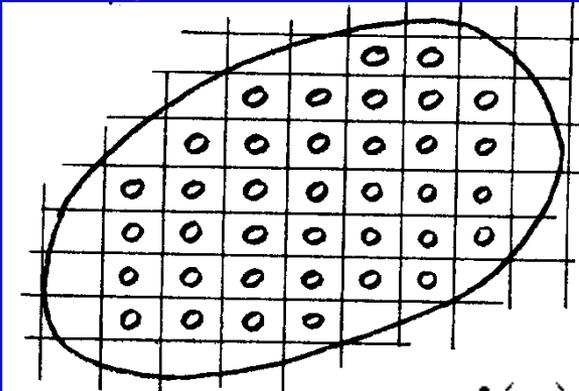
Caso de difusión pura (p. e. un cuerpo térmico), temperatura $u(x)$, con una fuente de calor y “frio en el borde”:
 Si el medio es isótropo y **homogéneo** $k(x)=k$

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

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

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 Ω .

Si ahora consideramos un **material heterogéneo** ocupando el dominio Ω 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

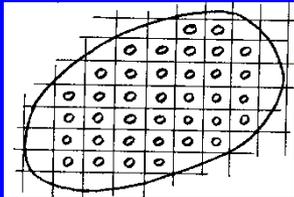
$$\begin{cases} \text{Hallar } u \in H \text{ tal que} \\ \sum_{i=1}^N \int_{\Omega} k(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial v}{\partial x_i} dx = \int_{\Omega} f v dx \quad \forall v \in H \end{cases}$$

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.

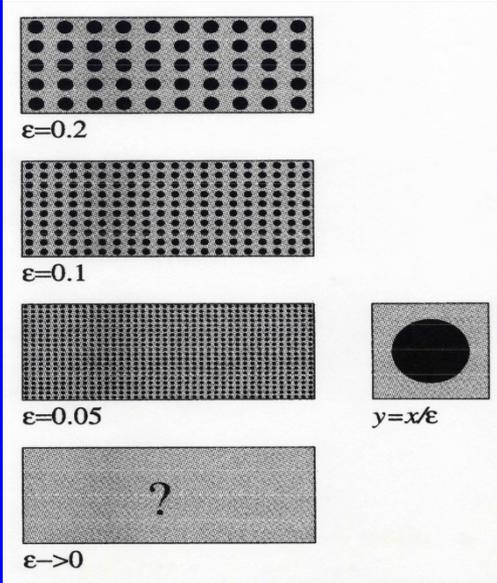
Nuestro interés es caracterizar el comportamiento macroscópico del material compuesto
 Supongamos que las heterogeneidades son muy pequeñas con respecto al tamaño de Ω
 y que se distribuyen de manera uniforme (realista en muchas aplicaciones).



Todo depende de un pequeño parámetro ϵ

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

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



Matemáticas que no pudieron conocer grandes matemáticos españoles



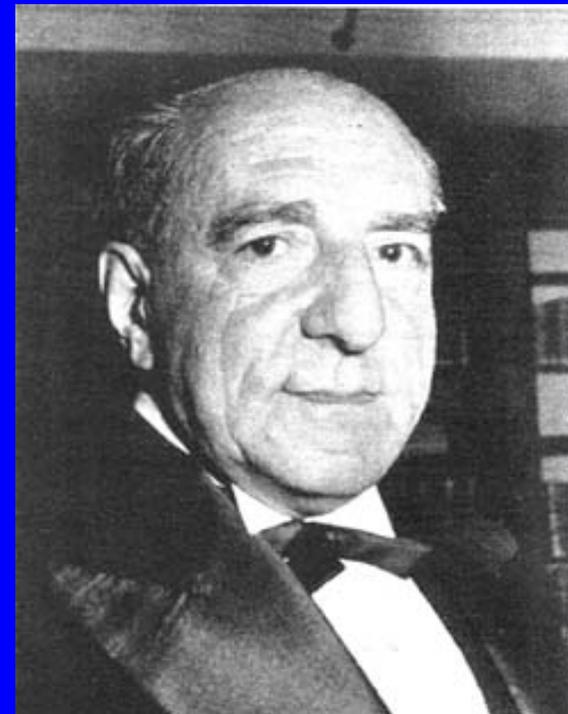
Alberto Dou (1915-2009)

Actos de celebración de su centenario
Real Academia de Ciencias,
24 de febrero de 2016

J. I. Díaz, Alberto Dou: su obra matemática y su papel en el progreso de la matemática española, *La Gaceta de la RSME*, Vol. 12 (2009), 227-243

J.I. Díaz, Alberto Dou y sus valores científicos *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.*, Vol. 103, Nº 2 (2009).

¿ Actualización del temario de enseñanza de la matemática en comparación a actualizaciones en Física, Química , Biología , ...?



Julio Rey Pastor

(Logroño, 1888 –Buenos Aires, 1962).

Caso unidimensional como banco de pruebas:

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

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

Función asociada de
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

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

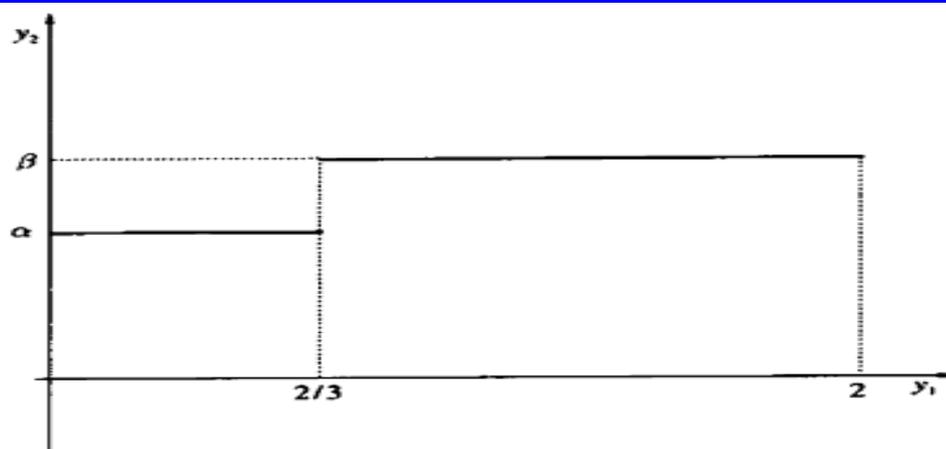
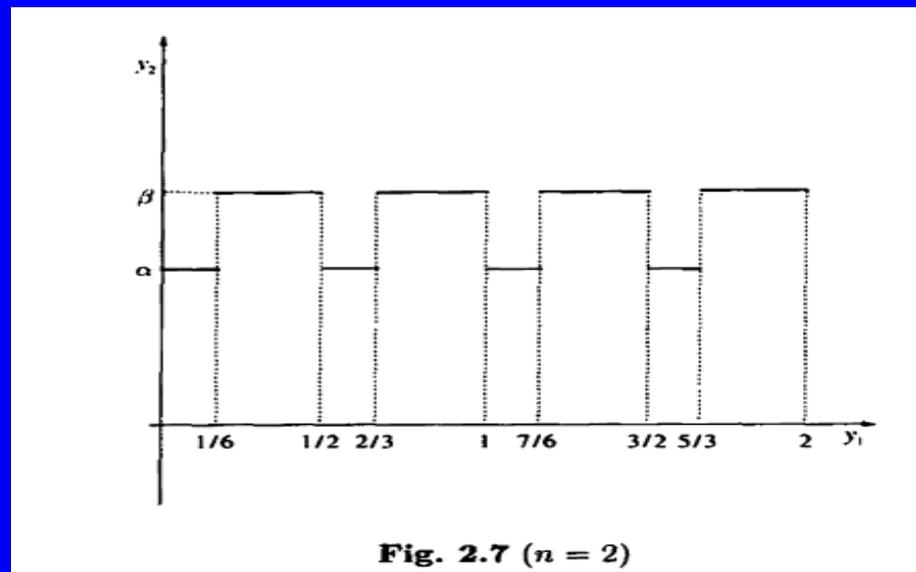
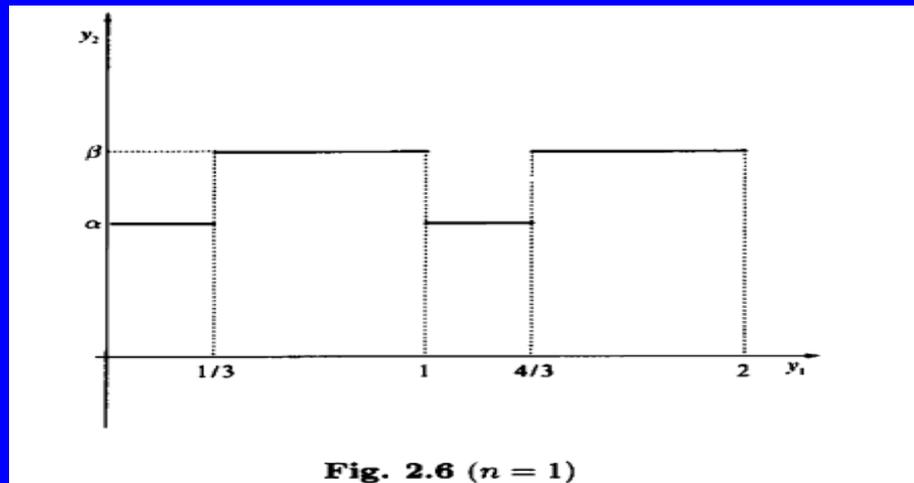


Fig. 2.5 ($n = 0$)

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



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

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 pequeños estamos “homogeneizando” (virtualmente) esa mezcla.

¿Qué se puede concluir matemáticamente cuando ε tiende a cero?

(Homogeneización matemática del problema)

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

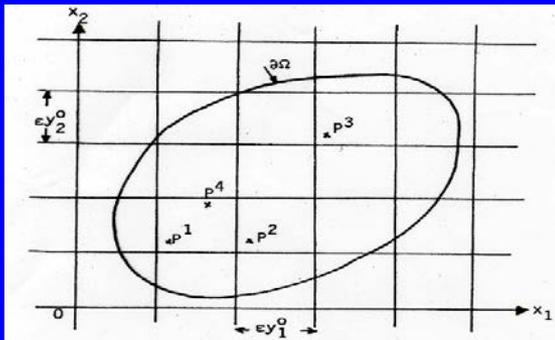
Preguntas muy importantes en las aplicaciones

(dan respuestas constructivas a 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 la problema homogeneizada.



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

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^ε converge (formalmente) a u°

La primera demostración rigurosa fue dada en el artículo:

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

Cálculo del coeficiente de difusión en el problema unidimensional

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 α and β are constants. The a^ε from (5.24) is the function defined by

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

Theorem 5.5. Let $f \in L^2(d_1, d_2)$ and a^ε 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

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

$$\mathcal{M}_Y(\gamma) = \frac{1}{|Y|} \int_Y \gamma(y) dy.$$

Herramientas debidas a [L.A. Sobolev \[1938\]](#) [L. Schwartz \[1950\]](#)

El coeficiente de difusión homogeneizado está lejos de ser intuitivamente esperado:

la matemática lo calcula y justifica.

Hans
Rademacher
[1922]

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

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

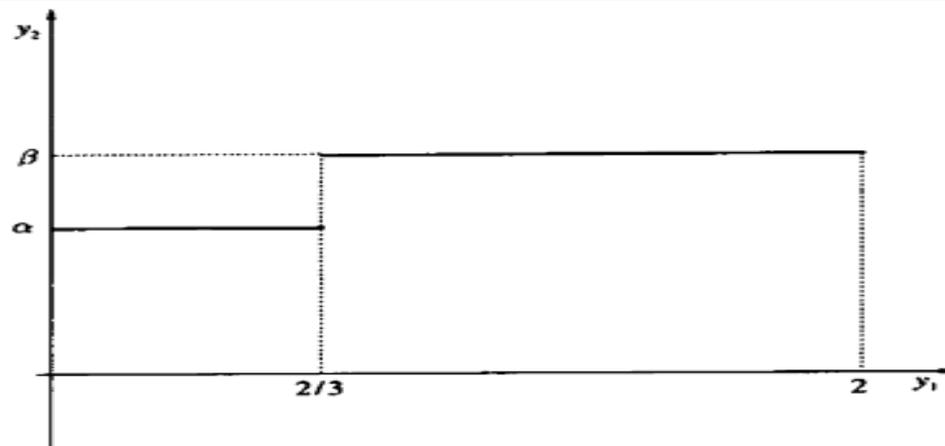


Fig. 2.5 ($n = 0$)

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

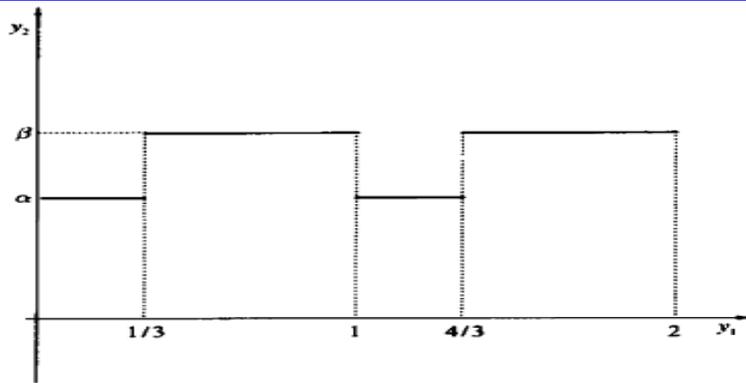


Fig. 2.6 ($n = 1$)

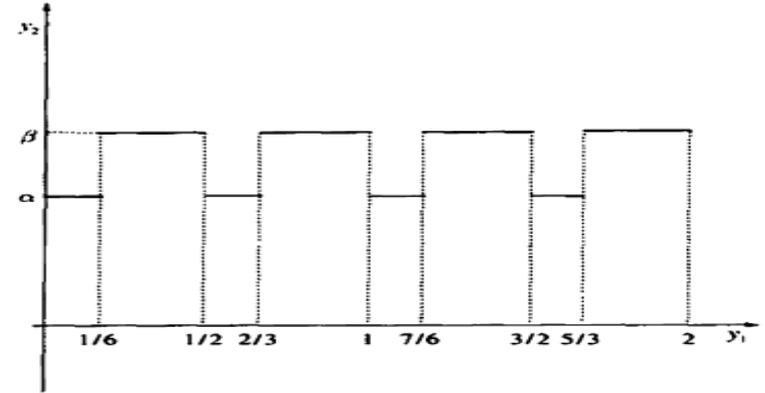


Fig. 2.7 ($n = 2$)

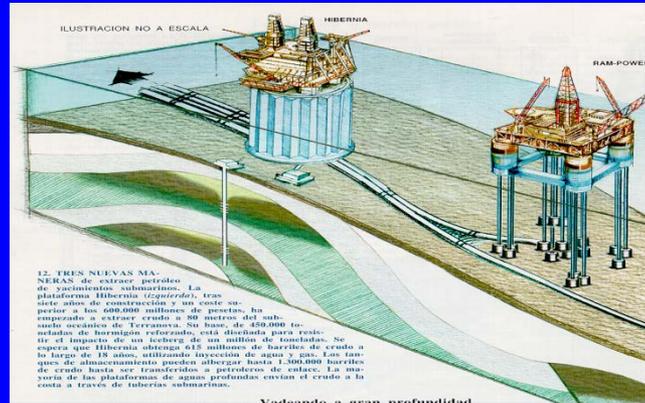
Here also, one can easily see that if $\varepsilon \rightarrow 0$, v_ε cannot converge almost everywhere.

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

Se cuantifica lo anti-intuitivo...

Otro ejemplo previo: justificación matemáticamente rigurosa de la Ley de Darcy de filtración en medios porosos por homogeneización.

H. Darcy: Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Dalmont. Paris. 1856.



Ley empírica: “en el flujo de un líquido a través de un medio poroso la velocidad es proporcional al gradiente de presiones”

$$\mathbf{u}(x) = C \nabla p(x)$$

Muy útil ya que en vez de tener 4 incógnitas (si $N=3$: \mathbf{u} y p) se pasa a una sola incógnita escalar (ya no se necesita la conservación de los momentos, ecs de Navier-Stokes, sino una EDP escalar obtenida por la conservación de la masa para p).

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

5. Efectividad en nano-catálisis

M3. La forma de los nano-objetos tiene influencia en la efectividad macroscópica

On the influence of pellet shape on the effectiveness factor of homogenized chemical reactions

David Gómez-Castro (IMI, UCM)
J.I. Díaz (IMI, UCM, RAC)
C. Timofte (U. Bucharest)



Instituto de Matemática Interdisciplinar
Universidad Complutense de Madrid

CEDyA Conference, June 8-12, 2015

A principle of nanotechnology

One of the most popular principles of Nanotechnology, especially in the context of composite media, says, roughly speaking:

One of the reasons for the optimality of certain composite media comes from the fact that when the size of the small particles decreases (maintaining a prescribed total volume) then their total surface increases and this leads to peculiar properties which cannot be observed when the particles are big¹²³.

¹A. Nouailhat. *An Introduction to Nanosciences and Nanotechnology*. ISTE. Wiley, 2010.

²G.L. Hornyak, J. Dutta, H.F. Tibbals, and A. Rao. *Introduction to Nanoscience*. Taylor & Francis, 2008.

³B. Bhushan. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin: Springer-Verlag, 2007.

La **velocidad de reacción** es la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo al transcurrir el tiempo

Ejemplo de velocidad de reacción $\text{Br}_2 (\text{ac}) + \text{HCOOH} (\text{ac}) \rightarrow 2 \text{HBr} (\text{ac}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

Tiempo (s)	$[\text{Br}_2]$ (mol/l)	velocidad media
0	0.0120	} $\rightarrow 3.8 \cdot 10^{-5}$
50	0.0101	
100	0.0084	$3.4 \cdot 10^{-5}$
150	0.0071	$2.6 \cdot 10^{-5}$
200	0.0059	$2.4 \cdot 10^{-5}$

$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{HBr}]}{2 dt}$$

4

Ley de velocidad y órdenes de reacción



Ley de velocidad: $v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n \dots$

$m, n \dots =$ órdenes de reacción parciales

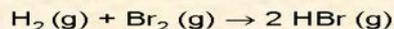
$m + n + \dots =$ orden de reacción total

$k =$ constante de velocidad (función de la temperatura, de la propia reacción y —si lo hay— del catalizador)

Ejemplos:



$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

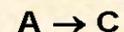


$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$$

Ecuación integrada de la velocidad

La ecuación de velocidad integrada da las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo. Se obtiene por integración de la ley de velocidad:

Cinética de primer orden



Cinética de segundo orden

$$v(t) = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

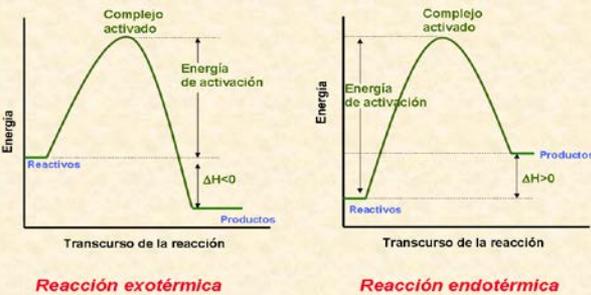
$$\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -kt$$

$$v(t) = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

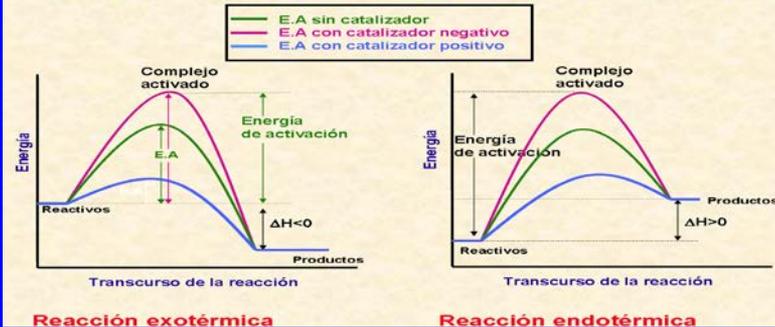
58

Energía de activación y complejo activado



Los catalizadores cambian la energía de activación de una determinada reacción, y por lo tanto varían la velocidad de reacción

Dependencia de las velocidades de reacción con un catalizador

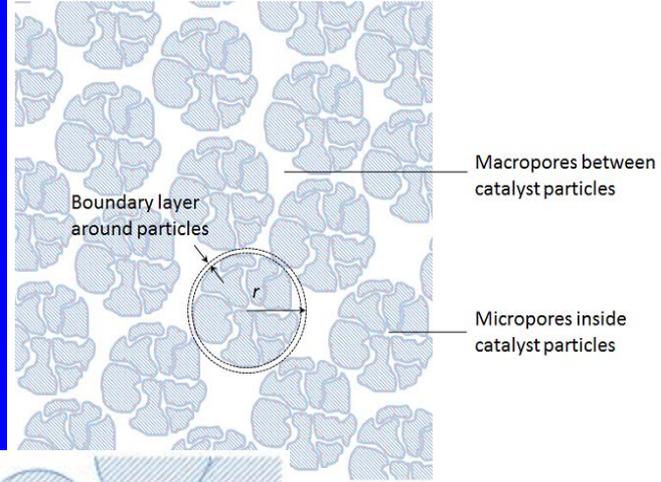
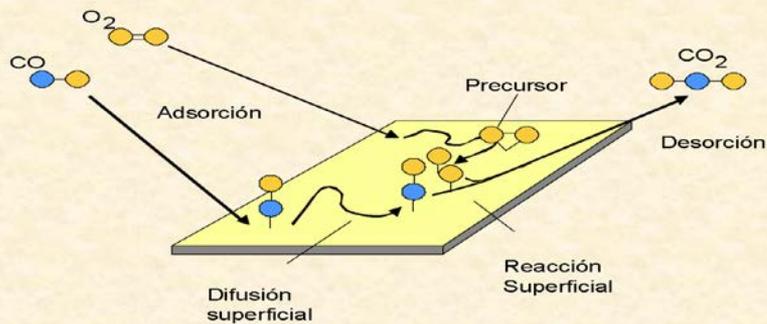


Catalizadores homogéneos: se encuentran en la misma fase que los reactivos (normalmente solutos en una mezcla de reacción líquida)

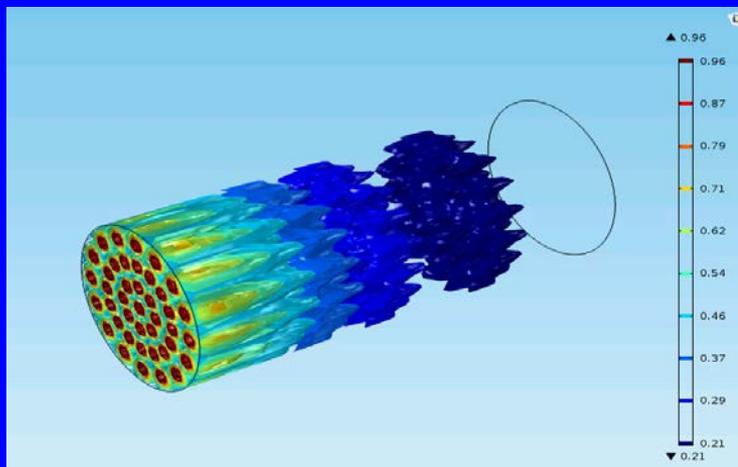
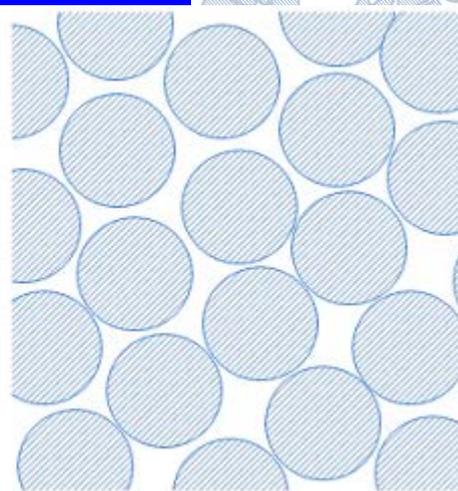
Catalizadores heterogéneos: se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos (catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gas)

Catálisis heterogénea

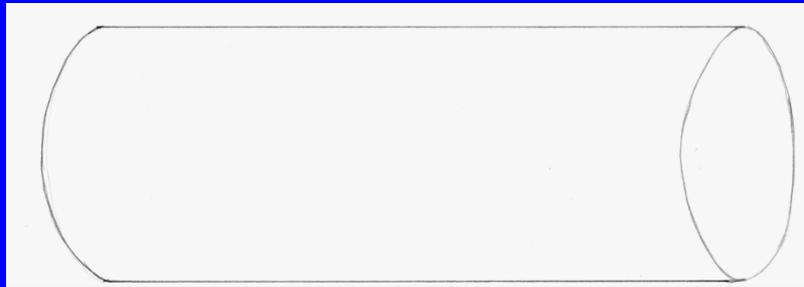
ETAPAS EN EL PROCESO CATALÍTICO



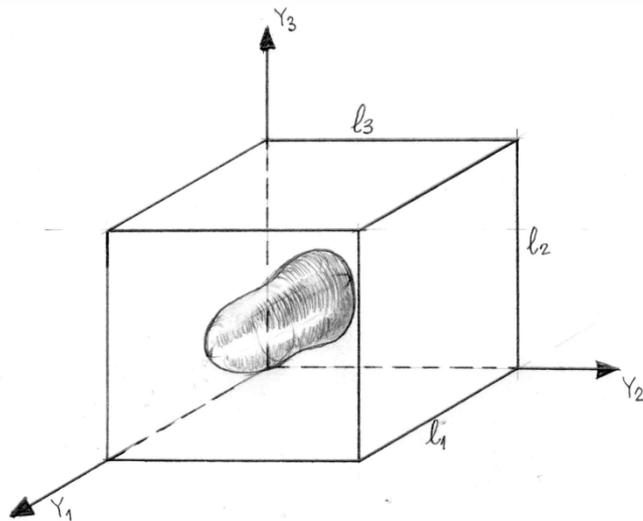
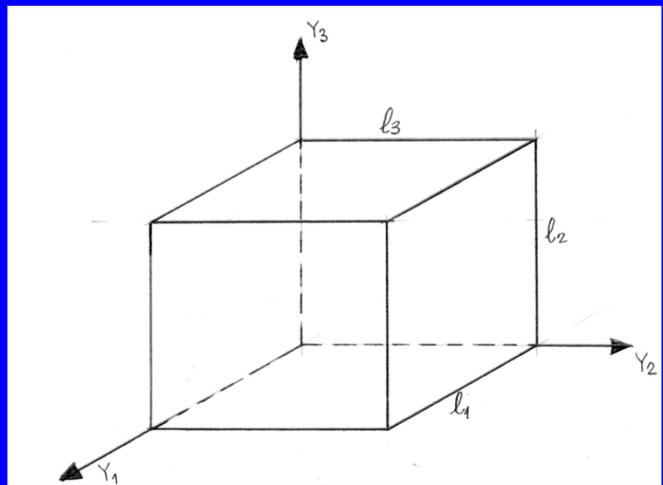
First homogenization



Ω - smooth bounded domain in \mathbb{R}^n ($n \geq 3$)



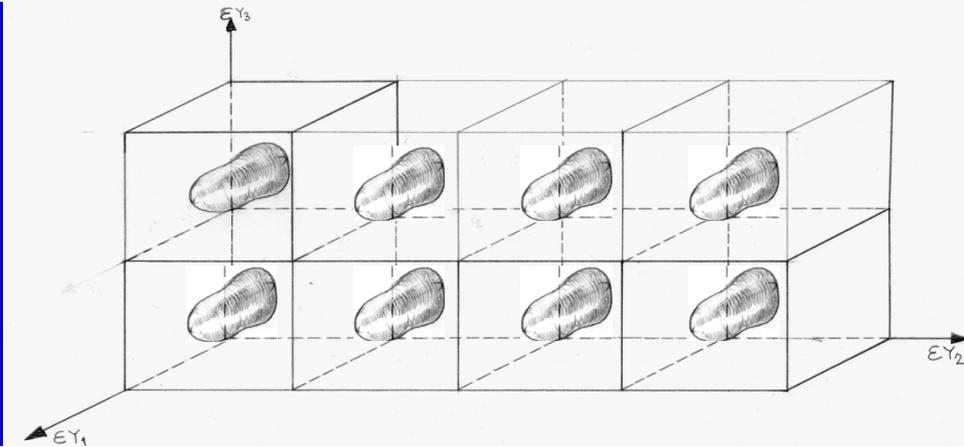
$Y = [0, l_1[\times \dots [0, l_n[$ -the representative cell in \mathbb{R}^n



$\overline{T} \subset Y$ - the elementary obstacle

$$Y^* = Y \setminus \overline{T}, \quad \rho = \frac{|Y^*|}{|Y|}.$$

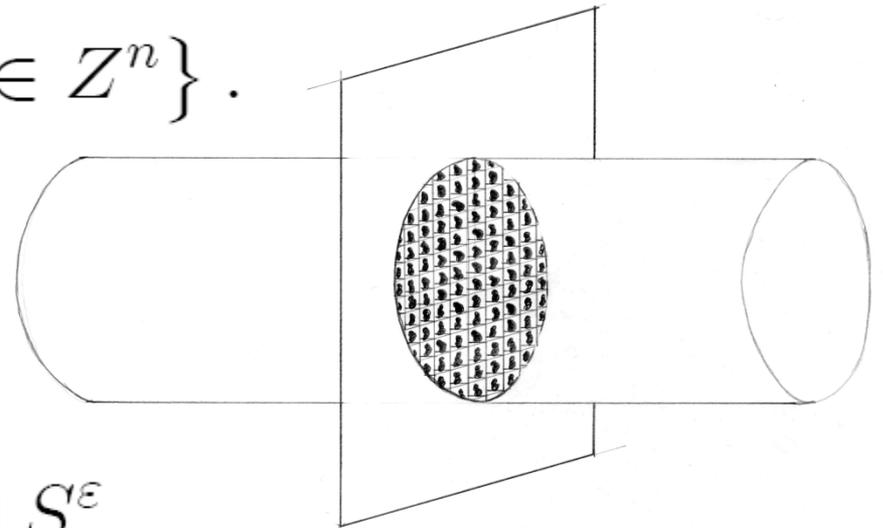
T_k^ε -translated image of εT by the vector $(k_1 l_1, \dots, k_n l_n)$



$$T_k^\varepsilon = \varepsilon(kl + T)$$

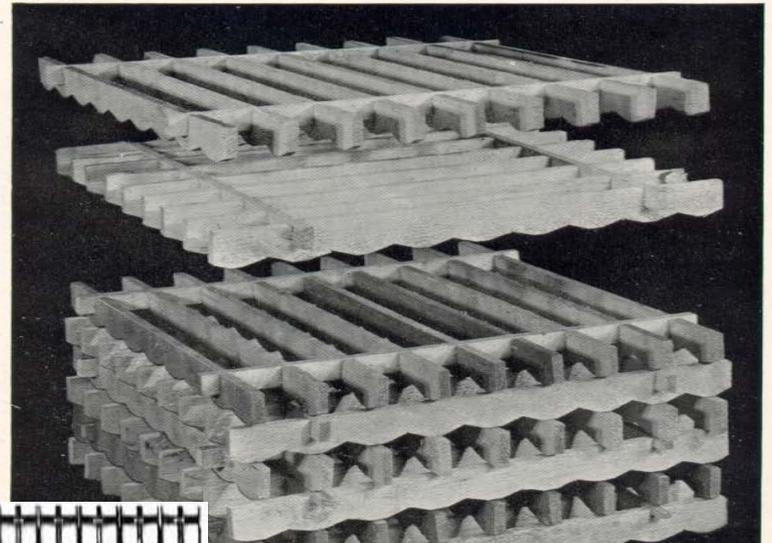
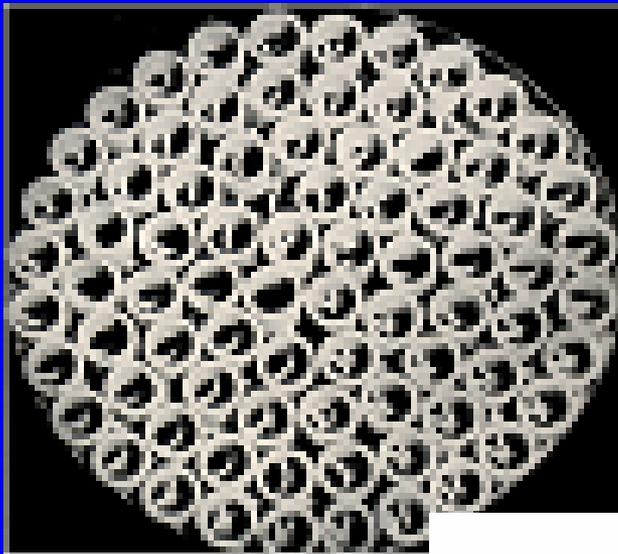
T^ε the set of all the obstacles contained in Ω , i.e.

$$T^\varepsilon = \bigcup \{ T_k^\varepsilon \mid \overline{T_k^\varepsilon} \subset \Omega, k \in \mathbb{Z}^n \}.$$

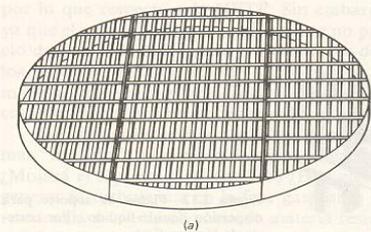


$$\Omega^\varepsilon = \Omega \setminus \overline{T^\varepsilon}, \quad \partial\Omega^\varepsilon = \partial\Omega \cup S^\varepsilon.$$

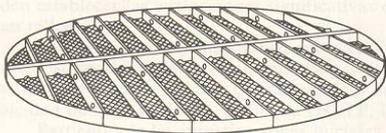
$$S^\varepsilon = \bigcup \{ \partial T_k^\varepsilon \mid \overline{T_k^\varepsilon} \subset \Omega, k \in \mathbb{Z}^n \}.$$



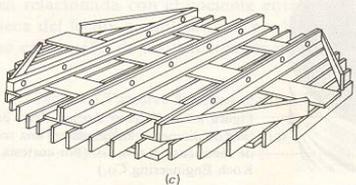
Equipo para contacto de fase múltiple



(a)



(b)



(c)

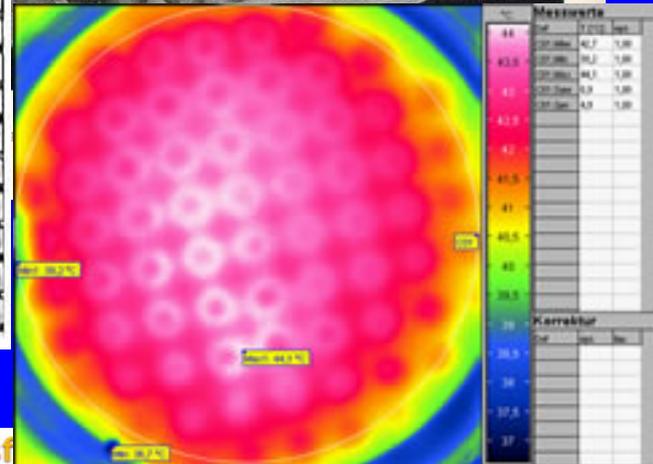
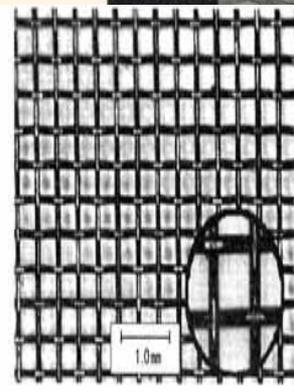
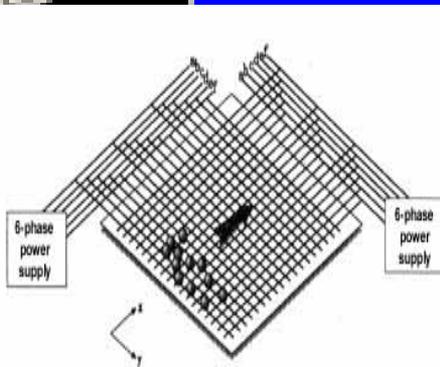
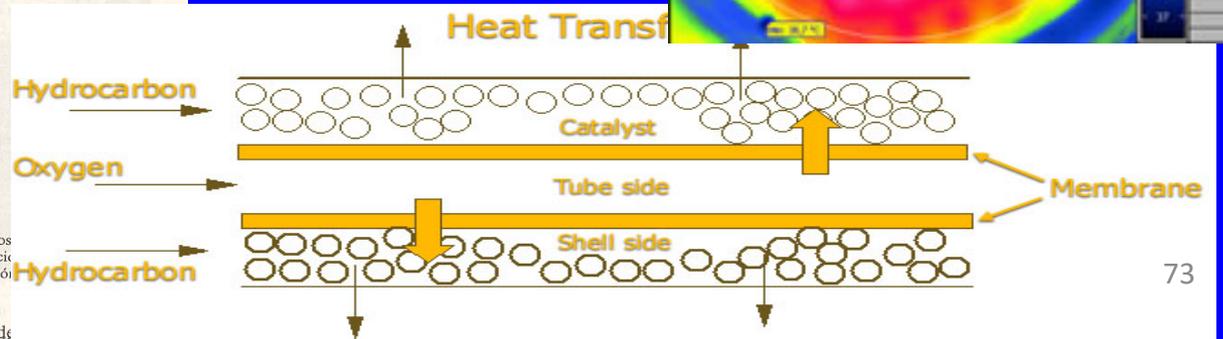


Figura 2.11 Platos
(a) Plato de retención
(b) Plato de retención
(c) Plato de sujeción
(Engineering Co.)



quido se crea por combinación de los efectos de penetración de

Homogeneous model

$$\begin{cases} \nabla \cdot (D_e \nabla c) = r(c), & V \\ D_e \vec{n} \cdot \nabla c = k_c(c_f - c), & \partial V \end{cases}$$

$r(c)$ reaction kinetic

Effectiveness

$$\eta = \frac{1}{|V|r(c_f)} \int_V r(c)$$

Discrete model

$$\begin{cases} \nabla \cdot (D_e \nabla c) = 0, & \hat{V} \\ D_e \vec{n} \cdot \nabla c = k_c(c_f - c), & \partial V \\ D_e \vec{n} \cdot \nabla c = \hat{r}(c), & \partial T \end{cases}$$

$\hat{V} = V \setminus T$ where T represents pellets.

$$\hat{\eta} = \frac{1}{|\partial \hat{V}| \hat{r}(c_f)} \int_{\partial \hat{V}} \hat{r}(c)$$

⁴R. Aris and W. Streider. *Variational Methods Applied to Problems of Diffusion and Reaction*. Vol. 24. Springer Tracts in Mathematics. Springer-Verlag, 1973.

⁵R. Aris. *The Mathematical Theory of Catalysts*. Oxford: Oxford University Press, 1975.

Correct mathematical notation⁶

Let us consider

$$\begin{cases} -\Delta u_\varepsilon = f & \text{in } \Omega^\varepsilon, \\ \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial \nu} + a\varepsilon^1 g(u^\varepsilon) = 0 & \text{on } S^\varepsilon, \\ u_\varepsilon = 1 & \text{on } \partial\Omega, \end{cases} \quad (1)$$

$$\eta_\varepsilon = \frac{1}{|S_\varepsilon|} \int_{S_\varepsilon} g(u_\varepsilon) dS$$

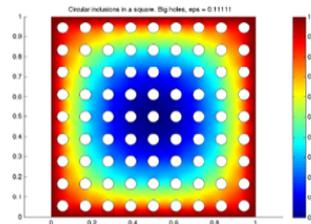


Figure : Perforated domain

Where the pellets are defined as:

$$\begin{aligned} T_k^\varepsilon &= (\varepsilon k + \varepsilon^1 T) & k \in \mathbb{Z}^n \\ T^\varepsilon &= \bigcup_{\bar{T}_k^\varepsilon \subset \Omega} T_k^\varepsilon & \Omega^\varepsilon = \Omega \setminus \overline{T^\varepsilon} \\ \partial\Omega^\varepsilon &= S^\varepsilon \cup \partial\Omega, & S^\varepsilon = \bigcup_{\bar{T}_k^\varepsilon \subset \Omega} \partial T_k^\varepsilon \end{aligned}$$

⁶C. Conca, J.I. Díaz, A. Liñán, and C. Timofte. "Homogenization in Chemical Reactive Flows". In: *Electronic Journal of Differential Equations* 40 (2004), pp. 1–22.

g is a maximal monotone graph such that $g(0) = 0$, (2)
(single-valued or even multivalued) and

$$f \in L^2(\Omega), \quad f \geq 0. \quad (3)$$

Example

Freundlich isotherm:

$$g(u) = |u|^{p-1}u, \quad p \in (0, 1]. \quad (4)$$

Also, we can consider the limit case of zero order reactions:

$$g(u) = \begin{cases} 0 & u < 0, \\ [0, 1] & u = 0, \\ 1 & u > 0 \end{cases} \quad (5)$$

Through standard procedures in weak solution theory⁷:

Proposition (Well-posedness)

Under the assumptions (2) and (3), there exists a unique solution $u \in H^2(\Omega)$ of (1).

⁷H. Brézis. "Monotonicity Methods in Hilbert Spaces and Some Applications to Nonlinear Partial Differential Equations". In: *Contributions to Nonlinear Functional Analysis*. Ed. by E. Zarantonello. New York: Academic Press, Inc., 1971, pp. 101–156.

Proposition (Strong maximum principle)

Under the assumptions (2) and (3),

$$u_\varepsilon > 0 \text{ in } \Omega_\varepsilon. \quad (6)$$

Proof.

Step 1. Maximum principle: $u_\varepsilon \geq 0$.

Step 2. Consider the solution u_ε

$$\begin{cases} -\Delta u_\varepsilon = f & \text{in } \Omega^\varepsilon, \\ u_\varepsilon = 0 & \text{on } \partial\Omega \cup S^\varepsilon, \end{cases}$$

We apply the bound⁸

$$u_\varepsilon(x) \geq c \left(\int_{\Omega} f(y) \, d(y, \partial\Omega^\varepsilon) \, dy \right) d(x, \partial\Omega^\varepsilon),$$

⁸J.I. Díaz, J.-M. Morel, and L. Oswald. "An elliptic equation nonlinearity". In: *Communications in Partial Differential Equations* pp. 1333–1345.

Homogenization of the solution

Theorem (Conca, Díaz, Timofte, Liñán⁹)

If either

$$|g'(v)| \leq C(1 + |v|^q), \quad 0 \leq q < \frac{N}{N-2} \quad (7)$$

or

$$|g(v)| \leq C(1 + |v|^q), \quad 0 \leq q < \frac{N}{N-2} \quad (8)$$

there exists $P^\varepsilon u^\varepsilon$ extension of u^ε such that

$$P^\varepsilon u^\varepsilon \xrightarrow{H^1} u$$

u is the unique solution of the following homogenized problem

$$\begin{cases} -\operatorname{div}(a_0(T)\nabla u) + \frac{|\partial T|}{|Y \setminus T|} g(u) = f & \text{in } \Omega, \\ u = 1 & \text{on } \partial\Omega. \end{cases} \quad (9)$$

⁹C. Conca, J.I. Díaz, A. Liñán, and C. Timofte. "Homogenization in Chemical Reactive Flows". In: *Electronic Journal of Differential Equations* 40 (2004), pp. 1–22.

Homogenized diffusion

Let us write $a_0(T) = (q_{ij})$, then

$$q_{ij} = \delta_{ij} + \frac{1}{|Y \setminus T|} \int_{Y \setminus T} \frac{\partial \chi_j}{\partial y_i} dy,$$

where χ_i are the solutions of the so-called *cell problems*:

$$\begin{cases} -\Delta \chi_i = 0 & \text{in } Y \setminus T, \\ \frac{\partial(\chi_i + y_i)}{\partial \nu} = 0 & \text{on } \partial T, \\ \chi_i & Y\text{-periodic.} \end{cases}$$

Effectiveness of the homogenized system

Definition

$$\eta = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} g(u) dx \quad (10)$$

Proposition

For $\varepsilon \rightarrow 0$, it follows that $\eta_{\varepsilon}(T) \rightarrow \eta(T)$.

Existence of optimal pellet shape

Theorem

Let $0 < \theta < |Y|$, C, D be fixed proper subsets of Y and $\tilde{\varepsilon} > 0$. Let us consider the hypothesis

$$T \text{ satisfies the uniform } \tilde{\varepsilon}\text{-cone property.} \quad (11)$$

We define

$$U_{adm} = \{\bar{C} \subset T \subset \bar{D} : T \text{ satisfies (11) and } |T| = \theta\},$$

$$C_\theta(D) = \{T \subset D : T \text{ is open, convex and } |T| = \theta\}.$$

At fixed volume $\theta \in (0, |Y|)$, there exists a domain of maximal effectiveness in the class of $T \in U_{adm} \cap C_\theta(D)$.

Numerical experiments

Symmetrical obstacles

Considering obstacles with some symmetries¹⁶¹⁷

$$a_0(T) = \alpha(T)I$$

Effectiveness is an decreasing function of

$$\lambda(T) = \frac{|\partial T|}{\alpha(T)|Y \setminus T|}$$

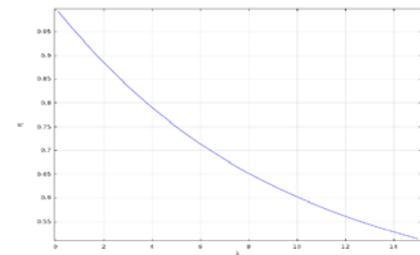


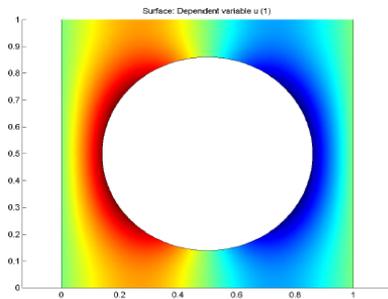
Figure : Plot of η as a function of λ when Ω is a 2D circle.

¹⁷J.-L. Auriault, C. Boutin, and C. Geindreau. *Homogenization of Coupled Phenomena in Heterogeneous Media*. Paris: ISTE and John Wiley & Sons, 2009

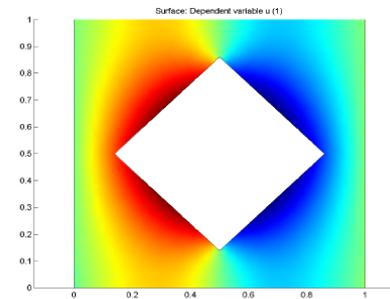
¹⁷G. Kristensson. "Homogenization of spherical inclusions". In: *Progress in Electromagnetism Research (PIER)* 42 (2003), pp. 1–25

The comparison of two cases

Let us consider, in two dimensions for simplicity, the following obstacles:



(a) Circular inclusions

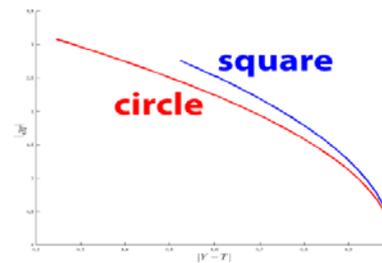


(b) Square inclusions

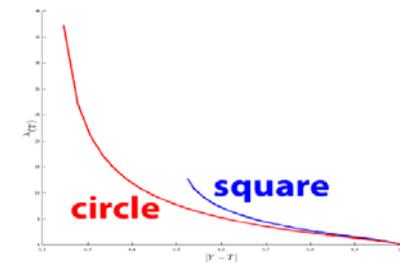
Figure : Two obstacles T , and the level sets of the solution of the cell problem (10)

Numerical conclusions

We observe that



(a) Classical coefficient $|\partial T|$.



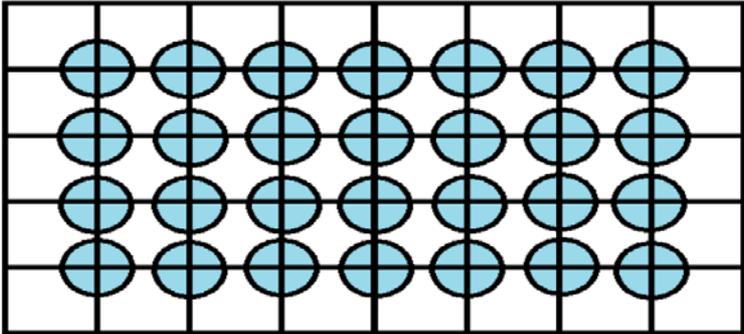
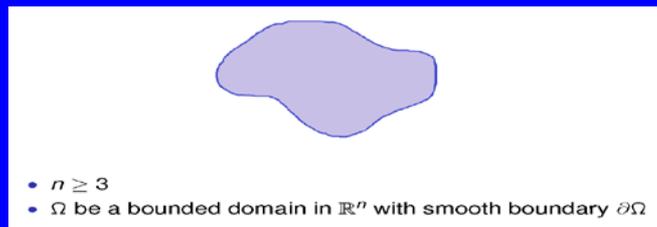
(b) New coefficient $\lambda(T)$ as a function of the concentration $|Y \setminus T|$

Figure : Coefficients $|\partial T|$ and $\lambda(T)$. Circular particles in red and square particles in blue

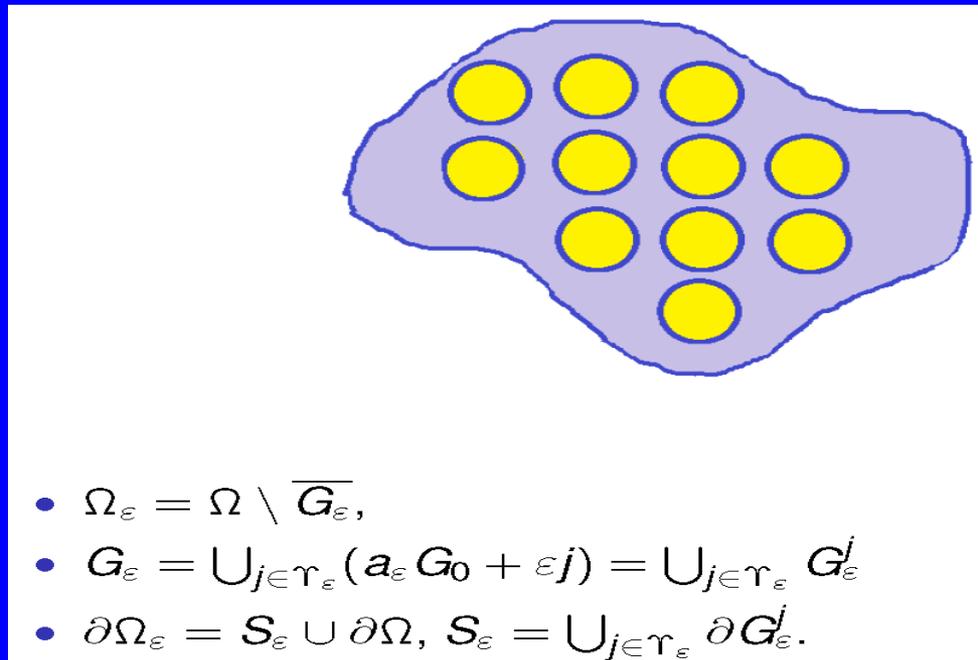
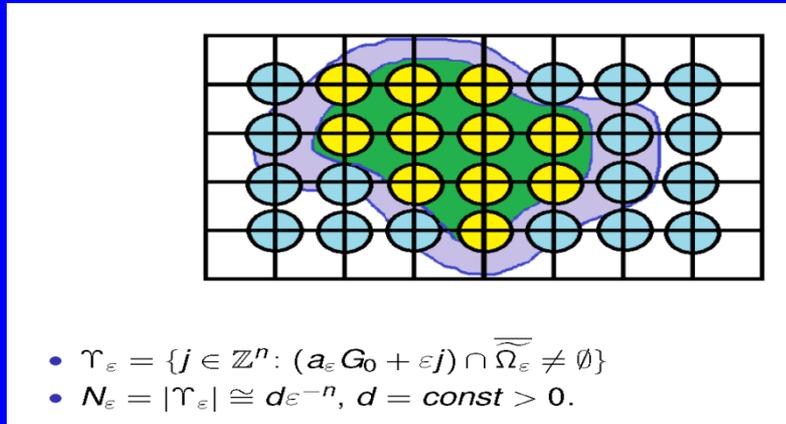
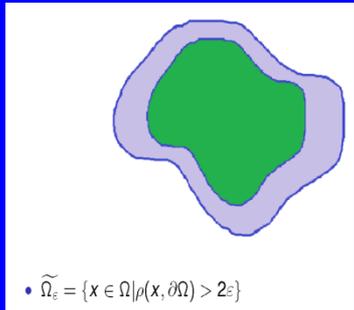
6. Cambio de estabilidad ante partículas críticamente pequeñas

M4. Una escala nano-métrica adecuada puede estabilizar fenómenos inestables

J.I. Díaz, D. Gómez-Castro, T. Shaposhnikova
(Moscu)



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



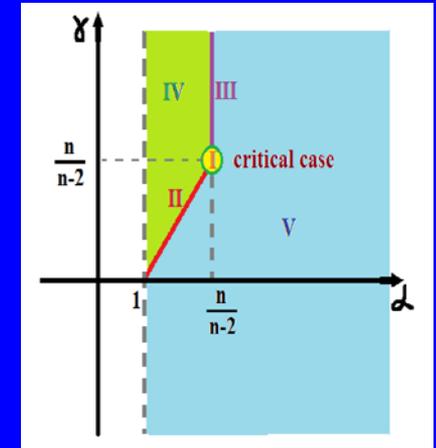
In Ω_ε we consider the following boundary-value problem:

$$\begin{cases} -\Delta u_\varepsilon = f, & x \in \Omega_\varepsilon, \\ \partial_\nu u_\varepsilon + \varepsilon^{-\gamma} \sigma(x, u_\varepsilon) = 0, & x \in \mathcal{S}_\varepsilon, \\ u_\varepsilon = 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases} \quad (1)$$

where

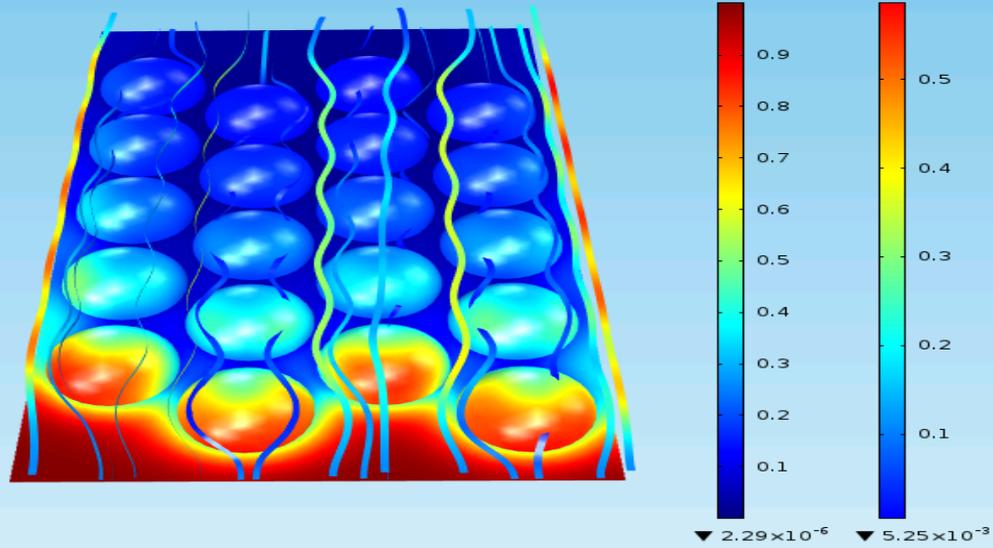
$$\gamma = \alpha = \frac{n}{n-2},$$

$f \in L^2(\Omega)$, ν is the outward normal to the boundary \mathcal{S}_ε , and $\partial_\nu u$ is the derivative of a function u along the normal ν .



Let $H(x, u)$ be the solution of the functional equation

$$\frac{(n-2)}{C_0} H = \sigma(x, u - H).$$



La difusión efectiva coincide con la macroscópica a escala crítica

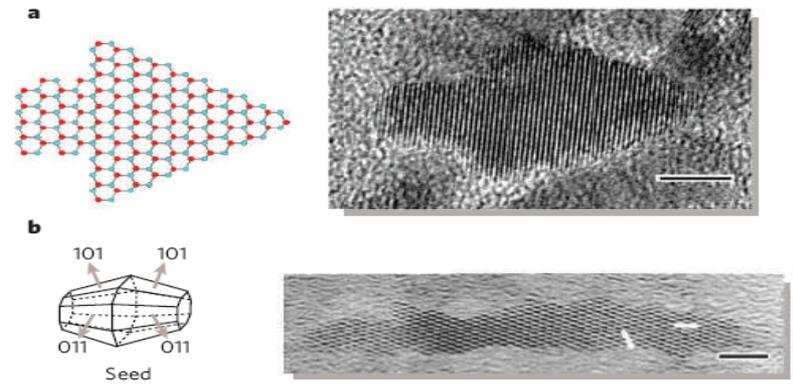


Figure 5 | Nanocrystals with complex shapes prepared by sequential elimination of a high-energy facet. **a**, Two-dimensional representation and a high-resolution TEM image of an arrow-shaped nanocrystal of CdSe. High-resolution TEM characterization shows that each shape of nanocrystal is predominantly wurtzite and that the angled facets of the arrows are the (101) faces. Scale bar, 5 nm. Red and blue dots represent selenium and cadmium atoms, respectively. Reprinted with permission from ref. 22. **b**, Simulated three-dimensional shape and high-resolution TEM analysis of a TiO₂ rod. The long axes of the nanocrystals are parallel to the c-axis of the anatase structure, while the nanocrystals are faceted with (101) faces along the short axes. Hexagon shapes (the [010] projection of a truncated octagonal bipyramid) truncated with two (001) and four (101) faces are observed either at the one end or at the centre of the nanocrystals. Scale bar, 3 nm. Reprinted with permission from ref. 35. Copyright (2003) American Chemical Society.

Theorem

Let

$$\alpha = \gamma = \frac{n}{n-2}, \quad n \geq 3.$$

Then function u given by (7) is a weak solution of the problem

$$\begin{cases} -\Delta u + A_n H(x, u) = f, & x \in \Omega, \\ u = 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases} \quad (9)$$

where $A_n = (n-2)C_0^{n-2}\omega_n$ and H is a solution of the equation

$$(n-2)H = C_0\sigma(x, \tau - H).$$

La ecuación a nano-escala puede ser inestable pero el proceso de homogeneización la convierte en estable

7. Consideraciones finales

Secuencia de tecnologías disruptivas

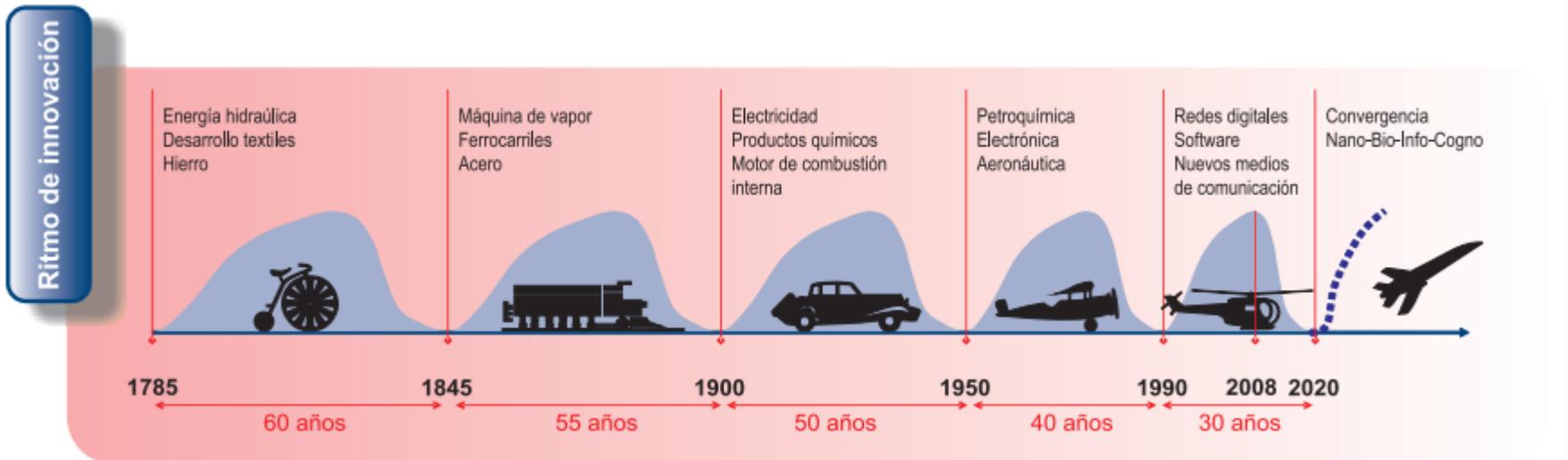


- El progreso de la sociedad humana, en todas sus acepciones, ha estado siempre jalonado por los avances científicos y tecnológicos.
- El ritmo con el que esos avances han venido irrumpiendo en la sociedad, marcando nuevas etapas de progreso, cambiando los usos y costumbres de los habitantes de cada 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.



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,

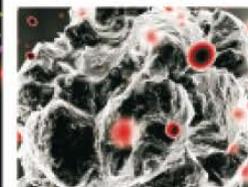
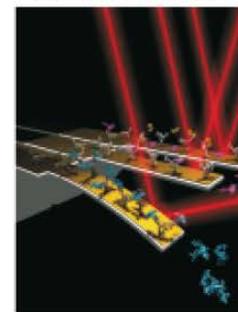


la Seguridad, y la Defensa

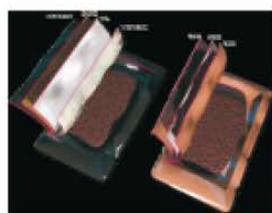
Proyecto del Ascensor Espacial (NASA)



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



OCIOTRÓNICA
Joysticks con funcionalidades extendidas. Realidad virtual



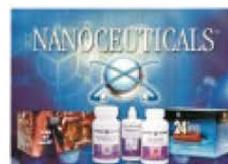
VIVIENDA. Proyecto "Nanohouse"

REVESTIMIENTOS de SUPERFICIES

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



COMPLEMENTOS NUTRICIONALES y ADITIVOS ALIMENTICIOS



ELECTRODOMÉSTICOS
Sistemas de purificación con nanopartículas de plata



ALIMENTACIÓN. Envases alimentarios biodegradables. Materiales de barrera

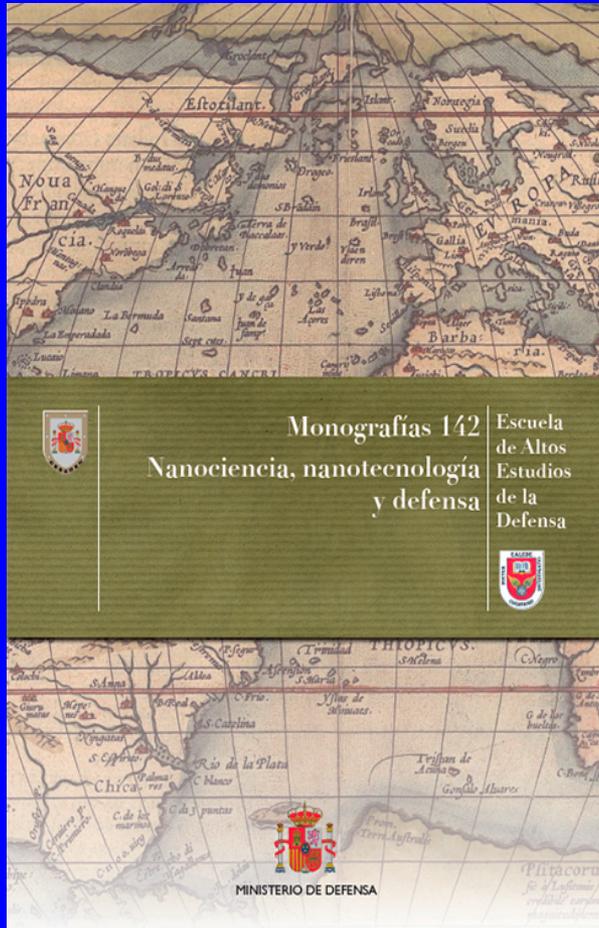


Héctor GUERRERO & Susana MARTÍN - INTA (2007)

Nanociencia y Nanotecnología en Defensa

<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. The header includes the Spanish coat of arms, 'GOBIERNO DE ESPAÑA' and 'MINISTERIO DE DEFENSA', and navigation links like 'contacto', 'registrarse / iniciar sesión', and 'español'. The main navigation bar has 'Catálogo editorial', 'Libros', 'Revistas', and 'eBooks'. The 'Libros' section is active, displaying the book 'NANOCIENCIA, NANOTECNOLOGÍA Y DEFENSA. Nº 142'. The book details include: Autor/es: Escuela de Altos Estudios de la Defensa; Fecha publicación: 2014; ISBN: 978-84-9091-009-2; NIPO (en papel): 083-14-241-X; NIPO (en línea): 083-14-242-5 (edición libro-e). There are also options to download the document as a PDF or EPUB file.



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



**Presentación en el CESEDEN
26 de febrero de 2015**



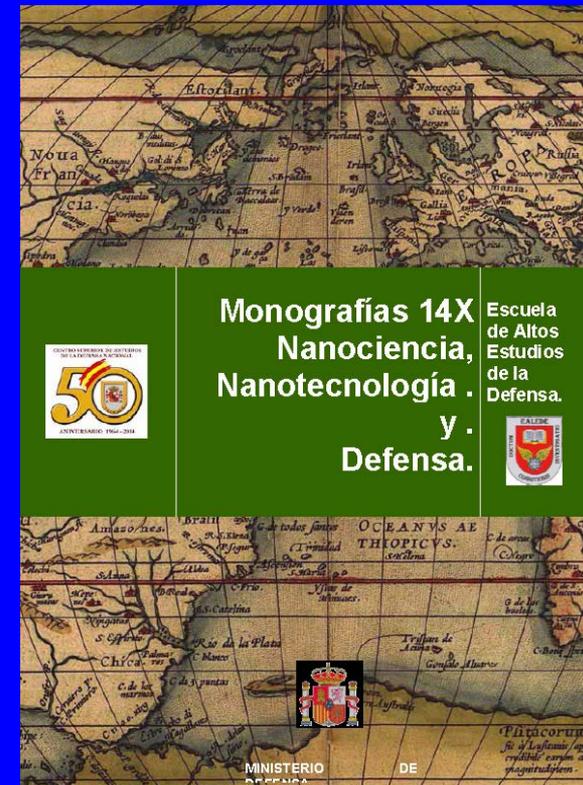
Noviembre de 2013, carta del General Tomás Ramos Gil de Avalué, General Jefe de la Escuela de Altos Estudios de la Defensa (EALEDE):

Invitación a presidir el

Grupo de trabajo sobre Nanotecnología y Defensa

Primera misión : proponer el panel de expertos civiles que debía constituir tal grupo de trabajo, junto a los vocales designados por la vertiente militar:

- el TCol. CIP D. Jesús Gómez Pardo,
- D. Julio Plaza del Olmo, de la Unidad de fotónica del Instituto Tecnológico la Marañosa y
- Col. D. José Tomás Hidalgo Tarrero , coordinador y persona de contacto con la EALEDE.



Mi sugerencia:

los académicos **Prof. D. Fernando Briones Fernández-Pola** y **Prof. D. Antonio Hernando Grande**.



- Reuniones de trabajo de periodicidad mensual
- Visitas conjuntas a algunos centros estratégicos en el tema
 - Instituto Tecnológico la Marañosa (ITM),
 - Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM)
 - IMDEA Nanoscience.

Un valioso precedente:

«Nanotecnología para la Defensa»

Coordinación de Héctor Guerrero, coautores Remo Tamayo, Susana Martín, Braulio Tamayo y José Torres, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), 2004.

Actualización, mayor énfasis en Nanociencia de la mano de autores distinguidos,

Difusión limitada: el de 2014 aparecerá también digitalmente (gratuito) en <http://www.defensa.gob.es/ceseden/destacados/publicaciones/monografias/>



Control del comportamiento macroscópico
mediante la actuación a escala nanoscópica

Piensa globalmente pero actúa localmente

**Gracias por su
atención**