

Dra. D.^a **Carmen Carreño García** del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, sobre *“El sulfóxido como inductor quirál en reacciones de Diels-Alder: Síntesis enantioselectiva de Helicenoquinonas y Anguciclinonas”*, el 10 de marzo de 2004.



Dra. Carmen Carreño García.

Dra. D.^a **Ana Martínez Gil** de la empresa Neuropharma (Madrid), sobre *“De las bases moleculares de la enfermedad de Alzheimer a los fármacos modificadores del proceso degenerativo”*, el 17 de marzo de 2004.



Dra. Ana Martínez Gil.

Dr. D. **Francisco Aguilar Parrilla** de la empresa Schering AG, Berlín (Alemania), sobre *“El uso de farmacopeas en el control de calidad de medicamentos”*, el 25 de marzo de 2004.



Dr. Francisco Aguilar Parrilla.

Rosa M.^a Claramunt Vallespi
Dpto. de Química Orgánica
y Bio-Orgánica

RESÚMENES DE TESIS DOCTORALES

Como en el número anterior, indicamos en primer lugar la relación de Tesis Doctorales leídas a partir de las ya mencionadas en él y, a continuación, los resúmenes cuyos autores nos han hecho llegar.

Sección de Físicas

- **D. Juan Manuel Montes Martos:** *“Modelado de la sinterización por resistencia eléctrica bajo presión de polvos metálicos”*.
DIRECTORES: Dr. Enrique J. Herrera Luque y Dr. José A. Rodríguez Ortiz.
CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.
FECHA DE LECTURA: 14 de junio de 2004.

- **D. Álvaro Perea Covarrubias:** *“Fenómenos de transporte y acumu-*

lación de partículas en gases, evaluación de la influencia de campos radiativos y otros”.

- DIRECTOR:** Dr. José Luis Castillo Gimeno.
CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.
FECHA DE LECTURA: 29 de junio de 2004.

- **D. Rubén Díaz Sierra:** *“Contribuciones metodológicas al análisis de modelos no-lineales en ecología matemática”*.
DIRECTOR: Dr. Víctor Fairén Le Lay.
CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.
FECHA DE LECTURA: 8 de octubre de 2004.

- **D. Pedro Córdoba Torres:** *“Heterogeneidad química y morfológica en la interfase metal-electrolito de*

un modelo de disolución metálica”.
DIRECTOR: Dr. Víctor Fairén Le Lay.

- CALIFICACIÓN:** Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.
FECHA DE LECTURA: 14 de enero de 2005.

- **D. Carlos Escudero Liébana:** *“Dinámicas poblacionales en biología”*.
DIRECTOR: Dr. Javier de la Rubia Sánchez.
CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.
FECHA DE LECTURA: 15 de marzo de 2005.

- **D. Jeil Jung Woo:** *“Estudio de la correlación electrónica en sistemas inhomogéneos simples”*.
DIRECTORES: Dr. José Enrique Alvarillos Bermejo y Dr. Pablo García González.

CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.

FECHA DE LECTURA: 30 de mayo de 2005.

• **D.^a M.^a Teresa Martín Blas:** “*Dinámica de fractura de sólidos frágiles: Comparación de modelos discretos con la teoría del continuo*”.
DIRECTORES: Dr. Miguel Ángel Rubio Álvarez y Dr. Pep Español Garrigós.

CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.

FECHA DE LECTURA: 17 de junio de 2005.

Sección de Matemáticas

• **D. Miguel Ángel Melguizo Padiel:** “*Sensibilidad Global en programación vectorial*”.

DIRECTORES: Dr. Pedro Jiménez Guerra y Dra. M.^a José Muñoz Bouzo.

CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.

FECHA DE LECTURA: 1 de diciembre de 2004.

Sección de Químicas

• **D. Pedro Jesús Sánchez Muñoz:** “*Estudio de la evolución de diversos nutrientes en la leche de oveja manchega durante la lactación: Influencia de la alimentación y del medio ambiente.*”

DIRECTOR: Dr. Jesús Senén Durand Alegría.

CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude*.

FECHA DE LECTURA: 5 de julio de 2004.

• **D.^a Clara Elena López Pascuali:** “*Determinación de nitrógeno y fósforo en el suelo por métodos automáticos: Análisis en flujo continuo*”.

DIRECTOR: Dr. Jesús Senén Durand Alegría.

CALIFICACIÓN: Sobresaliente *cum laude*.

FECHA DE LECTURA: 12 de julio de 2004.

Fenómenos de transporte y acumulación de partículas en gases. Evaluación de la influencia de los campos radiativos y otros

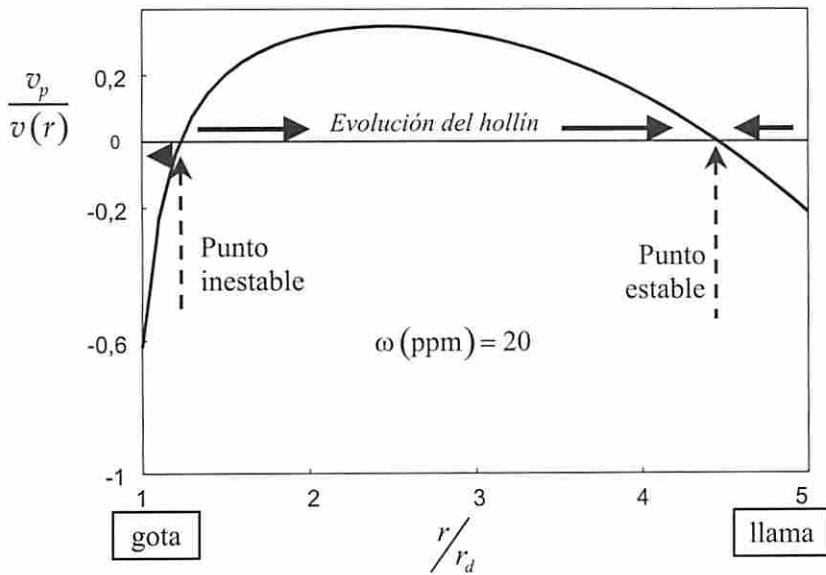
D. Álvaro Perea Covarrubias. Autor
José Luis Castillo Gimeno y Pedro Luis García-Ybarra. Directores
Departamento de Física Matemática y Fluidos
Fecha de lectura: 29 de junio de 2004
Calificación: Sobresaliente *cum laude*, por unanimidad

En las últimas décadas ha crecido considerablemente el interés por el campo de la tecnología de partículas de tamaño micrónico en ambientes industriales. Por un lado, es destacable el esfuerzo llevado a cabo para la eliminación de forma efectiva de las partículas contaminantes que circulan en el seno de corrientes gaseosas, pero por otro los fenómenos de deposición selectiva de partículas en la fabricación de nuevos materiales mejoran el control que se tiene sobre sus principales propiedades físicas. En esta Tesis doctoral se estudian las propiedades de transporte de estas partículas en un tipo genérico de ambiente industrial, ampliamente utilizado, donde existan fuertes gradientes de temperatura y/o intensos flujos radiativos. Como ejemplos, ambientes de combustión en los que debido a la existencia de frentes de llama, los gradientes de temperatura son intensos.

Tras una introducción al tema del transporte de partículas en corrientes gaseosas en el capítulo 1, y una revisión crítica de los principales mecanismos de transporte que concurren en la dinámica de estas partículas en el capítulo 2, se estudia en profundidad en el capítulo 3 el mecanismo de la fotofóresis, directamente relacionado con la presencia de campos radiativos. Para ello, partiendo del modelo más sencillo de una partícula esférica homogénea, se desarrolla una metodología muy concreta para el estudio y caracterización de las propiedades de transporte de las partículas que comúnmente se encuentran en la mayoría de las aplicaciones prácticas. Entre ellas destaca el modelo de la

partícula esférica inhomogénea, que da cuenta de los procesos de recubrimiento que puede sufrir la partícula en su transporte en la corriente gaseosa, y el modelo de agregado de partículas, de interés puesto que las partículas generadas en los ambientes de combustión suelen adquirir dicha morfología.

Dicho estudio se basa en la caracterización en función del modelo de la partícula esférica, puesto que es el que habitualmente se utiliza en el estudio de otros mecanismo de transporte. Para ello es necesario definir un conjunto de parámetros significativos que describan el transporte de la partícula como el transporte de una partícula esférica promedio, dotada de unas propiedades efectivas por determinar. Tras la evaluación de las propiedades de transporte fotofóreticas de los modelos de partícula descritos, se analiza en el capítulo 4 el transporte de partículas en ambientes donde la fotofóresis pueda ser relevante. En particular, en los ambientes en combustión se han elegido tres configuraciones de llama prototipo, la combustión estacionaria de una gota, el problema de Burke-Schumann de la llama a la salida de un conducto y la capa límite en combustión. Se analiza la competencia entre los distintos mecanismos de transporte, el convectivo debido a la presencia de la corriente gaseosa, el termofóretico, debido a los gradientes de temperatura establecidos, y el fotofóretico, en presencia de intensos campos radiativos, producidos principalmente por la emisión térmica del material particulado, el hollín, que se localiza en la vecindad de la llama, con un especial énfasis en el estudio



Dinámica de las partículas de hollín en la vecindad de la llama en la combustión de una gota de combustible. Se muestran los puntos de equilibrio dinámico para el campo de velocidad radial normalizada. La estabilización de las trayectorias (posición derecha) es producto del efecto conjunto de la convección, la termofóresis y la fotofóresis.

de los fenómenos de acumulación de partículas en regiones localizadas.

Cuando los mecanismos primordiales de transporte anulan sus efectos por competición, se hace importante la difusión browniana, que

determina el esparcimiento de las partículas por la corriente gaseosa, dando lugar eventualmente a procesos de deposición sobre las superficies que lo delimitan. Como problema modelo, se estudia en el capítulo

5 la influencia de una corriente inducida de soplado normal a la superficie de una placa rígida sobre la que circula una corriente gaseosa, en disminuir la deposición de partículas, cuando la difusión browniana, junto con el movimiento advectivo, son los mecanismos de transporte relevantes. En virtud de la complejidad del tratamiento numérico de las soluciones, se hace especial énfasis en el desarrollo de métodos aproximados basados en las características físicas que muestran las soluciones, en particular, la dependencia con el número de Schmidt, el parámetro adimensional de soplado, y el parámetro geométrico que define la forma de la superficie.

Finalmente, en el capítulo 6 se exponen las conclusiones finales, en particular, se da una especial relevancia a aquellas que quedan asociadas a una mejora del control de partículas en su proceso de transporte en corrientes gaseosas. Además, se subrayan de forma concisa posibles estudios posteriores.

Contribuciones metodológicas al análisis de modelos no-lineales en ecología matemática. Modelado con series temporales y estudios de conectividad y estabilidad

D. Rubén Díaz Sierra. Autor
 Víctor Fairén Le Lay. Director
 Departamento de Física Matemática y Fluidos
 Fecha de lectura: 8 de octubre de 2004
 Calificación: Sobresaliente *cum laude*, por unanimidad
 Mención Doctorado Europeo

El trabajo contenido en esta tesis ha intentado cubrir algunos aspectos importantes del problema de la modelación matemática en comunidades ecológicas. Los problemas de conceptualización y formalización que esta disciplina ha de afrontar son particularmente complicados. Los intentos de acomodar entidades tan polifacéticas como los ecosistemas dentro del rígido esquema matemática son, y seguirán siendo,

cuestiones abiertas a la crítica y la innovación. Los sistemas de ecuaciones diferenciales han sido una de las principales herramientas de la ecología teórica desde su origen. La propia teoría de sistemas dinámicos ha experimentado un extraordinario desarrollo gracias al estudio de la no-linealidad y de sus inesperadas consecuencias. La dificultad conceptual y metodológica de estos análisis hace que sean todavía nu-

merosas las cuestiones pendientes. La comprensión de la dinámica de un sistema complejo —sea por su número de elementos, la disparidad de sus relaciones o la irregularidad de su comportamiento— es una necesidad común a la ecología matemática y a otras áreas de la matemática aplicada.

La actualización de planteamientos y el perfeccionamiento de metodologías son dos aspectos básicos en este camino. En este trabajo hemos tocado algunos de los temas relevantes que plantea la utilización de modelos diferenciales, en particular sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias, en modelos útiles para el estudio de comunidades ecológicas. Por extensión, estas cuestiones afectarán a otros campos cercanos, lo que hemos aprovechado tanto como inspiración de los distintos estudios como para la ampliación del rango de aplicación de los mismos. El planteamiento del tra-

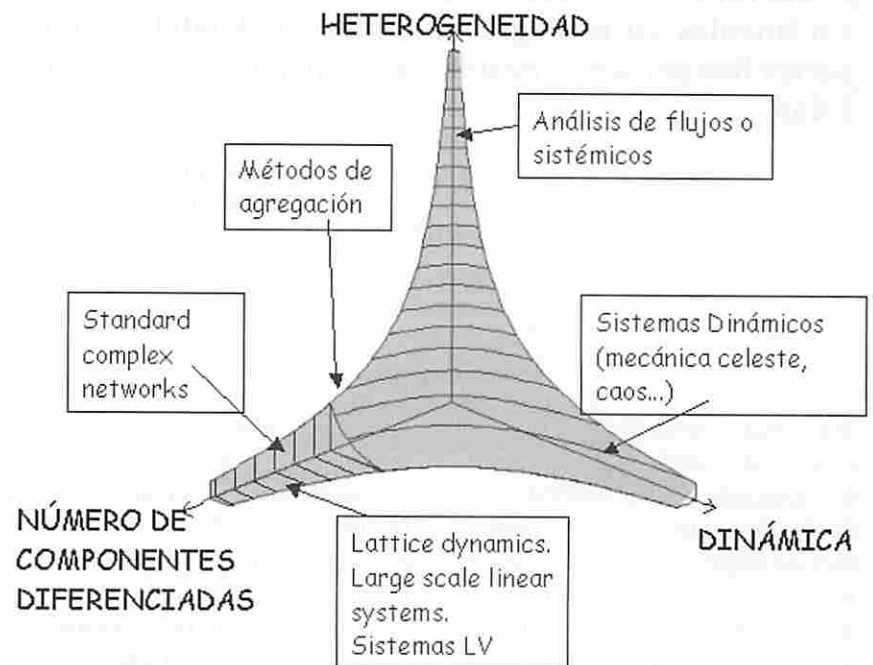
bajo ha pretendido aportar una visión amplia, tanto puramente formal como aplicada, de alguna de las dificultades específicas de tratar con modelos diferenciales en dinámica de poblaciones. A continuación resumimos los principales puntos de este trabajo.

- Se introduce la tesis planteando una cuestión de índole general sobre representaciones gráficas de sistemas diferenciales. Se ha buscado proponer una buena expresión en términos de grafos de un sistema no-lineal. Se parte de la convicción de que una de las mejores herramientas para avanzar en la comprensión de los sistemas dinámicos está en una adecuada representación. La propuesta de un formato que aúna regularidad y generalidad nos ha permitido formular metodologías válidas para un mayor rango de análisis. Se ha comprobado que una representación conexionista que sea válida para trabajar con propiedades dinámicas ha de incluir, necesariamente, una información mucho más detallada que el simple patrón de interacciones. Dada la esencial relación entre un grafo y una matriz, una óptima manera de establecer la correspondencia entre representación y sistema dinámico está en la caracterización algebraica de estos últimos. Dicha conexión entre sistema, matriz y representación gráfica es inmediata en los casos más sencillos: lineal y formato Lotka-Volterra. Para casos más complejos mostramos que el formato cuasipolinomial es un excelente candidato. Recoge toda la información del sistema, estructura de la interacción y no-linealidad, en dos matrices fácilmente traducibles a grafos y que permiten una formulación más visual de las principales propiedades de éste formalismo.
- A continuación se abordaron problemas más técnicos sobre las dificultades de manipulación y análisis de sistemas diferen-

ciales a la hora de parametrizar modelos. Se ha estudiado el modo de facilitar el ajuste de parámetros de modelos estructurales no-lineales a partir de series temporales. Mediante el análisis previo de las series temporales generadas por pequeñas perturbaciones de los valores del equilibrio del sistema se obtiene una notable reducción del problema. La aplicación de un procedimiento de ajuste lineal ofrece una estimación poco costosa de la dinámica de primer orden. El desarrollo del problema en dos campos diferentes, modelado de reacciones químicas simples y dinámica de poblaciones, muestra el modo en que esta información se puede combinar con la estructura del modelo no-lineal.

- Finalmente se ha considerado otro problema que surge al analizar una propiedad fundamental de los sistemas ecológicos, la estabilidad, en modelos con dinámica no-lineal. En particular la existencia de sistemas con

biestabilidad plantea la necesidad de estimar las cuencas de estabilidad, o *resilience*, en sistemas diferenciales. A partir del segundo método de Lyapunov se ha buscado una reformulación del problema de optimización no-lineal asociado a su resolución y se ha propuesto un algoritmo que facilita su resolución. Para poder estimar la eficacia del procedimiento y como ejercicio práctico de la tarea de modelado se ha diseñado un modelo tridimensional para la biestabilidad de praderas en zonas semi-áridas con pastoreo. Para la configuración del modelo y la determinación de sus parámetros se ha recurrido a estudios y modelos existentes en la bibliografía. La estimación de las cuencas de atracción obtenidas a partir de funciones de Lyapunov cuadráticas muestra la posibilidad de tratar sistemas tridimensionales, aún cuando los comportamientos funcionales que utilizamos no sean elementales.



Representación esquemática de metodologías existentes para el análisis de modelos en función de tres propiedades fundamentales: profundidad de estudio de su dinámica, heterogeneidad de los elementos modelados y número de componentes diferenciadas que considera. Los cuadros sitúan el rango de aplicación de algunos de los principales métodos.

Heterogeneidad química y morfológica en la interfase metal-electrolito de un modelo de disolución metálica

D. Pedro Córdoba Torres. Autor

Víctor Fairén Le Lay. Director

Departamento de Física Matemática y Fluidos

Fecha de lectura: 14 de enero de 2005

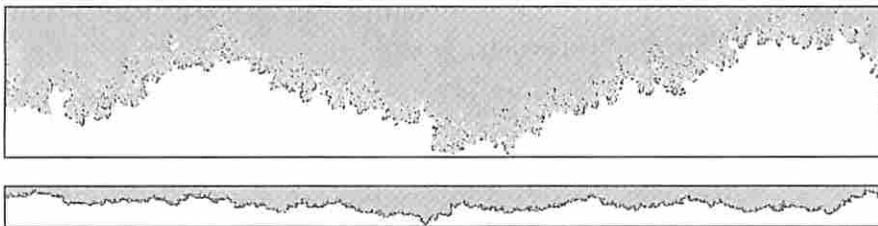
Calificación: Sobresaliente *cum laude*, por unanimidad
Mención Doctorado Europeo

A pesar del intenso esfuerzo teórico y experimental realizado en los últimos años por caracterizar la interacción entre los distintos mecanismos físicos y químicos que participan en el proceso de corrosión metálica, la influencia del mecanismo de disolución ha pasado prácticamente desapercibida y el modelado del proceso reactivo que lleva a un átomo perteneciente a la red metálica a disolverse en forma iónica en solución ha considerado su forma

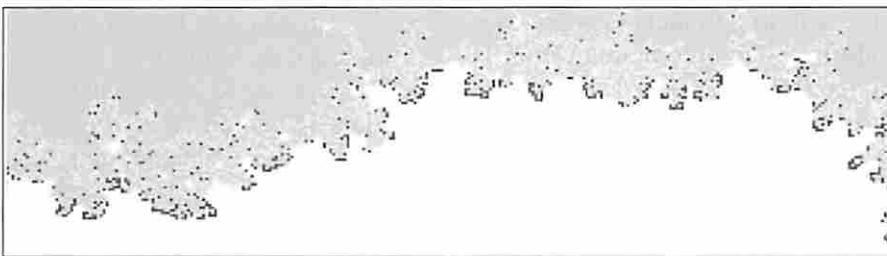
más simple, es decir, mediante un único paso reactivo. Sin embargo, en la realidad, este proceso de disolución puede ocurrir en varias etapas con la presencia de especies intermedias adsorbidas. El objetivo principal de esta tesis ha consistido en estudiar la interacción que se genera entre la rugosidad de la interfase y la cinética reactiva de un mecanismo reactivo de corrosión.

Para ello hemos propuesto un modelo microscópico de interfase

metal-electrolito que ha sido simulado computacionalmente. Los resultados de las simulaciones han mostrado que el desarrollo de la rugosidad genera una relación directa entre las escalas espacial y temporal del sistema, la cual proyecta espacialmente la ordenación temporal de las especies implícita en el esquema reactivo, dando lugar a una organización química espacial. Como la ordenación temporal de las especies en el esquema está gobernada por la cinética electroquímica, al variar ésta aparecerán distintos tipos y grados de organización, lo que hemos denominado *heterogeneidad química*. Esta organización química espacial se manifiesta esencialmente en las escalas de longitud microscópicas de nuestro modelo, en forma de correlaciones microscópicas que indican que las celdas en un mismo estado tienden a estar próximas entre sí. Por otro lado, la simetría del problema establece una dirección privilegiada en el espacio que coincide con la del avance promedio del frente de corrosión y sobre la que aparece una ordenación mesoscópica estacionaria de las especies químicas. Además, hemos analizado las consecuencias de esta organización espacial sobre la morfología de la interfase, mostrando que esta heterogeneidad induce un mecanismo de disolución preferencial que da origen a distintos grados de rugosidad, tanto en el nivel local como en el global (*heterogeneidad morfológica*). Hemos demostrado que ambas heterogeneidades, química y morfológica, pueden ser analíticamente modeladas a partir de la descripción macroscópica clásica. Por último, hemos considerado el problema de la influencia de esta organización espacial sobre la cinética de reacciones no-lineales irreversibles. Es bien sabido que esta cinética es anómala cuando la distribución de los reactantes es heterogénea. En esta tesis hemos probado que cuando este tipo de reacciones se encuentran acopladas a un esquema reactivo, su cinética depende de la cinética de todo el proceso.



Ejemplo de dos perfiles con distinta rugosidad. Las interfaces representadas han sido obtenidas a partir de simulaciones computacionales del mismo mecanismo reactivo de corrosión y con el mismo tamaño de electrodo. La única diferencia reside en los valores de las constantes cinéticas de las reacciones elementales que componen el esquema. En el primer caso (perfil superior), la organización química que se genera espontáneamente en la interfase metal-electrolito induce un mecanismo de disolución preferencial que favorece mucho la rugosidad. En el segundo caso (perfil inferior) ocurre lo contrario y la disolución preferencial desfavorece el desarrollo de la irregularidad. El color blanco corresponde al electrodo metálico, el azul al electrolito y el resto de colores representa a las especies adsorbidas que participan en el proceso de disolución.



Ampliación de una ventana de la interfase correspondiente al perfil de mayor rugosidad. Como se puede apreciar en la figura, los estados metálicos representados con colores oscuros tienden a ocupar, predominantemente, el interior de las irregularidades del frente de corrosión, mientras que los estados con colores claros recubren masivamente los salientes metálicos, mucho más expuestos al electrolito (en azul claro). Esta organización química surge espontáneamente debido a que la rugosidad genera correlaciones espaciales en los tiempos de exposición de las celdas al electrolito, las cuales proyectan espacialmente la organización temporal de las especies químicas implícita a cualquier mecanismo de disolución que considere estados intermedios.