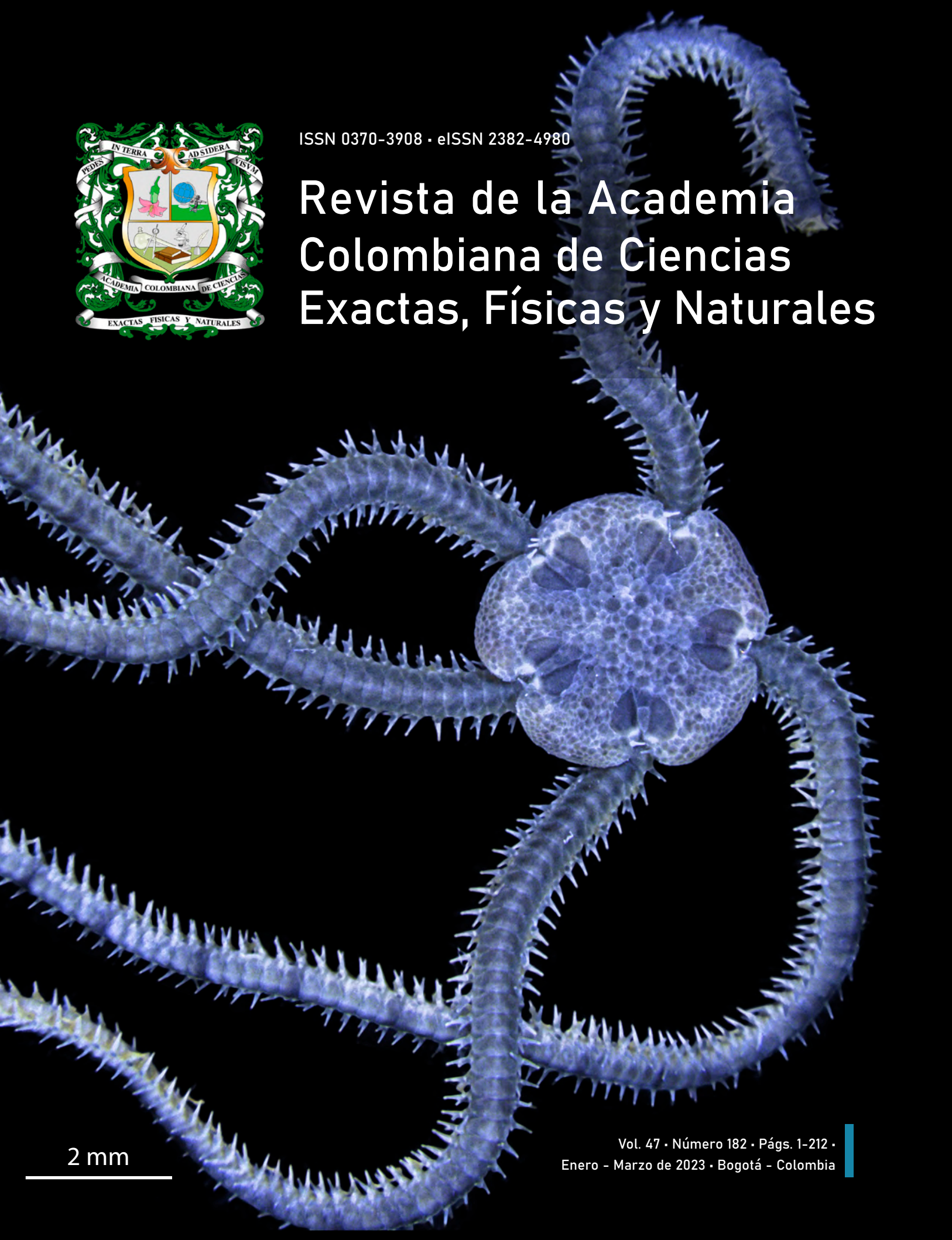




ISSN 0370-3908 · eISSN 2382-4980

# Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



2 mm

Vol. 47 · Número 182 · Págs. 1-212 ·  
Enero - Marzo de 2023 · Bogotá - Colombia



ISSN 0370-3908 · eISSN 2382-4980

# Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Vol. 47 · Número 182 · Págs. 1-212 · Enero - Marzo de 2023 · Bogotá - Colombia

## Comité editorial

### Editora

- Elizabeth Castañeda, Ph. D.  
editor@accefyn.org.co  
Instituto Nacional de Salud,  
Bogotá, Colombia

**Asistente editorial** Carolina Acosta

**Grupo de apoyo** Marta Renza, correctora de estilo  
Johanna Morales, diagramadora  
Bibiana Dimate, Publindex

### Editores asociados

#### Ciencias Biomédicas

- Luis Fernando García, M.D., M. Sc.  
Profesor emérito, Universidad de Antioquia,  
Medellín, Colombia
- Gustavo Adolfo Vallejo, Ph. D.  
Universidad del Tolima, Ibagué, Colombia
- Juanita Ángel, Ph. D.  
Pontificia Universidad Javeriana,  
Bogotá, Colombia
- Manuel Franco, Ph. D.  
Pontificia Universidad Javeriana,  
Bogotá, Colombia
- Alberto Gómez, Ph. D.  
Pontificia Universidad Javeriana,  
Bogotá, Colombia
- John Mario González, Ph. D.  
Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia
- Gloria Patricia Cardona Gómez, Ph. D.  
Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia
- Helena Groot de Restrepo, M.Sc.  
Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

#### Ciencias del Comportamiento

- Guillermo Páramo, M.Sc.  
Universidad Central, Bogotá, Colombia
- Rubén Ardila, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- Ana María Groot de Mahecha, M. Sc.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

#### Ciencias Físicas

- Pedro Fernández de Córdoba, Ph. D.  
Universidad Politécnica de Valencia, España
- Diógenes Campos Romero, Dr. rer. nat.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- Román Eduardo Castañeda, Dr. rer. nat.  
Universidad Nacional, Medellín, Colombia
- María Elena Gómez, Ph. D.  
Universidad del Valle, Cali
- Gabriel Téllez, Ph. D.  
Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia
- Jairo Roa-Rojas, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

- 15 Ángela Stella Camacho Beltrán, Dr. rer. nat.  
Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia
- 15 Edgar González, Ph. D.  
Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia
- 15 Guillermo González, Ph. D.  
Universidad Industrial de Santander,  
Bucaramanga, Colombia
- 15 Carlos Duque, Ph. D.  
Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

### Ciencias Naturales

- 15 José Luis Fernández Alonso, Ph. D.  
Real Jardín Botánico, Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas, Madrid, España
- 15 Jaime Cantera, Doctorat d'Etat  
Universidad del Valle, Cali, Colombia
- 15 Gabriel Roldán, Dr. rer. nat.  
Universidad Católica de Oriente, Rionegro,  
Antioquia, Colombia
- 15 Sandra Baena Garzón, Ph. D.  
Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia
- 15 Néstor Hernando Campos Campos, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia,  
Sede Caribe, Colombia
- 15 Martha Patricia Ramírez Pinilla, Ph. D.  
Universidad Industrial de Santander,  
Bucaramanga, Colombia
- 15 Jairo Castaño-Zapata, Ph. D.  
Universidad de Caldas, Manizales, Colombia
- 15 Juan Manuel Díaz Merlano, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Gerardo A. Aymard C, Ph. D.  
Universidad Nacional de los Llanos Ezequiel Zamora,  
Venezuela
- 15 Néstor Julio García, Ph. D.  
Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia
- 15 Arturo Acero, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia,  
Santa Marta, Colombia
- 15 Elizabeth Hodson de Jaramillo, Ph. D.  
Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia
- 15 John Donato, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Martha R. Campos, M. Sc.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Clara Inés Orozco, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Carolina Romero, M. Sc.  
Herbarium, Missouri Botanical Garden, Estados Unidos
- 15 Eduardo Flórez, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

### Ciencias Químicas

- 15 Sonia Moreno Guaqueta, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Myriam Sánchez de Gómez, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Fernando Martínez, Docteur en Chimie  
Universidad Industrial de Santander,  
Bucaramanga, Colombia
- 15 Luis Fernando Echeverry, Ph. D.  
Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia
- 15 Carmenza Duque Beltrán, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Ligia Sierra García, Ph. D.  
Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia
- 15 Luz Marina Jaramillo Gómez, Ph. D.  
Universidad del Valle, Cali, Colombia

### Ciencias de la tierra

- 15 Carlos Alberto Vargas, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Carlos Alberto Jaramillo Muñoz, Ph. D.  
Smithsonian Tropical Research Institute, Panamá
- 15 José Daniel Pabón, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Alexander Correa, Ph. D.  
Instituto de Geología, Universidad Nacional  
Autónoma de México, Mexico
- 15 Ligia Estela Urrego, Ph. D.  
Universidad Nacional, Medellín, Colombia
- 15 Camilo Montes, Ph. D.  
Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia
- 15 Germán Bayona, Ph. D.  
Corporación Geológica Ares, Bogotá, Colombia
- 15 Hernando Dueñas Jiménez, Ph. D.  
BIOSS SAS, Antioquia, Colombia

### Matemáticas

- Jorge Ivan Cossio Betancur, Ph. D.  
Universidad Nacional, Medellín, Colombia
- 15 Luis Español González, Ph. D.  
Universidad de la Rioja, España
- 15 Luis Carlos Arboleda, Doctor  
Universidad del Valle, Cali, Colombia
- 15 Clara Elena Sánchez, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- Fernando Zalamea Traba, Ph. D.  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia
- 15 Carlos Enrique Mejía, Ph. D.  
Universidad Nacional, Medellín, Colombia
- 15 Francisco Marcellán, Ph. D.  
Escuela Politécnica Superior, Madrid, España

## Comité científico internacional

- 10 Carlos Jiménez, Ph. D.  
Universidad de La Coruña, España
- 10 Wolfgang Gieren, Ph. D.  
Universidad de Concepción, Chile
- 10 Alfonso Castro, Ph. D.  
Harvey Mudd College, Claremont, CA, EEUU
- 10 Rodolfo Castillo, Ph. D.  
Fort Lauderdale, Florida, EEUU
- 10 José Rubens Pirani Ph. D.  
Universidade de São Paulo, Brazil
- 10 Federico Ardila, Ph. D.  
San Francisco State University, San Francisco, CA, EEUU
- Juan Alfredo Tirao, Ph. D.  
Academia Nacional de Ciencias Córdoba, Argentina
- 10 Pedro Romero, Ph. D.  
Instituto Ludwig de la Universidad de Lausana en Suiza
- 10 Ulrich Paessler, Ph. D.  
Academia de Ciencias de Berlín-Brandenburg, RFA
- 10 María Sagrario Millán, Ph. D.  
Universidad Tecnológica de Tarrasa, España
- 10 Zbigniew Jaroszewicz  
Centro de Fotónica Aplicada, Instituto Tele y Radiotécnico, Instituto Nacional de Telecomunicaciones, Polonia
- 10 José Luis Moran López, Dr. rer. nat.  
Academia Mexicana de Ciencias, México
- 10 Jean-Pierre Galaup  
Universidad de París Saclay, Francia
- 10 Helena Nader, Ph. D.  
Academia Brasileira de Ciencias, Brasil
- 10 Roberto JJ Williams, Ph. D.  
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Argentina
- 10 Walter Fernández Rojas, Ph. D.  
Presidente Academia Nacional de Ciencias, Costa Rica
- 10 Alex Held, Ph. D.  
Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), Australia
- 10 Rafael Radi, M.D.  
Academia de Ciencias de Uruguay

---

## Reseñada en los siguientes índices nacionales e internacionales:

Dialnet	Online Computer Library Center (OCLC)	Web of Sciences (WoS)
DOAJ	Publindex, Colciencias	Zentralblatt für Mathematik
Emerging Sources Citation Index (ESCI)	SCOPUS	
Latindex	SciELO, Colombia	

---

Publindex, Minciencias (convocatoria 910 de 2021), categoría C

---

**Periodicidad:** trimestral  
**Fecha de inicio:** 1936

Esta publicación se ha financiado mediante la transferencia de recursos del Gobierno Nacional a la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. La Academia no es responsable de las opiniones aquí expresadas.

Reservados todos los derechos. El contenido de la presente publicación no puede ser reproducido, ni transmitido por ningún procedimiento electrónico, mecánico, incluyendo fotocopia, grabación magnética, ni registrado por ningún sistema de recuperación de información, en ninguna forma, ni por ningún medio, sin la previa autorización por escrito del titular de los derechos de explotación de la misma.

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede ser realizada con la autorización previa de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

---

**Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales** • Cra. 28 A no. 39A - 63 Bogotá D.C., Colombia, CP 111311 •  
**PBX:** +57(1)555-0470 • **Sitio web:** [www.raccefyn.co](http://www.raccefyn.co) • **Correo electrónico:** [revista@accefyn.org.co](mailto:revista@accefyn.org.co)





ISSN 0370-3908 • eISSN 2382-4980

# Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Vol. 47 • Número 182 • Págs. 1-212 • Enero - Marzo de 2023 • Bogotá - Colombia

## Contenido - Contents

<b>Ciencias Biomédicas</b> Biomedical Sciences	<b>Artículo original</b>
	<b>Modelamiento molecular y análisis estructural de la variante I684S en la enzima TYK2 y su relación con la propensión a la psoriasis</b> Molecular modeling and structural analysis of variant I684S in the TYK2 enzyme and its relation with the susceptibility to psoriasis <i>Yesid Alvarez, Alejandro Soto-Ospina, Andrés Villegas-Lanau, Pedronel Araque, Carlos Andrés Naranjo, Esteban Uribe, Sol Jiménez, Elsa Vásquez, Gabriel de Jesús Bedoya, Margarita Velásquez</i> ..... 8
<b>Ciencias del Comportamiento</b> Behavioral Sciences	<b>Artículo de revisión</b>
	<b>La evolución, la percepción y los mecanismos cerebrales implicados en el atractivo facial: un análisis desde la Psicología Evolucionista</b> Evolution, perception, and brain mechanisms involved in facial attractiveness: An analysis from an evolutionary psychology perspective <i>Danilo Zambrano</i> ..... 22
<b>Ciencias Físicas</b> Physical Sciences	<b>Original article</b>
	<b>Estimation of suitable upper-limits for temperature, in stability comparisons between solid phases at high pressures. Study cases: carbon, oxygen, and fluorine</b> Estimación de valores máximos razonables de temperatura, para comparaciones de estabilidad entre fases sólidas a altas presiones. Casos de estudio: carbono, oxígeno y flúor <i>Javier A. Montoya, Beatriz H. Cogollo-Olivo</i> ..... 37
	<b>Artículo original</b>
<b>Cohomología de Čech y Cuantización Topológica de Parámetros Físicos</b> Čech Cohomology and Topological Quantization of Physical Parameters <i>Guillermo A. González</i> ..... 51	
<b>Original article</b>	
<b>Theoretical study of structural stability and electronic properties of Sr<sub>2</sub>MnSbO<sub>6</sub> perovskite</b> Estudio teórico de la estabilidad estructural y propiedades electrónicas de la perovskita Sr <sub>2</sub> MnSbO <sub>6</sub> <i>William Oswaldo Sosa-Correa, Luis Fernando Muñoz-Martínez, José Otálora-Acevedo, Jairo Roa-Rojas, Jairo Arbey Rodríguez</i> ..... 72	

<p><b>Ciencias Físicas</b> Physical Sciences</p>	<p><a href="#">Original article</a>  <b>Chemical process modelling from a micro to a macro approach: Closing the gap</b>  Modelado de procesos químicos desde un enfoque micro a uno macro: cerrando la brecha  <i>Farid Chejne, Diego Camargo-Trillos, Hernán Álvarez, Juan C. Maya</i> ..... 81</p>
<p><b>Ciencias Naturales</b> Natural Sciences</p>	<p><a href="#">Artículo original</a>  <b>Fenómenos interfaciales en multicapas y superredes magnéticas: revisión y perspectivas</b>  Interfacial phenomena in multilayers and magnetic superlattices: review and perspectives  <i>María Elena Gómez, Lorena Marín, Carlos William Sánchez, Juan Gabriel Ramírez</i> ..... 101</p> <p><a href="#">Artículo original</a>  <b>Área climática adecuada para tres especies de <i>Phlegmariurus</i> (Lycopodiaceae) en Cuba: distribución potencial y áreas prioritarias para la conservación</b>  Suitable climatic area for three species of <i>Phlegmariurus</i> (Lycopodiaceae) in Cuba: potential distribution and priority areas for conservation  <i>Ramón Salazar-Quevedo, Asiel Cabrera-Guerrero, Rogelio Roberto Muñoz-Li, Abdiel Jover-Capote</i> ..... 122</p> <p><a href="#">Artículo original</a>  <b>Primer registro de la estrella quebradiza <i>Hemipholis cordifera</i> (Echinodermata: Ophiuroidea) en Colombia, con algunas notas ecológicas</b>  First record of brittle star <i>Hemipholis cordifera</i> (Echinodermata: Ophiuroidea) for Colombia, with some ecological notes  <i>Carlos Nisperuza-Pérez, Giomar Borrero-Pérez, Jorge Quirós-Rodríguez, Tania Pineda-Enríquez</i> ..... 135</p>
<p><b>Ciencias Químicas</b> Chemical Sciences</p>	<p><a href="#">Original article</a>  <b>Study of non-ionizing radiation emissions in two zones of Xochimilco, México City</b>  Estudio de las emisiones de radiación no ionizante en dos zonas de Xochimilco, Ciudad de México  <i>Fernando Antonio Álvarez-Ortiz, Juan Azorín-Nieto, Jesús Leonardo Soto-Sumuano, Alfonso Esquivel-Herrera</i> ..... 141</p>
<p><b>Ciencias Químicas</b> Chemical Sciences</p>	<p><a href="#">Artículo original</a>  <b>Análisis DFT de fosforeno y fosforeno oxidado como materiales adsorbentes de Cu<sup>2+</sup> a partir de una solución acuosa</b>  DFT analysis of phosphorene and oxidized phosphorene as Cu<sup>2+</sup> adsorbent materials from aqueous solution  <i>Elizabeth Flórez, Julián Correa</i> ..... 151</p>
<p><b>Matemáticas</b> Mathematics</p>	<p><a href="#">Artículo original</a>  <b>Comparación numérica de métodos tipo Newton generalizado y el algoritmo extragradiante para el problema de complementariedad no lineal</b>  Numerical comparison of generalized Newton-type methods and the extragradient algorithm for the nonlinear complementarity problem  <i>Favián Arenas-Aparicio, Diego Zambrano V</i> ..... 160</p>
<p><b>Matemáticas</b> Mathematics</p>	<p><a href="#">Ensayo/ Essay</a>  <b>Alfred Russel Wallace: el evolucionista controversial</b>  Alfred Russel Wallace: The controversial evolutionist  <i>Felipe Guhl - Nannetti</i> ..... 172</p>

## Opinión/ Opinion

### **The Anthropocene, should it be a new geological time unit?**

El Antropoceno, ¿debería ser una nueva unidad geológica de tiempo?

*Carlos Jaramillo, Andrés Cárdenas, Germán Bayona* ..... 177

### **¿Y para qué dos mares?**

Two seas for what?

*José Tavera, Arturo Acero P.* ..... 181

## Club de revistas/Journal Club

### **La flor más grande conservada en ámbar**

The largest amber-preserved flower revisited

*J. Orlando Rangel-Ch.* ..... 185

### **Análisis biomoleculares permiten nuevos conocimientos sobre el embalsamamiento egipcio antiguo**

Biomolecular analysis increase our knowledge on ancient Egypt embalming

*Carl Henrik Langebaek* ..... 188

### **De la inmunidad a la autoinmunidad: 10.000 años de evolución de la respuesta inmune en los seres humanos**

From immunity to autoimmunity: 10,000 years of evolution of the immune response in humans

*Alberto Gómez Gutiérrez* ..... 191

### **La transparencia como estrategia adaptativa**

Transparency as an adaptive strategy

*Angela M. Mendoza-Henao* ..... 194

## Comentario bibliográfico/Bibliographic commentary

### **Ancestors in Evolutionary Biology, linear thinking about Branching Trees**

Ancestros en Biología Evolutiva, pensamiento lineal sobre árboles ramificados

*Ivonne J. Garzón-Orduña* ..... 197

## Enfoque y alcance

Focus and Scope ..... 200

## Nuestra portada



Estrella quebradiza *Hemipholis cordifera*, especie registrada por primera vez para Colombia en el trabajo de Nisperuza-Pérez *et al.* que se publica en este número de la revista. Esta especie, ya reportada en otros países de América (Estados Unidos, México, Panamá, Venezuela, Brasil, Cuba y Puerto Rico), habita en arrecifes de coral, en esponjas y fondos rocosos sumergidos, así como en lechos fangosos y arenosos como los que alojaban a los dos individuos hallados en la bahía de Cispatá, en la costa del Caribe colombiano. Este nuevo registro nos recuerda que el conocimiento de la fauna marina del Caribe y el Pacífico colombianos es aún incipiente, a pesar de los esfuerzos institucionales (Invemar, universidades, doctorados en Ciencias del Mar, CEMarin, centros de investigación de la Armada Nacional, Parques Nacionales de Colombia), y que es necesario continuar con su registro en nuestra costas y mares, es decir, en cerca del 50 % del territorio colombiano, para conocer cabalmente nuestra biodiversidad y establecer el valor que representa para el país.

Brittle star *Hemipholis cordifera*, species recorded for the first time in Colombia in the work of Nisperuza-Pérez *et al.* published in this issue. The species, previously reported in the United States of America, México, Panamá, Venezuela, Brazil, Cuba, and Puerto Rico, is found in coral reefs, sponges, and submerged rocky, muddy, and sandy bottoms. The two individuals of the star reported here were found on the muddy and sandy floors of the Bay of Cispatá, on the Colombian Caribbean Coast. This new record reminds us that the knowledge of the marine fauna of the Caribbean and Pacific oceans is still incipient, despite the institutional efforts made in the country (Invemar, universities, Ph. D.s in Ocean Sciences, CEMarin, Navy research centers, and national natural parks), and therefore, it is key to continue registering the fauna in our seas and coasts (which represent about 50% of the Colombian territory), to really understand our biodiversity and establish the value it represents for our country.

Doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1778>

**Jaime R. Cantera K.**

Profesor Titular Emérito

Grupo de Investigación Ecología de Estuarios y Manglares –  
ECOMANGLARES, Departamento de Biología, Universidad del  
Valle, Cali



Artículo original

## Modelamiento molecular y análisis estructural de la variante I684S en la enzima TYK2 y su relación con la propensión a la psoriasis

### Molecular modeling and structural analysis of variant I684S in the TYK2 enzyme and its relation with the susceptibility to psoriasis

Yesid Alvarez<sup>1,\*</sup>, Alejandro Soto-Ospina<sup>1,2</sup>, Andrés Villegas-Lanau<sup>1</sup>, Pedronel Araque<sup>3</sup>, Carlos Andrés Naranjo<sup>1</sup>, Esteban Uribe<sup>4</sup>, Sol Jiménez<sup>4</sup>, Elsa Vásquez<sup>5</sup>, Gabriel de Jesús Bedoya<sup>1</sup>, Margarita Velásquez<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Genética Molecular (GenMol), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

<sup>2</sup> Grupo de Investigaciones en Alimentos (GRIAL), Facultad de Ingenierías, Corporación Universitaria Unilasallista, Caldas, Antioquia

<sup>3</sup> Grupo de Investigación e Innovación en Formulaciones Químicas, Universidad EIA, Envigado, Colombia

<sup>4</sup> Dermatología, Universidad CES, Medellín, Colombia

<sup>5</sup> Epidemiología, Universidad CES, Medellín, Colombia

<sup>6</sup> Centro de Investigaciones Dermatológicas, CIDERM, Sección de Dermatología, Facultad de Medicina, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

## Resumen

La psoriasis es una enfermedad inflamatoria crónica inmunomediada en la que el eje IL-23/Th17 dirige el proceso patogénico. En la regulación del sistema inmunitario la propensión al desarrollo de la psoriasis en una población colombiana se asoció con la variante no sinónima I684S en TYK2. En el estudio funcional del efecto de la variante a nivel molecular, se hizo la modelación molecular de la enzima a partir de su secuencia primaria, lo que permite reconocer el plegamiento tridimensional y unificar así el modelo con las estructuras cristalizadas de las diferentes subunidades de la enzima que han sido reportadas como aisladas y sin conexión. Este modelo final se refinó utilizando dos programas y se seleccionó el mejor para la simulación posterior según la puntuación de los valores energéticos y estereoquímicos. La simulación molecular se hizo con el método semiempírico del programa Spartan 18<sup>®</sup> y el campo de fuerza del Austin Model 1 para la región vecinal que incluye la posición 684 en donde se hizo el cálculo energético y de superficie electrónica bajo un enfoque mecánico cuántico. Los resultados evidenciaron que los modelos presentaron cambios tridimensionales a nivel topológico de la enzima TYK2 silvestre y la mutación I684S en los patrones del enlace de hidrógeno y en la estructura electrónica, con un aumento de la densidad electrónica en la mutación que favorece la fosforilación de quinasas en la transducción de la señal y la desregulación inmunológica.

**Palabras claves:** Psoriasis; Tirosina quinasa; Modelamiento molecular; Simulación; Mecánica cuántica.

## Abstract

Psoriasis is an immune-mediated chronic inflammatory disease in which the IL-23/Th17 axis directs the pathogenic process. In a Colombian population, the regulation of the immune system and susceptibility to the development of psoriasis was associated with the non-synonymous variant I684S in TYK2. To understand the effect of this mutation, we used molecular modeling with the structure predictor Phyre2, which allowed us to recognize 3D folding and, thus, unify the model with the crystallized structures of the different subunits that have been reported as isolated subunits. This final model was refined with two software programs and the best model scored with energetic and stereo-chemical values was selected for subsequent simulation. The molecular simulation was done

**Citación:** Alvarez Y, Soto-Ospina A, Villegas-Lanau A, *et al.* Modelamiento molecular y análisis estructural de la variante I684S en la enzima TYK2 y su relación con la propensión a la psoriasis. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):8-21, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1694>

**Editor:** John Mario González

**\*Correspondencia:**

Yesid Alvarez Maya;  
yesid.alvarez@udea.edu.co

**Recibido:** 25 de mayo de 2022

**Aceptado:** 21 de enero de 2023

**Publicado en línea:** 8 de marzo de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

with the semi-empirical method of the Spartan 18' software and the Austin Model 1 force field for the neighborhood region that includes position 684 where the energetic and electronic surface calculation was made under a quantum mechanical approach. The results showed that the models presented 3D changes at the topological level in the wild TYK2 enzyme compared with the I684S mutation in the hydrogen bonding patterns and the electronic structure with an increase in the electronic density of the mutation favoring phosphorylation of kinases in signal transduction and immune dysregulation.

**Keywords:** Psoriasis; Tyrosine kinase; Molecular modeling; Simulation; Quantum mechanics.

## Introducción

La psoriasis es una enfermedad inflamatoria de curso crónico que afecta fundamentalmente la piel; se la considera como una de las enfermedades inflamatorias de mayor frecuencia en este órgano. Su patogenia incluye la desregulación del sistema inmunitario y posee un patrón de herencia compleja (Freeman *et al.*, 2003) La Organización Mundial de la Salud (OMS) la declaró como un problema de salud global debido a su impacto en la morbilidad y la mortalidad de quienes la padecen (Boehncke & Schön, 2015).

La prevalencia de la enfermedad varía en las diferentes regiones geográficas del mundo y su frecuencia es mayor en las latitudes del norte que en el trópico (Chandran, 2013; Langley & Ellis, 2004). En Europa la prevalencia de la psoriasis fluctúa entre 0,6 y 6,5 %, con los porcentajes más altos en los países situados en el norte del continente (Chandran, 2013). En Estados Unidos la prevalencia se ha estimado en un 3,15 %, lo que se explica por la fuerte composición ancestral de origen europeo de su población (Kurd & Gelfand, 2009), en tanto que en África varía según la localización geográfica y la etnia (Chandran, 2013). En el este africano los porcentajes oscilan entre 2,6 y 3,3 y en el oeste del continente los porcentajes están entre 0,05 y 0,3 % (Farber & Nall, 1994). En el continente asiático los porcentajes disminuyen comparados con los de Europa; en India la prevalencia oscila entre 0,5 y 2,3 %. No hay reportes sobre la prevalencia de la psoriasis en ciertas culturas nativas de la región andina, lo que también es el caso de los aborígenes australianos (Chandran, 2013). En la inmunopatogenia de la psoriasis se reconoce que el principal eje es el IL-23/Th17 (Griffiths, 2003) y se ha establecido que las citocinas IL-17, IL-23 y TNF- $\alpha$ , entre otras, están implicadas de manera directa en la inmunopatogenia de la psoriasis (Grillo *et al.*, 2020; Luger & Loser, 2018).

La psoriasis tiene un fuerte componente genético según las evaluaciones iniciales de estudios en los que se analizaron gemelos y familias (Lønnberg *et al.*, 2013; Rahman & Elder, 2005) Se ha encontrado que la heredabilidad es mayor en gemelos monocigóticos que en gemelos dicigóticos (2 a 3,5 veces) (Lønnberg *et al.*, 2016) y las estimaciones de heredabilidad oscilan entre un 50 y 90 % en las poblaciones de origen europeo (Grjibovski *et al.*, 2007; Lønnberg *et al.*, 2013). El rol de la genética en la enfermedad se ha confirmado mediante la evaluación de los análisis de ligamiento paramétricos en familias y en estudios de asociación. Se han identificado más de 70 variantes asociadas, lo que representa solamente el 30 % de la heredabilidad y podría explicarse por la acumulación de las variantes, cuyo efecto y frecuencia son bajos, así como por la interacciones que se generan entre genes o entre genes y medio ambiente (Gudjonsson & Elder, 2007; Mahil *et al.*, 2015). Se han descrito señales de asociación en mutaciones de la región que marca la propensión a la psoriasis, como la PSORS6, ubicada en 19p13, la cual contiene el locus de la tirosina quinasa 2 (TYK2) (Lee *et al.*, 2000). En un estudio de casos y controles en Colombia (resultados aún no publicados) en el que se analizó el efecto de siete variantes de susceptibilidad a la psoriasis, solo la rs12720356 en TYK2 se asoció con la aparición de psoriasis en un modelo de herencia dominante (OR=3,5; p=0,0002). Al ajustar esta asociación con cada uno de los valores de los componentes ancestrales (europeo, nativo americano y africano) en el mismo modelo, esta se mantuvo, pero se incrementó con el componente europeo (OR=3,68; p=0,0001). Cuando se ajustó por los componentes ancestrales amerindio y africano, el OR disminuyó a 2,92 (p=0,0045).

Esta variante ya ha sido descrita previamente como factor de riesgo genético para la psoriasis en algunos estudios de asociación (**Kisiel *et al.*, 2017; Maniatis, 1989; Nititham *et al.*, 2017; Strange *et al.*, 2010**), aunque otros autores no respaldan la importancia de la variante rs12720356 TYK2 I684S en la propensión a la enfermedad, catalogándola como protectora (**Ellinghaus *et al.*, 2016; Enerbäck *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2013**). Por otro lado, en algunas publicaciones se asocia la variante en TYK2 únicamente a un tipo de psoriasis (**Prieto-Pérez *et al.*, 2015**). La diversidad de los resultados plantea la necesidad de seguir desarrollando estudios de funcionalidad y asociación en poblaciones como la colombiana, que es producto de mezclas, en las que la interacción entre diversos alelos podría explicar la diversidad de resultados que se evidencia en los estudios citados.

Desde el punto de vista estructural, en las bases de datos RCSB Protein Data Bank (**Berman *et al.*, 2012**) la enzima TYK2 tiene una longitud de 1.187 aminoácidos y en ella se destaca un dominio pseudoquinasa 1 que es analíticamente inactivo y comprende la región de 589 a 875 aminoácidos, dominio que aparece cristalizado con la técnica de difracción de rayos X a una resolución de 2.15 Å (PDB-ID 3ZON) (**Elkins *et al.*, 2013**). El dominio pseudoquinasa 2 también se encuentra cristalizado e incluye el rango de 897 a 1.176 aminoácidos; experimentalmente este fragmento se resolvió con difracción de rayos X a una resolución de 2.00 Å (PDB-ID 6DBK) (**Fensome *et al.*, 2018**). La porción estructural del dominio FERM, cuya función radica en la asociación de la membrana mediante la unión directa a la región citoplasmática, constituido por los aminoácidos 26 a 431 y del dominio atípico de SH2 en la enzima tiroxina quinasa para los aminoácidos 450 a 529, ambos resueltos por difracción de rayos X a 1.99 Å (PDB-ID 4PO6) (**Wallweber *et al.*, 2014**). Los fragmentos estructurales están aislados y la estructura no se encuentra completamente unida en un modelo tridimensional. Por ello, el objetivo de este trabajo consistió en modelar los fragmentos faltantes en la estructura y unificar las diferentes subunidades de la TYK2, así como hacer un análisis estructural de la mutación polar en la región I684S, enfocándonos en la respuesta desregulada por transducción de la señal celular a partir de la fosforilación con enzimas quinasas.

## Metodología

### *Modelos de predicción y refinamiento estructural para TYK2*

El modelo estructural que utiliza el enhebrado para conectar los diferentes fragmentos cristalizados en los dominios proteicos recurre al programa predictor de estructura de péptidos y proteínas Phyre2 (**Kelley *et al.*, 2015**), el cual pertenece al grupo de bioinformática estructural del Imperial College de Londres, en donde se realiza un ensamblaje por homología a partir de una comparación con las estructuras cristalizadas ya reportadas y la secuencia primaria a la que se asemejan. Este programa unifica los fragmentos encontrados por homología, concibiendo el esqueleto atómico como un sistema flexible que obedece las leyes dinámicas de Newton en la conceptualización clásica (**Kelley *et al.*, 2015; Kelley & Sternberg, 2009**).

La TYK2 mutada en la posición 684 del dominio pseudoquinasa 1 utiliza la misma metodología de modelamiento molecular para la enzima *wilde type*, que genera el archivo en formato PDB. Como parte de su algoritmo de ensamblaje, el programa Phyre2 hace un refinamiento previo, sin embargo, se emplean programas externos para el refinamiento de los modelos hipotéticos, lo que evita los posibles solapamientos entre átomos y mejora la distribución espacial acorde con la dinámica de los campos de fuerza que afectan el modelo, para así constatar si sus parámetros tienden a cambiar mediante interacciones no covalentes del esqueleto carbonado en el modelo peptídico que se manifiesta en la estructura secundaria; para ello, se utilizan los programas de fragmentos guiados de dinámica molecular Modrefiner y FG-MD (**Xu & Zhang, 2011; Zhang *et al.*, 2011**).

### *Caracterización energética y estereoquímica de los modelos hipotéticos de TYK2*

El modelo hipotético sin refinar obtenido cuenta con fragmentos que se crearon *ab-initio*, los cuales deben adoptar una distribución tridimensional que permita ilustrar la plausible

funcionalidad de los dominios activos y no activos de la enzima TYK2. Para caracterizar y evaluar los modelos hipotéticos, se hizo una caracterización energética y estereoquímica que permitiera seleccionar el mejor modelo, sin refinar o refinado, con el fin de emplearlo en el estudio funcional de las variantes contrasentido. En la caracterización energética se hace uso del parámetro de caracterización QMEAN6 (Benkert *et al.*, 2008), el cual define un valor normalizado de la combinación lineal de términos relacionados con la estabilidad del modelo. La caracterización estereoquímica, por su parte, se hace con el programa RAMPAGE (Crystallography and Bioinformatics Group, 2017), herramienta del grupo de bioinformática y cristalografía que permite medir los ángulos diedrales Phi ( $\phi$ ) y Psi ( $\psi$ ) (que conectan el esqueleto carbonado de los enlaces peptídicos) en el análisis de la movilidad proteica.

#### ***Visualizadores estructurales - alineamiento tridimensional***

Para estudiar las coordenadas espaciales y atómicas, se utilizaron varios visualizadores estructurales de los programas Deepview/Swiss-PdbViewer versión 3.7 (Guex & Peitsch, 1997), los cuales permiten obtener un enfoque preliminar y topológico del estudio. Las estructuras se visualizaron en el programa U.C.S.F. Chimera versión 1.11 (Pettersen *et al.*, 2004), y cada estructura secundaria se modeló en un formato del tipo de cintas y estructura de densidad. El mejor modelo obtenido se alineó con los cristales reportados en el PDB a partir de un alineamiento tridimensional con la herramienta Matchmaker, la cual considera la estructura de referencia y el modelo hipotético, usando el algoritmo de alineamiento global Needleman-Wunsch y la matriz BLOSUM62 para la secuencia de aminoácidos, con lo que se obtuvo una representación tridimensional del modelo que permite observar si hay coincidencias o no a nivel espacial en esa comparación estructural, dado que en la literatura se reportan estructuras que conservan su actividad enzimática, por lo que se usa este alineamiento global para entender los efectos a nivel funcional (Carter *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2015). Estos alineamientos se cuantificaron a partir de la medición de la desviación estándar RMSD.

#### ***Análisis bioinformático de las variaciones en las proteínas - cálculo de fosforilación***

La caracterización empleada en el seguimiento de las variantes a nivel proteínico toma en cuenta la estimación de la fosforilación mediante el cálculo con la secuencia de la biblioteca nativa y la mutación Ile684Ser y considera sus puntos de fosforilación en el grupo hidroxilo de aminoácidos polares neutros, como la serina y la treonina, o los hidroxilos de grupos aromáticos, como el fenol en la tirosina. Las puntuaciones en 15 quinasas, en las que se resaltan PKA, PKC, PKE, RSK, EGFR o MAPK38, se evalúan para entender las posibilidades de fosforilación a lo largo de las posiciones en la proteína (Artimo *et al.*, 2012; Blom *et al.*, 2004).

#### ***Modelación de las variantes con el método híbrido de mecánica cuántica y mecánica molecular (QM-MM)***

En el análisis funcional de la variante en la enzima TYK2, se utilizó una simulación del modelo tridimensional obtenido para las enzimas silvestre y mutada. En los modelos se aplica el nivel de teoría acorde con la capacidad del *hardware* disponible, el tiempo computacional, y la cantidad de núcleos y de electrones presentes en el sistema poliatómico. En la construcción de la simulación se hace una parametrización del modelo en el archivo de entrada, saturando con hidrógenos las regiones vecinas al sitio de mutación, lo que en este caso se hizo en el análisis cuántico enfocado en la posición 684 considerando las hojas beta desde Val640 hasta Asp645 y desde Gly680 hasta Glu688. Los cambios se monitorean en las estructuras tridimensionales mediante la matriz topológica. Para estos sistemas macromoleculares se utiliza el método semiempírico con la base Austin Model 1 (AM1) del programa Spartan18 de Wavefunction de medición de cambios energéticos, distancias de enlace y cambios en los ángulos (Foresman & Frisch, 1996; Dewar *et al.*, 1993), ya que la base AM1 funciona muy bien en los métodos híbridos de estudio de sistemas



enzimáticos (Cano *et al.*, 2021; Cardona-Pemberthy *et al.*, 2018; Grillo *et al.*, 2020; López-Rivera *et al.*, 2022; Peng *et al.*, 2019; Soto-Ospina *et al.*, 2021a; Soto-Ospina *et al.*, 2021b; Tejada-Moreno *et al.*, 2022), que provienen de análisis cristalográficos y experimentales que favorecen la parametrización.

En la simulación se hace una optimización geométrica de los diversos conformeros energéticos y se obtiene el de menor energía, el cual sirve de base para el enfoque analítico en una modelación superficial de la estructura electrónica utilizando la herramienta “superficie” para generar diversas superficies a manera de mapas de potenciales electrostáticos en rangos de -200kJ/mol a 200kJ/mol, y obtener la distribución electrónica y la posibilidad de fosforilar las vecindades de la región que sufre la mutación en escalas de ocho colores que representan el potencial (Wavefunction, 1991). El ion fosfato considerado como el responsable de la fosforilación en el dominio pseudoquinasa 1 debido al aminoácido Ser (S), se optimizó de manera geométrica con el método del funcional de densidad DFT en un ambiente acuoso con la segunda esfera de solvatación y el método wB97x-D con la base 6-31G\*. Se midieron las superficies equipotenciales, los mapas de potencial electrostático y los orbitales HOMO-LUMO, con el fin de caracterizar el comportamiento del ion considerando las escalas de distribución del potencial.

### *Acoplamiento molecular*

El estudio de la interacción entre el ion fosfato y la pseudoquinasa 1 de la enzima TYK2 *wild type* y la mutada Ile684Ser, se hizo con el programa Autodock Vina que permite el estudio conformacional y el acoplamiento receptor-ligando, y genera la calificación de la interacción y la desviación estándar entre los conformeros. Se usaron los modelos construidos con los predictores de estructura y el ion fosfato se obtuvo de Pubchem en formato .SDF para realizar la simulación.

## Resultados y discusión

### *Modelo tridimensional - caracterización energética y estereoquímica*

El modelo tridimensional se realizó a partir de la secuencia primaria de aminoácidos contemplando el total de 1.187 unidades. Esta secuencia primaria se caracterizó con el alineamiento T-Coffee 2.0 y se obtuvo un valor de 99,92 % de identidad y una desviación estándar RMSD de 2.970, producto de la variante de isoleucina (I) por serina (S) en la posición 684, como se muestra en la **figura suplementaria 1**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1694/3341>.

Con el consenso de las secuencias primarias se construyó el modelo tridimensional utilizando el programa de predicción de estructura Phyre2, el cual se refinó utilizando algunas herramientas de medición de las interacciones no covalentes de los esqueletos carbonados a partir de campos de fuerza intrínsecos en el algoritmo de cada programa y alterando el plegamiento tridimensional para evaluar el efecto con respecto a los no refinados. Cada modelo encontrado en el estudio se caracterizó con herramientas energéticas y estereoquímicas, cuyos valores se encuentran reportados en la **tabla 1**.

Los valores reportados que se obtuvieron de la caracterización de los modelos refinados y sin refinar, se lograron utilizando el QMEAN6 en gráficos de Ramachandran de los ángulos diedrales, de los carbonos alfa y de los enlaces peptídicos; estos evidenciaron que el mejor modelo para la enzima nativa se determinó con el Phyre2 sin refinar, con un valor definido dentro de un rango normalizado, la estimación obtenida en QMEAN6 fue de 0,666, en tanto que los de los ángulos diedrales Phi ( $\phi$ ) y Psi ( $\psi$ ), cuya constitución ubica los residuos en los cuadrantes según su estructura secundaria, los valores generados fueron: (95,4 %) en la región favorable, (3,2 %) en la región permitida y (1,4 %) en la región prohibida, estos valores se ubican en las regiones de mayor importancia para los residuos que constituyen el total de la quinasa.

También se desarrolló el análisis de la variante, en la cual el mejor modelo obtenido se determinó con el Phyre2 sin refinar, con un valor de QMEAN6 de 0,662 y un gráfico de Ramachandran con características de (95,8 %) en la región favorable, (2,8 %) en la región

**Tabla 1.** Estimaciones del modelo hipotético propuesto con métodos de caracterización estructural

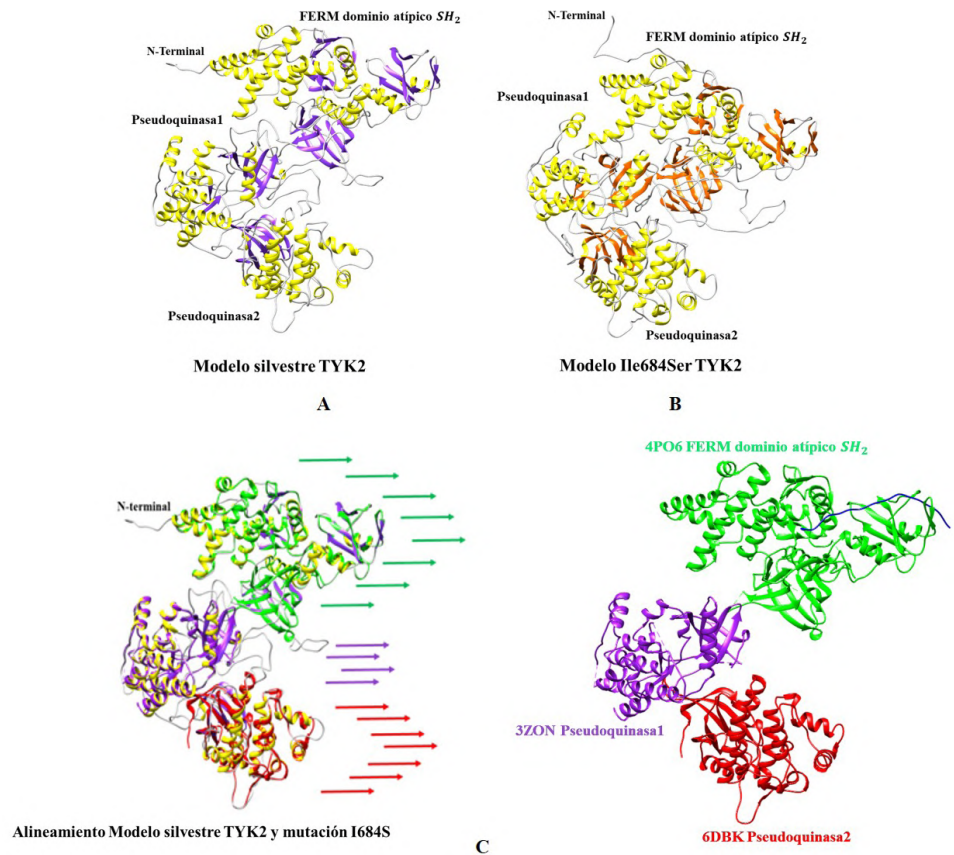
Modelo	Programa	QMEAN6	Gráficos de Ramachandran
TYK2 sin refinar	Phyre2	0,666	Región favorable: 1131 (95,4 %)
			Región permitida: 38 (3,2 %)
			Región prohibida: 16 (1,4 %)
TYK2 refinada	Modrefiner	0,664	Región favorable: 1123 (94,8 %)
			Región permitida: 45 (3,8 %)
			Región prohibida: 17 (1,4 %)
TYK2 refinada	FGMD	0,634	Región favorable: 1046 (88,3 %)
			Región permitida: 112 (9,5 %)
			Región prohibida: 27 (2,3 %)
Ile684Ser-TYK2 sin refinar	Phyre2	0,662	Región favorable: 1135 (95,8 %)
			Región permitida: 33 (2,8 %)
			Región prohibida: 17 (1,4 %)
Ile684Ser-TYK2 refinada	Modrefiner	0,661	Región favorable: 1131 (95,4 %)
			Región permitida: 38 (3,2 %)
			Región prohibida: 16 (1,4 %)
Ile684Ser-TYK2 refinada	FGMD	0,631	Región favorable: 1059 (89,4 %)
			Región permitida: 95 (8,0 %)
			Región prohibida: 31 (2,6 %)

permitida y (1,4 %) en la región prohibida, lo que generó un modelo de características muy parecidas en cuanto a la predicción estructural y la caracterización energética y estereoquímica. El predictor de estructura Phyre2 hace un refinamiento previo y las herramientas de refinación no mejoran los parámetros energéticos y estereoquímicos, por esa razón, se utilizan los modelos construidos por Phyre2 mejor calificados y sin refinamiento mediante los programas Modrefiner o FGMD.

El mejor modelo silvestre (**Figura 1A**) y el mejor de la variante (**Figura 1B**) se alinearon a nivel tridimensional para visualizar solo el modelo silvestre y compararlo con las plantillas cristalizadas (**Figura 1C**).

Luego de su caracterización, los modelos obtenidos a nivel tridimensional se alinearon con las plantillas de las regiones cristalizadas, lo que mostró poca desviación estándar entre ellos y mantuvo la topología espacial, validando así el modelo artificial al unificarlo a partir del enhebrado para contemplar la estructura completa de la enzima TYK2. El mismo tratamiento se aplicó para la variante encontrada en el dominio pseudoquinasa 1, que también tuvo un muy buen alineamiento tridimensional de la estructura, como se muestra en el material suplementario (**Figura suplementaria 2**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1694/3341>).

Cuando se determina una variante en los exones que codifican para la enzima TYK2, se hace una comparación del modelo a nivel tridimensional, esto para detectar cambios en la topología con respecto a la variante y así entender cómo se afecta la funcionalidad de la enzima a través del algoritmo Needleman Wunschman para alineamientos globales entre ambos modelos (**Figura 2A**). Asimismo, se hizo el cálculo de los enlaces de hidrógeno en el programa teniendo en cuenta los parámetros de detección de enlaces de hidrógeno intramolecular e intermolecular a lo largo de la estructura, con una restricción de 2.7 Å en la distancia y 20° en la torsión angular; estos enlaces de hidrógeno se representan en la estructura con líneas rojas dentro del alineamiento de los modelos y del fragmento pseudoquinasa 1 donde se encontró la mutación relacionada Ile684Ser, como se muestra en la **figura 2B**.

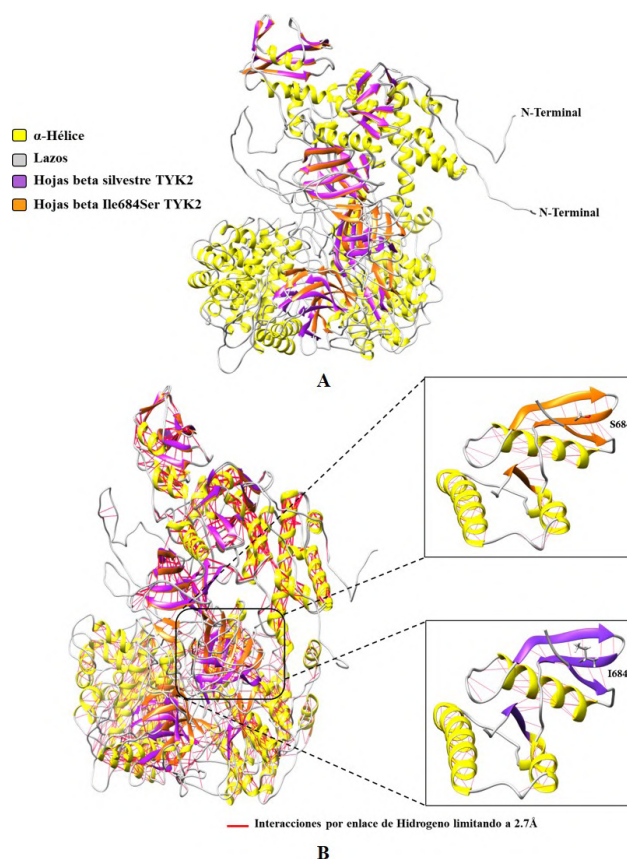


**Figura 1.** Representación estructural de los modelos obtenidos por predicción estructural. A) Modelo hipotético de TYK2 silvestre. B) Modelo hipotético de la variante Ile684Ser en la enzima TYK2. C) Alineamiento tridimensional con plantillas cristalizadas (Inferior izquierda); Plantillas cristalizadas (Inferior derecha)

En el análisis cuantitativo del alineamiento estructural global, se encontró que la RMSD del alineamiento por pares fue de 1.575 Å entre los dos modelos de predicción, el silvestre y el mutado. Al observar la mutación y encontrar las posibles diferencias funcionales, se analizó el resultado del cálculo del enlazamiento de hidrógeno para determinar cómo al centrarse en la región pseudoquinasa 1, donde se localiza la mutación para la posición Ile684Ser, se esperaba que el cambio de un grupo funcional hidrocarbonado alifático por un grupo hidroxilo modificara el perfil de enlazamiento de hidrógeno en las vecindades de la posición 684.

Los resultados permiten observar que la comparación cuantitativa del perfil de enlazamiento dentro de las láminas beta evidenció la aparición de dos enlaces de hidrógeno que no estaban en la enzima silvestre. Dichos cambios se deben a las interacciones entre los aminoácidos N683 y S684, los cuales conciben distancias de enlace entre el donador y los átomos donadores, como el nitrógeno y el oxígeno, de 4.886 Å y 4.580 Å, respectivamente (**Tabla suplementaria 1**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1694/3341>).

Fue posible corroborar la aparición de dos líneas de enlace de hidrógeno que produjeron un cambio topológico en la estructura secundaria del dominio pseudoquinasa 1, lo que podría generar cambios en los diagramas de superficie de distribución de cargas e, incluso, en la estructura electrónica, y permitiría a la subunidad pseudoquinasa 1 quedar más expuesta a una posible fosforilación o interacción con la subunidad FERM y el dominio atípico de  $SH_2$ .



**Figura 2.** Alineamiento tridimensional de los modelos predichos. **A)** Alineamiento estructural global en representación en cintas. **B)** Cálculo de enlaces de hidrógeno (líneas en rojo) para los modelos en representación en cintas: la región pseudoquinasa 1 donde ocurre la mutación para ambos modelos se amplificó en los recuadros.

Con el fin de determinar los posibles cambios en las estructuras topológica y electrónica (**Figura suplementaria 3**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1694/3341>), se hizo luego una optimización geométrica a partir del método híbrido de QM-MM, utilizando una metodología semiempírica con la base Austin Model 1 (AM1) para el cálculo de la estructura optimizada, y un congelamiento a partir de una descripción de mecánica molecular para el resto de la región de la enzima, enfocando el cálculo de superficies y mapas de potencial electrostático de la región seleccionada silvestre y de la mutada Ile684Ser, con el fin de no comprometer recursos computacionales ni niveles de teoría muy altos. Además, con las estructuras optimizadas se hizo el cálculo de superficie para entender cómo ocurre el cambio del mapa de potencial electrostático y las regiones de alta o baja densidad electrónica. Los valores de potencial se muestran en la **figura 3A**.

Después de considerar los cambios en la estructura electrónica, se hizo la representación de los modelos silvestre y mutado de TYK2 en la superficie de densidad y la distribución de cargas para comparar los cambios relacionados con la variante Ile584Ser en lo que respecta a la topología de la enzima y el acceso a los diversos dominios funcionales. En la **figura suplementaria 4A**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1694/3341>, puede observarse que tanto la enzima *wild type* como la enzima mutada presentaron cambios en la tridimensionalidad de sus dominios pseudoquinasa 1.

Ahora, con el fin de entender el posible acoplamiento entre el ión fosfato responsable de la fosforilación y la región en las cercanías de la posición 684, se hizo la simulación de la distribución de su densidad electrónica a partir de un método que contempla la correlación

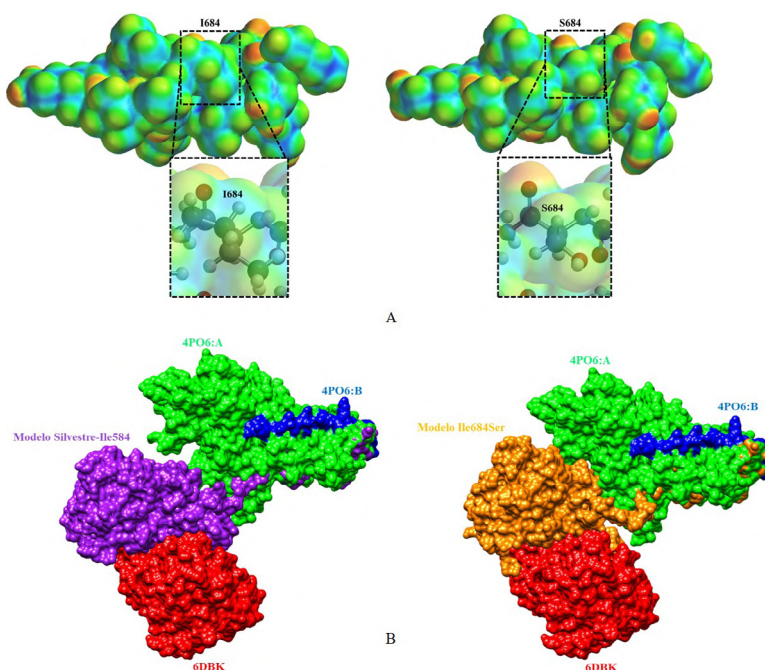


electrónica como teoría de densidad funcional; este método genera información más precisa y sensible que el método semiempírico, pero tiene una limitante para sistemas poliatómicos y la infraestructura computacional, pues los tiempos de simulación son elevados. Se estudió también el ion en el mapa de potencial en forma de superficie sólida y transparente, como se muestra en la **figura suplementaria 4B**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1694/3341>.

Se hizo el acoplamiento del ion fosfato y el fragmento de estructura de la pseudoquinasa 1 y se encontró una mejor interacción entre el ion fosfato  $\text{PO}_3^{4-}$  y el aminoácido serina en la posición 684, lo que podría suponer una interacción entre ion y dipolo con el dipolo del grupo hidroxilo, mientras en la región pseudoquinasa 1 *wild type* se dio una posible interacción con isoleucina por dispersión de London, desfavoreciendo el acoplamiento y la plausible fosforilación, como se observa en la **figura 3B**.

Los resultados obtenidos permitieron constatar la existencia de un efecto en la estructura electrónica (**Figura 3A**), lo que lleva a inferir que las láminas beta anti-paralelas externas quedan expuestas a su superficie. La mutación favorece que la distribución electrónica en el grupo hidroxilo genere mayor exposición para una posible interacción con alguna quinasa, permitiendo su fosforilación o una eventual interacción como la que ocurre con el dominio FERM y el atípico  $\text{SH}_2$ .

Con la simulación se obtuvieron los valores energéticos de la optimización y se observó que la estructura nativa tuvo un valor de  $-2764\text{ kJ/mol}$  y la mutación Ile684Ser en la región adyacente a la posición 684 uno de  $-2982,48\text{ kJ/mol}$ , lo que evidenció que la mutación generó mayor estabilidad, por lo que su valor fue de menor energía que el de la silvestre. En el análisis superficial con el mapa de potencial electrostático, el grupo funcional isoleucina en la posición 684 de la enzima TYK2 silvestre no presentó potencial, lo que se explica por su naturaleza hidrocarbonada, pero cuando la mutación se produjo por la vía del aminoácido serina, esta presentó un momento dipolar neto establecido por la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el carbono al que está enlazado, lo



**Figura3.** Diagramas de superficie para la estructura electrónica de la enzima silvestre y mutada Ile684Ser. **A)** Mapa de potencial electrostático para la vecindad de la región 684 en la pseudoquinasa 1 (izquierda) y para la mutación Ile684Ser (derecha). **B)** Acoplamiento de TYK2 *wild type* con el ion  $\text{PO}_4^{3-}$  (izquierda) y TYK2 Ile684Ser con el ion  $\text{PO}_4^{3-}$  (derecha)

que produjo un aumento de densidad electrónica localizado en el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo. Al cuantificar las propiedades de superficie se logró obtener un valor del volumen de distribución de carga de  $465.65 \text{ \AA}^3$  y un área superficial electrónica de  $94.27 \text{ \AA}^2$ . Al analizar los resultados de la superficie, también se pudo evidenciar un efecto de bloqueo por impedimento estérico dada la cadena hidrocarbonada presente, que en la mutación presenta menos bloqueo y una mayor porción de acceso a la región electrónica disponible para reaccionar como una fosforilación plausible.

Con las herramientas bioinformáticas del programa Netphos 3.1, se calculó la fosforilación para la enzima silvestre y para la mutada. Se encontró que la posición 684 de la silvestre no presentaba ninguna posibilidad de fosforilación, pero al sufrir la mutación en Ser684, la región pseudoquinasa 1 quedó sujeta a una fosforilación según el orden de probabilidad por acción de las quinasas, con un valor normalizado de (0,455) GSK3, (0,447) CaM-II, (0,439) CK-II y (0,431) DNAPK. Teniendo en cuenta los valores que no superaron el umbral de 0,5, fueron cuatro los puntos que se acercaron a superar el umbral. Al evaluar la enzima silvestre en esa posición no hubo una respuesta importante en cuanto a los valores de las quinasas, como se muestra en el recuadro de la **figura suplementaria 5**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1694/3341>.

Esto evidencia una posible hiperactivación de la enzima que puede desencadenar la respuesta patológica debido a la posible fosforilación favorecida por la formación del aducto con el grupo hidroxilo del aminoácido serina (Ser684). En la **figura suplementaria 4**, <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1694/3341> se resumen los cambios estructurales encontrados: la mutación produjo una alteración en las distribuciones de carga y un efecto sobre el dominio FERM y el atípico de  $\text{SH}_2$ , evidenciados en los cambios en el dominio pseudoquinasa 1 y en aquellos ocurridos en la superficie de densidad, que podrían afectar la función enzimática de la TYK2.

En la literatura no se encontraron reportes experimentales que confirmen la fosforilación de esta posición para la enzima TYK2, pero sí se sabe que la inhibición de esta enzima favorece el tratamiento contra la inflamación en la psoriasis, dado que es mediadora de la inflamación en la producción de  $\text{IFN-}\gamma$ , IL-17 e IL-23. Por ello se hace una propuesta de simulación computacional como mecanismo de activación desregulada de la señalización de la enzima TYK2 a partir de una autofosforilación, lo que hasta el momento no se ha hecho a nivel experimental, por lo que este modelo explica su hiperactivación (**Ghoreschi et al.**, 2021; **Zhi Li et al.**, 2013; **Min et al.**, 2015).

## Conclusión

En este estudio estructural y funcional de nivel teórico del modelamiento molecular puede concluirse que con un predictor estructural este permitió unificar los dominios pseudoquinasa y FERM a partir de su ligando utilizando la metodología de enhebrado, así como reconstruir las regiones faltantes en el dominio pseudoquinasa 1 con la metodología *ab initio* para el dominio completo. Este puede ser un modelo preliminar construido computacionalmente para los fragmentos resueltos experimentalmente que podría usarse en un análisis más profundo como el de acoplamiento molecular. Desde el punto de vista de la simulación molecular, se puede relacionar no solo un efecto topológico en el cambio del patrón de enlazamiento por el enlace de hidrógeno para la mutación I684S comparada con la TYK2 silvestre dentro de la estructura secundaria de láminas beta antiparalelas, sino también cambios en la estructura electrónica que favorecen anclajes de quinasas que podrían activar vías de transducción diferentes al metabolismo normal y ofrecer una respuesta distinta al manejo de la psoriasis. Este modelo hipotético es un acercamiento a la explicación funcional en el marco de los estudios poblacionales en los que se asocia la variante Ile684Ser con la respuesta y desarrollo de la enfermedad.

## Información suplementaria

Ver información suplementaria en <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1694/3341>

## Agradecimientos y financiación

AS-O fue financiado por la beca de Colciencias “Francisco José de Caldas” para doctorados nacionales en Colombia (FP44842-124-2017, número 23411). Agradecemos a Novartis su apoyo al proyecto y a su publicación y al profesor Gabriel de Jesús Bedoya (Q.E.P.D), por su gran aporte a la genética humana y médica en el contexto colombiano actual.

## Contribución de los autores

YAM y AS-O trabajaron por igual en la ejecución de los análisis y en la recolección de la información, además construyeron el manuscrito. MV, AVL, PAM, CAN, EU, SJ, EV y GB contribuyeron en la revisión crítica del manuscrito y la orientación de la investigación.

## Conflictos de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

## Referencias

- Artimo, P., Jonnalagedda, M., Arnold, K., Baratin, D., Csardi, G., De Castro, E., Duvaud, S., Flegel, V., Fortier, A., Gasteiger, E., Grosdidier, A., Hernandez, C., Ioannidis, V., Kuznetsov, D., Liechti, R., Moretti, S., Mostaguir, K., Redaschi, N., Rossier, G., ... Stockinger, H.** (2012). ExPASy: SIB bioinformatics resource portal. *Nucleic Acids Research*, *40*(W1), 597-603. <https://doi.org/10.1093/nar/gks400>
- Benkert, P., Tosatto, S. C. E., Schomburg, D.** (2008). QMEAN: A comprehensive scoring function for model quality assessment. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, *71*(1), 261-277. <https://doi.org/10.1002/prot.21715>
- Berman, H. M., Kleywegt, G. J., Nakamura, H., Markley, J. L.** (2012). The protein data bank at 40: Reflecting on the past to prepare for the future. *Structure*, *20*(3), 391-396. <https://doi.org/10.1016/j.str.2012.01.010>
- Blom, N., Sicheritz-Pontén, T., Gupta, R., Gammeltoft, S., Brunak, S.** (2004). Prediction of post-translational glycosylation and phosphorylation of proteins from the amino acid sequence. *Proteomics*, *4*(6), 1633-1649. <https://doi.org/10.1002/pmic.200300771>
- Boehncke, W.-H. & Schön, M. P.** (2015). Psoriasis. *The Lancet*, *386*(9997), 983-994. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(14\)61909-7](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(14)61909-7)
- Cano, L., Soto-Ospina, A., Araque, P., Caro-Gómez, M.A.** (2021). Diffusion Mechanism Modeling of Metformin in Human Organic Cationic Amino Acid Transporter one and Functional Impact of S189L, R206C, and G401S Mutation. *Frontiers in Pharmacology*, *11*, 1-14. <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.587590>
- Cardona-Pemberthy, V., Rendón, M., Beltrán, J. C., Soto-Ospina, A., Muñoz-Gomez, A., Araque-Marín, P., Corredor, M., Bedoya, G., Cardona-Castro, N.** (2018). Genetic variants, structural, and functional changes of Myelin Protein Zero and Mannose-Binding Lectin 2 protein involved in immune response and its allelic transmission in families of patients with leprosy in Colombia. *Infection, Genetics and Evolution*, *61*(March), 215-223. <https://doi.org/10.1016/j.meegid.2018.04.002>
- Carter, M., Jemth, A. S., Hagenkort, A., Page, B. D. G., Gustafsson, R., Griese, J. J., Gad, H., Valerie, N. C. K., Desroses, M., Boström, J., Warpman Berglund, U., Helleday, T., Stenmark, P.** (2015). Crystal structure, biochemical and cellular activities demonstrate separate functions of MTH1 and MTH2. *Nature Communications*, *6*, 4-13. <https://doi.org/10.1038/ncomms8871>
- Chandran, V.** (2013). The Genetics of Psoriasis and Psoriatic Arthritis. *Clinical Reviews in Allergy & Immunology*, *44*(2), 149-156. <https://doi.org/10.1007/s12016-012-8303-5>
- Crystallography and Bioinformatics Group.** (2017). *Rampage: Ramachandran plot*. <http://mordred.bioc.cam.ac.uk/~rapper/rampage.php>
- Dewar, M.J., Zebisch, E.G., Healy, E.F., Stewart, J. P.** (1993). AM1: A Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am. Chem. Soc.*, *49*(June), 3903-3909.
- Elkins, J.M., Wang, J., Krojer, T., Savitsky, P., Chalk, R., Daga, N., Salah, E., Berridge, G., Picaud, S., von Delft, F., Bountra, C., Edwards, A., Knapp, S.** (2013). *Human TYK2 pseudokinase domain bound to a kinase inhibitor*. Protein Data Bank Europe. <https://doi.org/10.2210/pdb3ZON/pdb>

- Ellinghaus, D., Jostins, L., Spain, S. L., Cortes, A., Bethune, J., Han, B., Park, Y. R., Raychaudhuri, S., Pouget, J. G., Hübenthal, M., Folseraas, T., Wang, Y., Esko, T., Metspalu, A., Westra, H.-J., Franke, L., Pers, T. H., Weersma, R. K., Collij, V., ... Franke, A. (2016). Analysis of five chronic inflammatory diseases identifies 27 new associations and highlights disease-specific patterns at shared loci. *Nature Genetics*, 48(5), 510. <https://doi.org/10.1038/NG.3528>
- Enerbäck, C., Sandin, C., Lambert, S., Zawistowski, M., Stuart, P. E., Verma, D., Tsoi, L. C., Nair, R. P., Johnston, A., Elder, J.T. (2018). The psoriasis-protective TYK2 1684S variant impairs IL-12 stimulated pSTAT4 response in skin-homing CD4+ and CD8+ memory T-cells. *Scientific Reports*, 8(1), 7043. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25282-2>
- Farber, E.M. & Nall, L. (1994). Psoriasis in the tropics. Epidemiologic, genetic, clinical, and therapeutic aspects. *Dermatologic Clinics*, 12(4), 805-816.
- Fensome, A., Ambler, C. M., Arnold, E., Banker, M. E., Brown, M. F., Chrencik, J., Clark, J. D., Dowty, M. E., Efremov, I. V., Flick, A., Gerstenberger, B. S., Gopalsamy, A., Hayward, M. M., Hegen, M., Hollingshead, B. D., Jussif, J., Knafels, J. D., Limburg, D. C., Lin, D., ... Zhang, L. (2018). Dual Inhibition of TYK2 and JAK1 for the Treatment of Autoimmune Diseases: Discovery of ((S)-2,2-Difluorocyclopropyl)((1 R,5 S)-3-(2-((1-methyl-1 H-pyrazol-4-yl)amino)pyrimidin-4-yl)-3,8-diazabicyclo[3.2.1]octan-8-yl) methanone (PF-06700841). *Journal of Medicinal Chemistry*, 61(19), 8597-8612. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.8b00917>
- Foresman, J. & Frisch, E. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian Inc. (ed.); Second edition. Gaussian Inc.
- Freeman, A. K., Linowski, G. J., Brady, C., Lind, L., VanVeldhuisen, P., Singer, G., Lebwahl, M. (2003). Tacrolimus ointment for the treatment of psoriasis on the face and intertriginous areas. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 48(4), 564-568. <https://doi.org/10.1067/mjd.2003.169>
- Ghoreschi, K., Augustin, M., Baraliakos, X., Krönke, G., Schneider, M., Schreiber, S., Schulze-Koops, H., ZeiBbig, S., Thaçi, D. (2021). TYK2 inhibition and its potential in the treatment of chronic inflammatory immune diseases. *JDDG - Journal of the German Society of Dermatology*. <https://doi.org/10.1111/ddg.14585>
- Griffiths, C.E.M. (2003). The immunological basis of psoriasis. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology : JEADV*, 17 Suppl 2, 1-5.
- Grillo, I.B., Urquiza-Carvalho, G.A., Bacheга, J.F.R., Rocha, G.B. (2020). Elucidating Enzymatic Catalysis Using Fast Quantum Chemical Descriptors. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 60(2), 578-591. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00860>
- Grjibovski, A., Olsen, A., Magnus, P., Harris, J. (2007). Psoriasis in Norwegian twins: contribution of genetic and environmental effects. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 21(10), 1337-1343. <https://doi.org/10.1111/j.1468-3083.2007.02268.x>
- Gudjonsson, J.E. & Elder, J.T. (2007). Psoriasis: epidemiology. *Clinics in Dermatology*, 25(6), 535-546. <https://doi.org/10.1016/J.CLINDERMATOL.2007.08.007>
- Guex, N. & Peitsch, M.C. (1997). SWISS-MODEL and the Swiss-PdbViewer: An environment for comparative protein modeling. *Electrophoresis*, 18(15), 2714-2723. <https://doi.org/10.1002/elps.1150181505>
- Kelley, L.A., Mezulis, S., Yates, C., Wass, M., Sternberg, M. (2015). The Phyre2 web portal for protein modelling, prediction, and analysis. *Nature Protocols*, 10(6), 845-858. <https://doi.org/10.1038/nprot.2015-053>
- Kelley, L.A. & Sternberg, M.J.E. (2009). Protein structure prediction on the Web: a case study using the Phyre server. *Nature Protocols*, 4(3), 363-371. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1038/nprot.2009.2>
- Kisiel, B., Kisiel, K., Szymański, K., Mackiewicz, W., Bialo-Wó Jcicka, E., Uczniak, S., Fogtman, A., Iwanicka-Nowicka, R., Koblowska, M., Kossowska, H., Placha, G., Sykulski, M., Bachta, A., Tlustochowicz, W., Ploski, R., Kaszuba, A. (2017). The association between 38 previously reported polymorphisms and psoriasis in a Polish population: High predicative accuracy of a genetic risk score combining 16 loci. *PLoS ONE* 12(6): e0179348. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179348>
- Kurd, S.K. & Gelfand, J.M. (2009). The prevalence of previously diagnosed and undiagnosed psoriasis in US adults: Results from NHANES 2003-2004. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 60(2), 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2008.09.022>
- Langley, R.G. & Ellis, C.N. (2004). Evaluating psoriasis with psoriasis area and severity index, psoriasis global assessment, and lattice system physician's global assessment. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 51(4), 563-569.



- Lee, Y.-A., Rüschemdorf, F., Windemuth, C., Schmitt-Egenolf, M., Stadelmann, A., Nürnberg, G., Ständer, M., Wienker, T.F., Reis, A., Traupe, H. (2000). Genomewide Scan in German Families Reveals Evidence for a Novel Psoriasis-Susceptibility Locus on Chromosome 19p13. *The American Journal of Human Genetics*, 67(4), 1020-1024. <https://doi.org/10.1086/303075>
- Li, Z., Gakovic, M., Ragimbeau, J., Eloranta, M.-L., Ronnblom, L., Michel, F., Pellegrini, S. (2013). Two Rare Disease-Associated Tyk2 Variants Are Catalytically Impaired but Signaling Competent. *The Journal of Immunology*, 190(5), 2335-2344. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1203118>
- Li, Zhi, Gakovic, M., Ragimbeau, J., Eloranta, M.-L., Rönblom, L., Michel, F., Pellegrini, S. (2013). Two Rare Disease-Associated Tyk2 Variants Are Catalytically Impaired but Signaling Competent. *The Journal of Immunology*, 190(5), 2335-2344. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.1203118>
- Lønneberg, A. S., Skov, L., Skytthe, A., Kyvik, K.O., Pedersen, O.B., Thomsen, S.F. (2013). Heritability of psoriasis in a large twin sample. *British Journal of Dermatology*, 169(2), 412-416. <https://doi.org/10.1111/bjd.12375>
- Lønneberg, A., Skov, L., Duffy, D., Skytthe, A., Kyvik, K., Pedersen, O., Thomsen, S. (2016). Genetic Factors Explain Variation in the Age at Onset of Psoriasis: A Population-based Twin Study. *Acta Dermato Venereologica*, 96(1), 35–38. <https://doi.org/10.2340/00015555-2171>
- López-Rivera, J.J., Rodríguez-Salazar, L., Soto-Ospina, A., Estrada-Serrato, C., Serrano, D., Chaparro-Solano, H.M., Londoño, O., Rueda, P.A., Ardila, G., Villegas-Lanau, A., Godoy-Corredor, M., Cuartas, M., Vélez, J. I., Vidal, O.M., Isaza-Ruget, M.A., Arcos-Burgos, M. (2022). Structural Protein Effects Underpinning Cognitive Developmental Delay of the PURA p.Phe233del Mutation Modelled by Artificial Intelligence and the Hybrid Quantum Mechanics–Molecular Mechanics Framework. *Brain Sciences*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/brainsci12070871>
- Luger, T.A. & Loser, K. (2018). Novel insights into the pathogenesis of psoriasis. *Clinical Immunology*, 186, 43-45. <https://doi.org/10.1016/j.clim.2017.07.014>
- Mahil, S.K., Capon, F., Barker, J.N. (2015). Genetics of Psoriasis. *Dermatologic Clinics*, 33(1), 1-11. <https://doi.org/10.1016/J.DET.2014.09.001>
- Maniatis, S.E.F.T. (1989). Genetics of Psoriasis and Pharmacogenetics of Biological Drugs. In *Autoimmune Diseases* (2nd ed., Vol. 2013). <https://doi.org/10.1155/2013/613086>
- Min, X., Ungureanu, D., Maxwell, S., Hammarén, H., Thibault, S., Hillert, E. K., Ayres, M., Greenfield, B., Eksterowicz, J., Gabel, C., Walker, N., Silvennoinen, O., Wang, Z. (2015). Structural and functional characterization of the JH2 pseudokinase domain of JAK family tyrosine kinase 2 (TYK2). *Journal of Biological Chemistry*, 290(45), 27261-27270. <https://doi.org/10.1074/jbc.M115.672048>
- Nititham, J., Gupta, R., Zeng, X., Hartogensis, W., Nixon, D. F., Deeks, S.G., Hecht, F.M., Liao, W. (2017). Psoriasis risk SNPs and their association with HIV-1 control. *Human Immunology*, 78(2), 179. <https://doi.org/10.1016/J.HUMIMM.2016.10.018>
- Peng, C., Wang, J., Yu, Y., Wang, G., Chen, Z., Xu, Z., Cai, T., Shao, Q., Shi, J., Zhu, W. (2019). Improving the accuracy of predicting protein-ligand binding-free energy with semiempirical quantum chemistry charge. *Future Medicinal Chemistry*, 11(4), 303-321. <https://doi.org/10.4155/fmc-2018-0207>
- Pettersen, E.F., Goddard, T.D., Huang, C.C., Couch, G.S., Greenblatt, D.M., Meng, E.C., Ferrin, T.E. (2004). UCSF Chimera - A visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 25(13), 1605-1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
- Prieto-Pérez, R., Solano-López, G., Cabaleiro, T., Román, M., Ochoa, D., Talegón, M., Baniandrés, O., López-Estebanz, J. L., Cueva, P. de la, Daudén, E., Abad-Santos, F. (2015). Polymorphisms Associated with Age at Onset in Patients with Moderate-to-Severe Plaque Psoriasis. *Journal of Immunology Research*, 2015, Article ID 101879, 8 pages. <https://doi.org/10.1155/2015/101879>
- Rahman, P. & Elder, J.T. (2005). Genetic epidemiology of psoriasis and psoriatic arthritis. *Annals of the rheumatic diseases*, 64(suppl 2), ii37-ii39.
- Soto-Ospina, A., Araque Marín, P., Bedoya, G. D. J., Villegas Lanau, A. (2021a). Structural Predictive Model of Presenilin-2 Protein and Analysis of Structural Effects of Familial Alzheimer's Disease Mutations. *Biochemistry Research International*, 2021, Article ID 9542038, 20 pages. <https://doi.org/10.1155/2021/9542038>


- Soto-Ospina, A., Araque Marín, P., Bedoya, G., Sepulveda-Falla, D., Villegas Lanau, A.** (2021b). Protein Predictive Modeling and Simulation of Mutations of Presenilin-1 Familial Alzheimer's Disease on the Orthosteric Site. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 8(June), 1-15. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2021.649990>
- Strange, A., Capon, F., Spencer, C.C.A., Knight, J., Weale, M. E., Allen, M. H., Barton, A., Band, G., Bellenguez, C., Bergboer, J. G. M., Blackwell, J. M., Bramon, E., Bumpstead, S. J., Casas, J. P., Cork, M. J., Corvin, A., Deloukas, P., Diltney, A., Duncanson, A., ... Trembath, R.C.** (2010). A genome-wide association study identifies new psoriasis susceptibility loci and an interaction between HLA-C and ERAP1. *Nature Genetics*, 42(11), 985-990. <https://doi.org/10.1038/ng.694>
- Tejada-Moreno, J.A., Villegas-Lanau, A., Madrigal-Zapata, L., Baena-Pineda, A. Y., Vélez-Hernández, J., Campo-Nieto, O., Soto-Ospina, A., Araque-Marín, P., Rishishwar, L., Norris, E. T., Chande, A. T., Jordan, I. K., Berrío, G.B.** (2022). Mutations in SORL1 and MTHFDL1 possibly contribute to the development of Alzheimer's disease in a multigenerational Colombian Family. *PLoS ONE*, 17(7 July), 1-28. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0269955>
- Wallweber, H.J.A., Tam, C., Franke, Y., Starovasnik, M.A., Lupardus, P. J.** (2014). Structural basis of recognition of interferon- $\alpha$  receptor by tyrosine kinase 2. *Nature Structural and Molecular Biology*, 21(5), 443-448. <https://doi.org/10.1038/nsmb.2807>
- Wavefunction.** (1991). *Spartan 20'*. Wavefunction. [https://www.wavefun.com/corporate/more\\_spartan.html](https://www.wavefun.com/corporate/more_spartan.html)
- Xu, D. & Zhang, Y.** (2011). Improving the physical realism and structural accuracy of protein models by a two-step atomic-level energy minimization. *Biophysical Journal*, 101(10), 2525-2534. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2011.10.024>
- Zhang, J., Liang, Y., Zhang, Y.** (2011). Atomic-level protein structure refinement using fragment-guided molecular dynamics conformation sampling. *Structure*, 19(12), 1784-1795. <https://doi.org/10.1016/j.str.2011.09.022>
- Zhao, Y., Soh, T. S., Zheng, J., Chan, K. W. K., Phoo, W. W., Lee, C. C., Tay, M. Y. F., Swaminathan, K., Cornvik, T. C., Lim, S. P., Shi, P. Y., Lescar, J., Vasudevan, S. G., Luo, D.** (2015). A Crystal Structure of the Dengue Virus NS5 Protein Reveals a Novel Interdomain Interface Essential for Protein Flexibility and Virus Replication. *PLoS Pathogens*, 11(3), 1-27. <https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1004682>

## Ciencias del Comportamiento

### Artículo de revisión

# La evolución, la percepción y los mecanismos cerebrales implicados en el atractivo facial: un análisis desde la Psicología Evolucionista

## Evolution, perception, and brain mechanisms involved in facial attractiveness: An analysis from an evolutionary psychology perspective

 Danilo Zambrano

Departamento de Psicología, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

### Resumen

Tradicionalmente, las teorías sociales han explicado el atractivo facial como una característica cultural aprendida a través de los procesos de socialización. Sin embargo, la Psicología Evolucionista ha propuesto que hay rasgos del atractivo físico que son universales y que han sido influenciados por la selección natural y sexual, ya que indican la calidad reproductiva y de salud de quien los posee. La investigación en torno a las características faciales y sus implicaciones sociales es amplia. Este texto tiene como objetivo resumir tales esfuerzos desde una perspectiva evolucionista y explorar sus implicaciones sociales. Además, se brinda una síntesis de la evolución facial, se examinan los mecanismos cerebrales implicados en la percepción del atractivo facial y se discuten las teorías de la Psicología Evolucionista sobre los rasgos que hacen a una persona atractiva y por qué. Por último, el texto concluye con una serie de predicciones sobre futuros estudios del atractivo facial y comparte una serie de bases de rostros que pueden ser utilizadas para la investigación y el desarrollo de tesis tanto de pregrado como de posgrado.

**Palabras clave:** Atractivo físico; Atractivo facial; Psicología evolucionista; Simetría facial; Dimorfismo sexual; Cara promedio.

### Abstract

Traditionally, social theories have explained facial attractiveness as a characteristic culturally learned through socialization processes. However, Evolutionary Psychology has proposed that there are universal traits of physical attractiveness influenced by natural and sexual selection, as they indicate the reproductive and health quality of those who possess them. A vast number of studies have analysed facial traits and their social implications. This paper aims to summarize these efforts from an evolutionary perspective and explore their social implications. Furthermore, a synthesis of facial evolution is provided, the brain mechanisms involved in facial attractiveness perception are examined, and some explanations of evolutionary psychology on the traits that make someone attractive and why are discussed. Finally, this review concludes with a series of predictions about the study of facial attractiveness and shares a series of face databases that can be used for research and for the development of both undergraduate and graduate theses.

**Keywords:** Physical attractiveness; Facial attractiveness; Evolutionary psychology; Facial symmetry; Sexual dimorphism; Facial averageness.

### Introducción

Aunque se nos enseña a no juzgar a las personas por su apariencia, formarse primeras impresiones basadas en las características faciales es una tendencia humana universal. Estas características nos permiten inferir los rasgos psicológicos, la salud y la calidad genética de los demás, así como sus emociones (Zebrowitz, 2017), además de ser un proceso automático y sin esfuerzo consciente.

**Citación:** Zambrano D. La evolución, la percepción y los mecanismos cerebrales implicados en el atractivo facial: un análisis desde la Psicología Evolucionista. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):22-36, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/racefyn.1866>

**Editor:** Rubén Ardila

**Correspondencia:**

Danilo Zambrano;  
[danilo.zambrano@estudiante.uam.es](mailto:danilo.zambrano@estudiante.uam.es)

**Recibido:** 13 de febrero de 2023

**Aceptado:** 24 de febrero de 2023

**Publicado en línea:** 9 de marzo de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

En los últimos años, el interés en el reconocimiento y procesamiento de rostros ha llevado a una serie de investigaciones que han revelado la existencia de regiones corticales especializadas en la percepción de los rostros en seres humanos y en especies genéticamente similares, como los primates y los monos. Estas áreas cerebrales se han desarrollado debido a la importancia que tienen los rostros para proporcionar información sobre las expresiones emocionales, la dirección de la mirada, la identidad y las señales visuales del habla (McKone & Robbins, 2012).

El estudio de la percepción de los rostros es de gran importancia en varios campos, incluyendo la percepción, la cognición y los aspectos neurocognitivos y del desarrollo humano, dada su relevancia social y evolucionista para la supervivencia (Johnson, 2012). Ello ha permitido una mayor comprensión de cómo funcionan nuestros cerebros al percibir y procesar la información facial.

En este sentido, esta revisión tiene como objetivo presentar una síntesis de los estudios sobre los rostros humanos desde una perspectiva evolucionista y sobre sus implicaciones sociales. Se discutirán las teorías y las investigaciones sobre la evolución facial, incluidos los mecanismos cerebrales implicados en la percepción y valoración del atractivo. Además, se examinarán las explicaciones de la Psicología Evolucionista sobre los rasgos que influyen en la percepción del atractivo y sus implicaciones en la evolución. Por último, se ofrecen conclusiones y recomendaciones en torno al estudio futuro del atractivo desde una perspectiva natural y se proporciona un listado con bases de rostros que son útiles para la investigación.

## La evolución del rostro humano: componentes, función y rol social

El rostro del *Homo sapiens-sapiens* es distinto al de otros homínidos primitivos como el *Homo neandertalensis* y el *Homo arcaico* debido a su tamaño óseo. Se caracteriza por tener una forma ligeramente más plana, arcos superciliares más pequeños, un hueso frontal prominente y un mentón pronunciado (Lieberman, 2011). Estos cambios en la estructura craneal son explicados por mutaciones genéticas específicas dadas por selección natural. Sin embargo, se ha sugerido que la selección sexual también ha tenido un papel en estos cambios (Cellerino, 2002).

La formación craneal y facial en los vertebrados, incluidos los humanos, es controlada principalmente por las células de la cresta neural, que brindan las instrucciones necesarias para la formación de tejidos y el patrón que esta asume. Además, los genes *Hox* (*HoxA*, *HoxB*, *HoxC* y *HoxD*) también están involucrados, pues su grado de expresión determina la formación ósea y celular en la cresta neural, así como la de los huesos, los cartílagos faciales y los maxilares, los cuales están relacionados con los cambios en la alimentación de las especies (Parada, 2009).

Asimismo, durante el desarrollo ontogenético de los homínidos, las hormonas también desempeñan un papel crucial en el desarrollo craneofacial, ya que contribuyen a la formación de estructuras diferenciadas entre los sexos. Por ejemplo, los niveles elevados de testosterona en los hombres influyen en la estructura craneal y en el aumento de las dimensiones faciales (Anand & Harish, 2015). Los hombres también tienen una frente más prominente (Saman *et al.*, 2007) y los ojos ligeramente más grandes que las mujeres (Morris, 2009).

Por otro lado, más allá de las características funcionales a nivel biológico, los rostros humanos también cumplen con funciones sociales. Esta idea no es nueva, ya había sido expuesta por Darwin en 1872 en su libro *The Expression of the Emotions in Man and Animals*, pero ha ganado mucho interés entre los investigadores en las últimas décadas.

En cuanto al rol en la percepción del rostro, las cejas, por ejemplo, además de proteger los ojos del sol y el sudor (Kościński, 2007), también tienen un papel importante en la percepción y reconocimiento de rostros, ya que proveen información no verbal sobre las emociones, contribuyen a la geometría del rostro y pueden ser una señal confiable y estable de la identidad sexual del poseedor.



Por ejemplo, en una serie de experimentos realizados por **Bruce et al.** (1993), se manipuló el tamaño y el grosor de las cejas y se encontró que estas, junto con los ojos, son importantes en la discriminación de las caras de los sexos (**Brown & Perrett**, 1993). Sin embargo, es interesante notar que la posición del rostro y la dirección de la mirada, distinta a la vista frontal, dificulta la atribución del sexo por parte del observador (**Campbell et al.**, 1999).

Además, las cejas juegan un papel importante en la expresión de emociones como la ira, la sorpresa y la tristeza, que las personas reconocen incluso en dibujos esquemáticos de rostros (**Tipples et al.**, 2002). Según **Cellerino et al.** (2004), las mujeres son más hábiles que los hombres en la identificación del género a partir de fotografías de rostros. A pesar de esto, la función de las cejas en las interacciones sociales y de las diferencias entre los sexos en el reconocimiento de rostros ha recibido poca atención en los diferentes estudios (**Sadr et al.**, 2003).

Por otro lado, los ojos humanos tienen características únicas que los distinguen de otros animales como los chimpancés. A diferencia de estos, la esclerótica en los ojos humanos (membrana externa del globo ocular) es blanca, lo que permite a la especie conocer que capta la atención de otras personas a través de la dirección de la mirada y saber su estado emocional en situaciones sociales (**Kobayashi & Kohshima**, 2001; **Morris**, 2009). Entre las emociones que los ojos y las cejas expresan, se encuentran el miedo, la sorpresa y la felicidad (**Ekman**, 2003).

Asimismo, la mirada es una señal importante en la vida social del ser humano, pues el contacto visual es considerado un enlace comunicativo poderoso (**Kampe et al.**, 2003) que proporciona información del objetivo con la dirección de la mirada hacia elementos relevantes en el ambiente, los cuales pueden aportar ventajas adaptativas, por ejemplo, informar sobre una amenaza que se acerca (**Frischen et al.**, 2007). Incluso, se ha descubierto que los niños a los 10 meses de edad ya son capaces de detectar la intencionalidad de la dirección de una mirada, lo que indica un desarrollo temprano de una teoría de la mente de los otros (**Beier & Spelke**, 2012).

En relación con la nariz, su estructura y desarrollo se inician entre la cuarta y la decimosexta semana de gestación gracias a la participación de tres elementos embriológicos: el ectodermo, la cresta neural y el mesodermo (**Neskey et al.**, 2009). Se ha descubierto que las deformidades en las narices de los recién nacidos son bastante comunes y pueden alcanzar hasta un 20 % de los nacimientos (**Harugop et al.**, 2012). Algunas de las causas de estas deformidades incluyen la posición fetal durante el embarazo normal o traumático, y en los partos naturales en los que se utiliza el fórceps. Se cree que estas deformidades son temporales y por lo menos en la mitad de los casos desaparecen por completo durante la niñez (**Kent et al.**, 1988).

En su estudio, **Roxbury et al.** (2012) exploraron el impacto de las desviaciones de la nariz en la percepción de la simetría y el atractivo facial presentando a los participantes fotografías de pacientes antes y después de una rinoplastia de corrección de la desviación de la nariz, así como de pacientes sin desviaciones de la nariz. Los participantes calificaron la simetría y el atractivo de las personas en cada fotografía mediante escalas de diez puntos. Los resultados revelaron que, en promedio, los participantes otorgaron calificaciones más bajas a aquellos rostros con desviaciones en la nariz que a los pacientes sometidos a rinoplastia y a los del grupo de control sin desviaciones en la nariz.

En cuanto a la boca, los seres humanos tienen los labios carnosos y prominentes, y son más grandes y rojos en las mujeres que en los hombres (**Samal et al.**, 2007). En el caso de los simios, durante el desarrollo fetal estos cuentan con labios carnosos y hacia afuera, como los seres humanos, pero se contraen antes de nacer, una vez culminan su desarrollo, en tanto que en los humanos se mantienen de esta forma después del nacimiento (**Morris**, 2009). La boca, además de sus funciones de comer, masticar, hablar, succionar, besar, entre otras, también transmite información sobre las emociones de las personas en combinación con otros rasgos faciales (**Ekman**, 2003), y puede servir como una señal sexual en los seres humanos.

Específicamente, se ha sugerido que en las mujeres los labios rojos resultan más atractivos por su asociación con la vasodilatación en la excitación sexual (**Stephen & McKeegan**, 2010). En un estudio controlado realizado por **Guéguen** (2012) en un bar durante doce días, se encontró que las mujeres que usaron labial rojo tuvieron mayor número de contactos o acercamientos por parte de los hombres y que el tiempo transcurrido desde su llegada al bar hasta el primer acercamiento de los hombres fue menor en comparación con las mujeres que usaron labial café, rosado, o no lo usaron.

Así pues, brevemente se ha evidenciado que el rostro y cada uno de sus componentes hacen al ser humano único en la interacción social en que está inmerso. En el siguiente apartado se explicará cómo los seres humanos procesamos la información que suministran los rostros y cómo estos tienen un papel determinante en el atractivo físico acorde con las diferencias sexuales.

### Percepción del rostro: mecanismos cerebrales implicados

La percepción de los rostros es fundamental para las relaciones sociales y la evolución ha brindado los recursos necesarios para que los rostros humanos transmitan información clara sobre la identidad de los individuos (**Sheeran & Nachman**, 2014). Además, se sugiere que, a lo largo de la historia natural, los seres humanos han desarrollado una predisposición innata a prestar atención a los rostros desde su nacimiento, anteponiéndolos a otros estímulos, y que a través de la experiencia visual aprenden todo sobre los rostros en la interacción social (**Pascalis & Kelly**, 2009), como se ha demostrado en numerosos estudios que han analizado cómo los bebés muestran mayor interés por las caras humanas (**Johnson**, 2005).

A partir de los resultados obtenidos con participantes de diferentes edades, **Johnson & Morton** (1991) propusieron una teoría sobre el desarrollo de la percepción de los rostros en los seres humanos. Es importante señalar que esta se basa principalmente en la teoría de la memoria, conocida como la impronta filial del pollo doméstico, propuesta por **Horn** (1985). Este trabajo demostró que los polluelos tienen una preferencia innata por el cuello y la cabeza de la gallina, por encima de otros estímulos.

**Horn** (1985) argumentó que, a diferencia de otras aves, los polluelos muestran una tendencia natural a acercarse a objetos que tienen la forma de una gallina y que el tectum óptico, que es homólogo al colículo superior en los mamíferos, probablemente está involucrado en dicha predisposición. Además, el autor afirmó que la parte intermedia y medial del mesopallium recibe la información ambiental que capta la atención del polluelo y que estos dos sistemas cerebrales (el tectum óptico y la parte intermedia y medial del mesopallium) colaboran para que los polluelos reconozcan y se “impronten” con sus madres gallinas.

Ahora, según la teoría de **Johnson & Morton** (1991), existen dos mecanismos cerebrales implicados en el reconocimiento de los rostros humanos: el Conspec (detección de rostros) y el Conlern (reconocimiento y procesamiento del rostro). El primero predispone a los niños para que prefieran las formas similares a un rostro humano (no tienen que ser perfectos) y, el segundo hace referencia a que se presta atención no solo al rostro sino a los componentes o rasgos que lo diferencian de otros rostros.

Específicamente, el Conspec se configura en el colículo superior y la vía retino-colicular y el Conlern en la corteza visual y la vía retino-cortical, lo que, según una revisión de estudios conducida por **Johnson et al.** (2015), ha recibido un respaldo empírico fuerte. Además, el giro fusiforme también se encuentra involucrado en el procesamiento de caras humanas (**Aylward et al.**, 2005).

Sin embargo, a pesar de que los seres humanos contamos con áreas cerebrales especializadas para el reconocimiento y procesamiento de rostros de nuestra misma especie, diversos estudios han encontrado que dicha operación es diferente en hombres y mujeres, especialmente cuando se observan rostros considerados atractivos.

Por ejemplo, el estudio de **Aharon et al.** (2001) descubrió que el proceso de apreciación de un rostro atractivo activa en el cerebro el mismo circuito de recompensa que se activa cuando se consume chocolate, cocaína o un filete de carne: el núcleo accumbens y la corteza orbitofrontal. Estas áreas también se activan en hombres y mujeres homosexuales cuando observan rostros atractivos del mismo sexo (**Ishai**, 2007).

Asimismo, se han establecido claras diferencias por sexo en la percepción de rostros del sexo opuesto. Los hombres heterosexuales, a diferencia de las mujeres, muestran una activación emocional en la amígdala izquierda y en las regiones temporales anteriores cuando ven rostros femeninos con una expresión neutral. Es decir, el cerebro masculino procesa los rostros con una activación “emocional” (¡Qué guapa esta mujer!). Este procesamiento emocional en el cerebro masculino podría deberse a diferencias en los estilos cognitivos y de atención entre los sexos, pero aún no se ha establecido con certeza la razón (**Fischer et al.**, 2004).

Desde una perspectiva evolucionista, se podría plantear que, aunque tanto los hombres como las mujeres consideran que características como el atractivo físico, el estatus social, la generosidad, entre otros, son importantes, cuando se trata de relaciones a largo plazo, la importancia que se les atribuye a estas características puede variar entre los sexos. Por ejemplo, los hombres tienden a valorar más el atractivo físico que otros rasgos, mientras que las mujeres suelen priorizar el estatus social y los recursos económicos sobre el atractivo físico en una pareja potencial (**Sugiyama**, 2016).

La pregunta que se ha planteado filósofos y científicos de qué hace atractiva a una persona ha obtenido un sinnúmero de explicaciones. Algunas de ellas sugieren que la belleza es un constructo social y que varía según las culturas, en tanto que otras se enfocan en determinar los rasgos y las características que resultan atractivas para los sexos de manera universal. Este texto se concentra en las formulaciones universales que desde la Psicología Evolucionista explican cuándo y por qué un rostro es percibido como atractivo.

## El atractivo facial desde la Psicología Evolucionista

¡No juzgues a las personas por su apariencia!, nos dicen una y otra vez. Pero, al parecer, es algo que no podemos evitar, está estrechamente vinculado a la naturaleza humana, pues la evidencia muestra que somos más proclives a favorecer a las personas atractivas. Por ejemplo, los economistas han documentado un fenómeno denominado “belleza *premium*” por el cual las personas más atractivas suelen tener mayores oportunidades y ventajas en comparación con quienes no lo son tanto. Por ejemplo, pueden obtener mejores salarios (**Judge et al.**, 2009) y más probabilidades de éxito en la búsqueda de empleo, incluso si sus hojas de vida son mediocres (**Watkins & Johnston**, 2000). También se ha demostrado que tienden a reportar niveles más elevados de felicidad (**Hamermesh & Abrevaya**, 2013).

Los psicólogos sociales han encontrado el estereotipo de “lo que es bello es bueno”, que sugiere que las personas atractivas son percibidas de manera más positiva, atribuyéndoles rasgos socialmente más deseables: una vida más cómoda, una mayor capacidad para conseguir pareja y mejores posiciones económicas (**Dion et al.**, 1972; **Eagly et al.**, 1991).

Por otro lado, la Psicología Evolucionista ha establecido un marco teórico para explicar por qué y cuándo una persona es considerada atractiva. Desde esta particular forma de entender la psicología humana, se formula que, a través de la selección natural y sexual, los seres humanos desarrollaron rasgos físicos (fenotipos) que denotan calidad genética para competir efectivamente a la hora de conseguir una pareja con miras al éxito reproductivo.

En el contexto de la selección sexual, así como el ser humano desarrolló preferencias evolucionadas o adaptadas por los alimentos dulces o ricos en grasas para garantizar la supervivencia, también se decantó por ciertos rasgos físicos que reflejaran la salud y calidad genética de sus posibles parejas. Estas preferencias pueden verse afectadas (aumentadas o disminuidas) por la duración de corto o largo plazo de la relación buscada (**Buss**, 2016).

Además, se ha descubierto que las personas consideradas más atractivas son heterocigotas en el complejo mayor de histocompatibilidad (CMH) (**Roberts et al.**, 2005). El CMH es una región situada en el cromosoma 6 que juega un papel importante en el sistema inmunológico y la histocompatibilidad de los trasplantes. Un individuo heterocigoto es más resistente a las enfermedades y los parásitos que un homocigoto y, por lo tanto, resulta más atractivo (**Havlicek & Roberts**, 2009). Esto apoya la “hipótesis de los buenos genes”, una hipótesis central en la Psicología Evolucionista que sugiere que para una hembra es

importante reproducirse con machos que presenten señales de buena salud (resistencia a enfermedades y parásitos) para poder trasmitírselas a su descendencia (**Gangestad, 2000; Balenger & Zuk, 2014**).

En términos generales, aquellos individuos que no sean capaces de distinguir los rasgos o las señales que indican un alto valor en una pareja potencial tendrán menos hijos, o no los tendrán, y si los tienen, serán menos saludables que aquellos de quienes sí pueden identificar tales características (**Möller, 1997**).

En cuanto al atractivo facial, la Psicología Evolucionista ha establecido que algunos rasgos indican buenos genes, calidad reproductiva y salud, entre estos, la cara promedio, la simetría facial y el dimorfismo sexual. A continuación, se describirán estos rasos en detalle.

## La cara promedio

En 1879, Francis Galton, primo de Charles Darwin, dedicó parte de su tiempo a crear lo que él denominó *Composite Portraiture* (**Galton, 1879**). Este proceso consistía en combinar varias fotografías de diferentes personas en una sola imagen mediante técnicas avanzadas de exposición en papel fotográfico, lo que requirió muchos años de perfeccionamiento con aparatos que él mismo diseñó. Galton quería probar a través de experimentos si, al crear retratos compuestos que incluyeran la fotografía de un criminal o de una persona enferma, la gente sería capaz de detectar quién era el delincuente o la persona con una enfermedad crónica. Los resultados de Galton fueron ambiguos en el mejor de los casos.

Sin embargo, las ideas de Galton sobre la relación entre la apariencia física (o facial) y los rasgos psicológicos y biológicos no eran del todo absurdas. Entre sus conclusiones se destaca que los rostros compuestos resultaron ser más atractivos para los participantes (**Galton, 1879**). Esta idea ha sido explorada en profundidad en las últimas décadas y ha llevado a numerosas investigaciones experimentales sobre el atractivo físico, muchas de las cuales han confirmado que los rostros compuestos por rasgos de varios individuos resultan más atractivos que los de uno solo.

En este sentido, **Langlois & Roggman (1990)** realizaron un estudio en el que promediaron matemáticamente por computador varios rostros de hombres y de mujeres en conjuntos de 4, 8, 16 y 32 caras. Los autores descubrieron que los participantes evaluaron los rostros promediados como más atractivos que los individuales y que, a medida que se promediaban más rostros (16 y 32), los percibían como más atractivos, resultados que respaldan la idea de que los rostros compuestos son más atractivos que los individuales.

A partir del estudio citado, el producto de la composición de rostros ha pasado a denominarse la “cara promedio” (*averageness face*), que hace referencia a la semejanza o parecido con la mayoría de las caras de una población determinada. Según los teóricos, los rasgos promedio de un rostro indicarían la salud de quien los posee, específicamente, la estabilidad de su desarrollo, planteándose que estarían relacionados con la habilidad de un individuo para hacer frente al estrés ambiental, los parásitos y las enfermedades (**Thornhill & Möller, 1997**). Además, los rasgos promedio podrían estar directamente relacionados con la heterocigosidad, la cual aumenta la resistencia a las enfermedades (**Thornhill & Gangestad, 1993**).

Asimismo, las investigaciones han demostrado que la cara promedio también puede ser un indicador de la inteligencia y la salud de los adolescentes (**Zebrowitz & Rhodes, 2004**), y que existe una relación entre la cara promedio y la masculinidad o feminidad de un rostro, así como con la simetría facial (**Baudouin & Tiberghien, 2004**). No obstante, tanto la cara promedio como la masculinidad o feminidad tienen un impacto independiente en la valoración del atractivo de los rostros de hombres y mujeres (**Komori et al., 2009**), y la simetría facial también (**Rhodes et al., 1999; Jones et al., 2007**).

Por otro lado, los estudios han evidenciado una preferencia universal por los rostros promedio en culturas no occidentales (**Rhodes et al., 2001**) y en sociedades de cazadores-recolectores (**Apicella et al., 2007**), lo que sugiere una base biológica de dicha preferencia,

aunque también se ha establecido que está influenciada por el contexto. Es decir, las personas necesitan determinar cuáles son los rasgos promedio de su población para poder evaluar correctamente los rostros promedio (**Apicella et al.**, 2007).

En este sentido, se ha encontrado que los bebés de 5 y 8 meses de edad ya muestran una preferencia por las caras promedio (**Rhodes et al.**, 2002). Sin embargo, esta preferencia experimenta cambios a lo largo del desarrollo y se fortalece con la edad debido a la exposición a más rostros prototípicos de sus culturas y a una mayor preeminencia del atractivo después de la pubertad (**Vingilis-Jaremko & Maurer**, 2013).

## La simetría facial

Otra característica ampliamente estudiada por la Psicología Evolucionista ha sido la llamada asimetría fluctuante, la cual hace referencia a las desviaciones aleatorias de un rostro del parámetro horizontal (bilateral) que, en promedio, no difieren de cero en un grupo o población (**Van Dogen & Gangestad**, 2011). En otras palabras, si tomamos una fotografía de un rostro, la cortamos por la mitad y superponemos el lado izquierdo sobre el derecho, las distancias entre los rasgos faciales en ambos lados no deben diferir significativamente de cero, esto indica que la cara tiene una simetría facial alta (o una asimetría fluctuante baja). Es importante destacar que en la literatura a menudo se utiliza el término simetría facial de manera intercambiable con asimetría fluctuante y que este concepto ha sido objeto de estudio en diferentes especies, incluido el animal humano.

Como sucede con la cara promedio, la simetría facial refleja la salud de un individuo, ya que se considera como medida de la estabilidad en el desarrollo. Inicialmente, los biólogos evolucionistas utilizaron la asimetría fluctuante como un indicador del estrés ambiental (presencia de patógenos), que afectaba la calidad genética y la salud de las poblaciones de vertebrados. Sin embargo, desde la década de 1990 esta se incorporó en el estudio de la calidad genética y la salud de los individuos, en particular su papel en la elección de parejas (**Tomkins & Kotiaho**, 2001).

Las investigaciones en Psicología Evolucionista han demostrado que los rostros con una simetría facial alta son percibidos como más atractivos que los rostros con asimetrías (**Jones et al.**, 2007; **Van Dogen & Gangestad**, 2011; **Mogilski & Welling**, 2017). Esta percepción se ha encontrado tanto en experimentos de laboratorio como en contextos naturales (**Burriss et al.**, 2011).

Asimismo, la simetría facial ha sido asociada positivamente con rasgos de personalidad socialmente deseables, como la apertura al cambio y la extroversión, y negativamente, con el 'neuroticismo' (**Fink et al.**, 2005). Sin embargo, una revisión realizada por **Švegar** (2016) encontró que se requieren nuevos análisis para establecer una relación más clara entre la simetría facial y la personalidad, ya que sólo hay un número limitado de estudios que han explorado esta relación y han tenido resultados inconsistentes.

Por otro lado, se ha encontrado que el ciclo menstrual de las mujeres tiene un impacto en su preferencia por la simetría facial. En particular, muestran mayor preferencia durante la fase fértil del ciclo (**Little et al.**, 2007). No obstante, **Lewis** (2017) señala que no es la preferencia lo que explicaría esta variabilidad, sino la detección de la simetría facial debida a las hormonas, que tienen un efecto directo en las capacidades cognitivas de las mujeres.

Otro hallazgo es que las mujeres con una simetría facial alta tienen, en promedio, un nivel de concentración más alto de la hormona estradiol (28 %) que aquellas con una simetría facial baja. Este hallazgo sugiere una mayor fertilidad, ya que la presencia de esta hormona aumenta las probabilidades de concepción (**Jasienska et al.**, 2006).

Incluso, **Garver-Apgar et al.** (2008) han descubierto que las mujeres son capaces de percibir la simetría en un hombre a través del olfato. Para llegar a esta conclusión, los investigadores recolectaron las camisetas que 219 hombres habían usado durante dos noches consecutivas. Luego, midieron la simetría facial de cada hombre y les pidieron a 234 mujeres que evaluaran los olores de las camisetas en términos de placer, *sex appeal* e intensidad del olor. También estimaron la fase del ciclo menstrual de las participantes y



sus niveles de estrógeno, testosterona, progesterona, prolactina y las hormonas foliculoestimulante y luteinizante. Los resultados indicaron que la correlación entre la preferencia por el olor de los hombres más simétricos y los niveles de estrógeno fue positiva, mientras que la correlación con la progesterona fue negativa.

Por otro lado, se ha argumentado que la preferencia humana por la simetría (en imágenes, objetos, arte, rostros, etc.) se debe a un sesgo perceptual en el sistema visual que facilita el procesamiento de imágenes simétricas, independientemente de su orientación. En contraposición, una explicación evolucionista sugiere que la preferencia por la simetría se ha desarrollado a través de presiones selectivas y refleja la calidad (en términos de salud y genética) de una posible pareja (**Little & Jones, 2003**).

En este sentido, hay evidencia que respalda la idea de que la preferencia por la simetría es una ventaja evolucionista. Por ejemplo, **Little & Jones (2003)** le presentaron a los participantes fotografías de rostros simétricos, tanto invertidos como no invertidos en el eje vertical, y encontraron que los rostros simétricos invertidos fueron menos valorados como atractivos, lo cual contradice la teoría del sesgo perceptual que sugiere que la preferencia por la simetría se mantiene independientemente de su orientación.

Asimismo, se ha encontrado que la preferencia por la simetría es independiente de la capacidad consciente de percibirla (**Little & Jones, 2006**). También, se ha encontrado que la simetría es preferida y más placentera en el rostro de un humano que en el de un macaco o un cuadro de arte abstracto, lo que podría sugerir que existe un dominio específico para la preferencia por la simetría en los seres humanos (**Little, 2014**), y mecanismos cerebrales diferenciados para su detección y preferencia (**Little & Jones, 2006**). Estos hallazgos sugieren que la preferencia por la simetría en los rostros humanos es un aspecto importante y complejo de la percepción visual en los seres humanos.

### Dimorfismo sexual (masculinidad y feminidad)

El dimorfismo sexual en los rostros de hombres y mujeres es evidente y se debe a la influencia de las hormonas sexuales (**Anand & Harish, 2015**). Durante la pubertad, estas diferencias se intensifican y crean rasgos distintivos que actúan como indicadores de madurez sexual y potencial reproductivo en ambos sexos (**Thornhill & Gangestad, 1999**).

Desde una perspectiva evolucionista, las características sexuales extremas, como una mayor feminidad en un rostro de una mujer o mayor masculinidad en el rostro de un hombre, se ven como señales de buenos genes y brindan una ventaja adaptativa heredable (**Zahavi, 1975**). En este sentido, las hormonas que impulsan el dimorfismo sexual, como la testosterona y el estrógeno, están relacionadas con un sistema inmunológico más fuerte (**Boothroyd et al., 2013**).

En esta línea, **Thornhill & Gangestad (2006)** midieron la masculinidad y la feminidad de 203 hombres y 203 mujeres y las asociaron con el historial médico de los participantes. Los resultados mostraron que tanto la masculinidad en los hombres como la feminidad en las mujeres se asociaron de manera negativa y significativa con el número y la duración de las enfermedades respiratorias. Estos resultados respaldan la teoría de la calidad genética y una mejor capacidad inmunitaria en quienes presentan tales características sexuales.

Asimismo, en los estudios evolucionistas se ha encontrado que la feminidad se asocia positivamente con el atractivo facial en las mujeres (**Kościński, 2013**). Sin embargo, hay inconsistencias sobre si los rasgos masculinos hacen a los hombres más atractivos (**DeBruine et al., 2010; Kościński, 2013**). Posiblemente, esta ambigüedad podría deberse a las preferencias variables de las mujeres por rostros masculinos durante su ciclo menstrual. Por ejemplo, se ha encontrado que las mujeres prefieren hombres con rasgos más masculinos durante la fase folicular (cuando hay una mayor probabilidad de concepción) en comparación con otras fases del ciclo (**Penton-Voak & Perrett, 2000**), así como durante el rango de edad reproductiva óptima en términos biológicos (**Little et al., 2010**).

Además, el uso de anticonceptivos hormonales puede influir en las preferencias de las mujeres por la masculinidad durante la elección de pareja. Se ha encontrado que las

mujeres que usan anticonceptivos hormonales en el momento de establecer una pareja, tienden a seleccionar a hombres con rostros menos masculinos, independientemente de la fase de su ciclo menstrual (**Little et al.**, 2013).

Estos hallazgos respaldan la idea de que las hormonas tienen un papel importante en las preferencias por la masculinidad en las mujeres. Por ejemplo, se ha encontrado que las mujeres en la menopausia tienen preferencias por rostros de hombres más femeninos (**Jones et al.**, 2011), así como las mujeres en la etapa posparto, las que usan anticonceptivos frente a las que no, y aquellas que están en etapa reproductiva (**Cobey et al.**, 2015).

Por otro lado, la preferencia por la masculinidad o femineidad en rostros de hombres y mujeres, respectivamente, se ve afectada por la preocupación hacia las enfermedades infecciosas (disgusto hacia los patógenos) (**Jones et al.**, 2013). Sin embargo, esta tendencia parece ser más preeminente en la población de adultos jóvenes, que se encuentra en su mejor etapa reproductiva desde un punto de vista biológico (**Lee & Zietsch**, 2015).

Asimismo, en un estudio de **Borras-Guevara et al.** (2017) se encontró que la exposición a contextos violentos puede afectar la preferencia por la masculinidad en las mujeres. Es decir, las mujeres que han estado expuestas a la violencia social tienden a mostrar más preferencias hacia rostros más femeninos, probablemente como una estrategia para prevenir la violencia contra ellas y su descendencia.

Por último, se ha sugerido que la preferencia por la masculinidad o femineidad puede estar relacionada con la simetría facial. **Mogilski & Welling** (2017) realizaron un estudio para determinar cuál de estos dos rasgos (dimorfismo sexual o simetría) era más importante en la valoración del atractivo de los rostros de hombres y mujeres como parejas potenciales a corto y largo plazo. Los resultados indicaron que el dimorfismo sexual resultó ser más relevante en la valoración de los rostros de hombres que de mujeres, mientras que la simetría facial fue más determinante para los rostros femeninos. Por otro lado, encontraron que la simetría fue más importante para las relaciones a largo plazo (frente al corto plazo) en los rostros de mujeres, pero no en los de hombres.

## Conclusiones: sobre el futuro de la investigación en torno al atractivo

La perspectiva evolucionista en la Psicología no es reciente. No obstante, en las últimas décadas, gracias a los avances en este campo, se han generado nuevas aproximaciones y estudios sobre las implicaciones evolucionistas en las ciencias del comportamiento (**Ardila**, 2021).

Tal como se ha mencionado en este artículo, la perspectiva evolucionista ha tenido una gran influencia en el estudio del atractivo físico (facial) y cómo se ha relacionado con la calidad genética de los individuos y con sus implicaciones sociales.

La percepción del atractivo facial parece estar compuesta por una combinación de características innatas e influencias de la experiencia y el contexto. La perspectiva evolucionista brinda un enfoque integral del estudio de estos aspectos, incorporando herramientas y teorías de la biología, la cognición, la investigación transcultural, la psicología social y las ciencias del comportamiento.

No obstante, todavía hay áreas en las que se pueden hacer mejoras. Por ejemplo, muchos de los estudios presentados aquí se enfocan en la influencia del atractivo facial a través de la valoración de características como la cara promedio (**Rhodes et al.**, 2001), la simetría facial (**Van Dogen & Gangestad**, 2011) y el dimorfismo sexual (**Jones et al.**, 2013), utilizando escalas de informe de los propios participantes, cuya confiabilidad y validez han sido objeto de críticas en la investigación psicológica sobre las preferencias y las actitudes (**Briñol et al.**, 2001).

Por esta razón, es importante llevar a cabo investigaciones que incorporen otros métodos de medida indirecta, como la electromiografía facial, la dilatación pupilar, el seguimiento ocular con dispositivos de rastreador ocular (*eye-tracker*), el test de asociación implícita (*Implicit Association Test*, IAT), los potenciales evocados, y la resonancia

magnética funcional, entre otros. Estos métodos pueden complementar y reforzar los resultados obtenidos a través de las escalas de informe de los propios participantes y pueden aportar una mayor precisión en el estudio del atractivo facial y sus implicaciones evolutivas y sociales.

Además, los estudios actuales a menudo se basan en tareas de elección forzada, pero existen diversos procedimientos en Psicología, en otras disciplinas de las ciencias del comportamiento y en la neurociencia que pueden aportar una mayor riqueza a los estudios sobre el atractivo facial. La incorporación de diferentes métodos y herramientas permitiría una visión más completa y precisa sobre este tema.

En resumen, la perspectiva evolucionista en la Psicología ha tenido un impacto significativo en el estudio del atractivo físico y su relación con la calidad genética y su implicación social. Sin embargo, aún hay mucho por explorar en este campo y es necesario incorporar métodos de medida indirecta y procedimientos innovadores en la investigación para tener una comprensión más completa de los mecanismos subyacentes al atractivo facial. Además, hay una amplia variedad de preguntas por responder que pueden propiciar el desarrollo de varias investigaciones desde esta particular forma de entender y hacer Psicología. Por otro lado, como ya se anunció, en la **tabla 1**, se comparten algunas bases de

**Tabla 1.** Bases de datos de rostros

Base	Descripción	Acceso
Chicago Face Database (Ma <i>et al.</i> , 2021)	Contiene 597 rostros de hombres y mujeres latinas, asiáticas, caucásicas y afrodescendientes, así como 88 rostros multirraciales. Los rostros cuentan con expresiones de cada individuo neutras, felices y de miedo. Esta base se debe solicitar completando un formulario.	<a href="https://www.chicagofaces.org/">https://www.chicagofaces.org/</a>
American Multiracial Faces Database -AMFD- (Chen <i>et al.</i> , 2021)	Cuenta con 110 rostros de personas mestizas con expresiones neutras y sonriendo. Los rostros fueron evaluados en competencia, calidez, dominancia, confianza percibida, grupo racial, ambigüedad racial, expresión facial, masculinidad y atractivo. Esta base se debe solicitar completando un formulario.	<a href="https://jacquelinemchen.wixsite.com/sciplab/face-database">https://jacquelinemchen.wixsite.com/sciplab/face-database</a>
Face Research Lab London Set (DeBruine & Jones, 2017a)	Cuenta con 102 fotografías de rostros con expresión neutra de 1350x1350 píxeles. Además, estos rostros cuentan con un archivo con las calificaciones de 2.513 personas que los valoraron en atractivo físico, cada uno en una escala de 7 puntos donde 1 era “mucho menos atractivo que el promedio” y 7 era “mucho más atractivo que el promedio”. Se puede descargar sin ninguna restricción.	<a href="https://figshare.com/articles/dataset/Face_Research_Lab_London_Set/5047666">https://figshare.com/articles/dataset/Face_Research_Lab_London_Set/5047666</a>
Young adult white faces with manipulated versions (DeBruine & Jones, 2017b)	Contiene 40 imágenes de adultos jóvenes canadienses con expresión neutra (20 mujeres y 20 hombres) en formato JPG (1350x1800 píxeles). Todos los rostros cuentan con una versión enmascarada. Es decir, su pelo y orejas están tapadas por computador. Además, todos los rostros cuentan con las siguientes versiones: 50 % feminizados, 50 % masculinizados, 50 % simétricos, 100 % simétricos, 50 % asimétricos, 50 % caricaturizados y 50 % ‘anticaricaturizados’. Se pueden descargar sin ninguna restricción.	<a href="https://figshare.com/articles/dataset/Young_Adult_White_Faces_with_Manipulated_Versions/4220517">https://figshare.com/articles/dataset/Young_Adult_White_Faces_with_Manipulated_Versions/4220517</a>
The MR2 face database (Strohminger <i>et al.</i> , 2016)	Contiene 74 fotografías de rostros de hombres y mujeres multirraciales (descendientes africanos, europeos, asiáticos y orientales) en un formato de mega-resolución. Los rostros fueron evaluados en edad, atractivo físico, emoción, confianza y masculinidad o feminidad. Esta base se debe solicitar completando un formulario.	<a href="http://ninastrohminger.com/the-mr2">http://ninastrohminger.com/the-mr2</a>
The Max Planck FACES Database (Ebner <i>et al.</i> , 2010)	Compuesta por 154 rostros de hombres y mujeres (58 jóvenes, 56 de mediana edad y 57 de adultos mayores). Cada rostro cuenta con seis expresiones faciales: neutra, tristeza, disgusto, miedo, ira y felicidad. Como resultado, la base cuenta con 2.052 imágenes en total. Se puede descargar sin ninguna restricción.	<a href="https://faces.mpg.de/imeji/">https://faces.mpg.de/imeji/</a>

Fuente: elaboración propia

rostros humanos que pueden usarse en la investigación. Aunque no todas ellas manipulan directamente las características aquí mencionadas, pueden utilizarse en los *software* disponibles en línea que ayudan a manipular la simetría facial o el dimorfismo sexual, como el WebMorph (DeBruine, 2018), o instalarse en el computador, como el Psychomorph (Tiddeman *et al.*, 2001), ambos de acceso libre para la investigación científica.

## Conflicto de intereses

El autor declara que no hay ningún conflicto de intereses.

## Referencias

- Aharon, I., Etcoff, N., Ariely, D., Chabris, C.F., O'Connor E., Breiter, H.C. (2001). Beautiful faces have variable reward value: fMRI and behavioral evidence. *Neuron*, 32, 537-551. [https://doi.org/10.1016/s0896-6273\(01\)00491-3](https://doi.org/10.1016/s0896-6273(01)00491-3)
- Anand, S., Harish, S. (2015). Sexual dimorphism of human skull by different parameters. *International Journal of Science and Research*, 4(8), 615-617.
- Ardila, R. (2021). Psicología evolucionista. Tomando en serio a Darwin. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Física y Naturales*, 45(177), 980-988. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1470>
- Apicella, C.L., Little, A.C., Marlowe, F.W. (2007). Facial averageness and attractiveness in an isolated population of hunter-gatherers. *Perception*, 36, 1813. <https://doi.org/10.1068/p5601>
- Aylward, E.H., Park, J.K., Field, K.M., Parsons, A.C., Richards, T.L., Cramer, S.C., Meltzoff, N. (2005). Brain activation during face perception: Evidence of a developmental change. *Journal of Cognitive Neuroscience*, 17(2), 308-319. <https://doi.org/10.1162/0898929053124884>
- Balenger, S.L., Zuk, M. (2014). Testing the Hamilton-Zuk Hypothesis: Past, present, and future. *Integrative and Comparative Biology*, 54(4), 601-613. <https://doi.org/10.1093/icb/icu059>
- Baudouin, J.Y., Tiberghien, G. (2004). Symmetry, averageness, and feature size in the facial attractiveness of women. *Acta Psychologica*, 117, 313-332. <https://doi.org/10.1016/j.actpsy.2004.07.002>
- Beier, J.S., Spelke, E. S. (2012). Infants' developing understanding of social gaze. *Child Development*, 83(2), 486-496. <https://doi.org/10.1111/2Fj.1467-8624.2011.01702.x>
- Boothroyd, L.G., Scott, I., Gray, A.W., Coombes, C.I., Pound, N. (2013). Male facial masculinity as a cue to health outcomes. *Evolutionary Psychology*, 11(5), 1044-1058. <https://doi.org/10.1177/147470491301100508>
- Borras-Guevara, M.L., Batres, C., Perrett, D.I. (2017). Aggressor or protector? Experiences and perceptions of violence predict preferences for masculinity. *Evolution & Human Behavior*, 38, 481-189. <https://doi.org/10.1016/j.evolhumbehav.2017.03.004>
- Briñol, P., De la Corte, L., Becerra, A. (2001). ¿Qué es Persuasión? Biblioteca Nueva.
- Brown, E., Perrett, D.I. (1993). What gives a face its gender? *Perception*, 22, 829-840. <https://doi.org/10.1068/p220829>
- Bruce, V., Burton, A.M., Hanna, E., Healy, P., Mason, O., Coombes, A., Fright, R., Linney, A. (1993). Sex discrimination: how do we tell the difference between male and female faces? *Perception*, 22, 131-152. <https://doi.org/10.1068/p220131>
- Burriss, R.P., Roberts, S.C., Welling, L.L.M., Puts, D.A., Little, A.C. (2011). Heterosexual romantic couples mate assortatively for facial symmetry, but not masculinity. *Personality and Social Psychology Bulletin*, 37(5), 601-613. <https://doi.org/10.1177/0146167211399584>
- Buss, D.M. (2016). *The evolution of desire. Strategies of human mating*. Basic Books.
- Campbell, R., Benson, P.J., Wallace, S.B., Doesbergh, S., Coleman, M. (1999). More about brows: How poses that change brow position affect perceptions of gender. *Perception*, 28, 489-504. <https://doi.org/10.1068/p2784>
- Cellerino, A. (2002). Facial attractiveness and species recognition: An elementary deduction? *Ethology, Ecology & Evolution*, 14, 227-237. <https://doi.org/10.1080/08927014.2002.9522742>
- Cellerino, A., Borghetti, D., Sartucci, F. (2004). Sex differences in face gender recognition in humans. *Brain Research Bulletin*, 63, 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.brainresbull.2004.03.010>
- Chen, J.M., Norman, J.B., Nam, Y. (2021). Broadening the stimulus set: Introducing the American multiracial faces database. *Behavior Research Methods*, 53(1), 371-389. <https://doi.org/10.3758/s13428-020-01447-8>

- Cobey, K.D., Little, A.C., Roberts, S.C.** (2015). Hormonal effects on women's facial masculinity preferences: The influence of pregnancy, post-partum, and hormonal contraceptive use. *Biological Psychology*, 104, 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.biopsycho.2014.11.002>
- Darwin, C.R.** (1872). *The expression of the emotions in man and animals*. John Murray.
- DeBruine, L.M.** (2018). DeBruine/webmorph: Beta release 2 (v0.0.0.9001). Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1162670>
- DeBruine, L.M., Jones, B.C., Smith, F.G., Little, A.C.** (2010). Are attractive men's faces masculine or feminine? The importance of controlling confounds in face stimuli. *Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance*, 36, 751-758. <https://doi.org/10.1037/a0016457>
- DeBruine, L., Jones, B.** (2017a). Face Research Lab London Set (Version 5). *figshare*. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.5047666.v5>
- DeBruine, L., Jones, B.** (2017b). Young Adult White Faces with Manipulated Versions (Version 1). *figshare*. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.4220517.v1>
- Dion, K., Berscheid, E., Walster, E.** (1972). What is beautiful is good. *Journal of Personality and Social Psychology*, 24(3), 285-290. <https://psycnet.apa.org/doi/10.1037/h0033731>
- Eagly, A.H., Ashmore, R.D., Makhijani, M.G., Longo, L.C.** (1991). What is beautiful is good, but . . .: A meta-analytic review of research on the physical attractiveness stereotype. *Psychological Bulletin*, 110(1), 109-128. <https://psycnet.apa.org/doi/10.1037/0033-2909.110.1.109>
- Ebner, N., Riediger, M., Lindenberger, U.** (2010). FACES - A database of facial expressions in young, middle-aged, and older women and men: Development and validation. *Behavior Research Methods*, 42, 351-362. <https://doi.org/10.3758/BRM.42.1.351>
- Ekman, P.** (2003). *Emotions revealed: Recognizing faces and feelings to improve communication and emotional life*. Times Books.
- Fink, B., Neave, N., Manning, J.T., Grammer, K.** (2005). Facial symmetry and the "big-five" personality factors. *Personality and Individual Differences*, 39, 523-529. <https://doi.org/10.1016/j.paid.2005.02.002>
- Fischer, H., Sandblom, J., Herlitz, A., Fransson, P., Wright, C.I., Bäckman, L.** (2004). Sex-differential brain activation during exposure to female and male faces. *NeuroReport*, 15(2), 235-238. <https://doi.org/10.1097/00001756-200402090-00004>
- Frischen, A., Bayliss, A.P., Tipper, S.P.** (2007). Gaze cueing of attention: visual attention, social cognition, and individual differences. *Psychology Bulletin*, 133(4), 694-724. <https://doi.org/10.1037/0033-2909.133.4.694>
- Galton, F.** (1879). Composite portraits, made by combining those of many different persons into a single resultant figure. *Journal of the Anthropological Institute of Great Britain and Ireland*, 8, 132-144. <https://doi.org/10.2307/2841021>
- Gangestad, S.W.** (2000). Human sexual selection, good genes, and special design. In D. LeCroy & P. Moller (Eds.), *Evolutionary perspectives on human reproductive behavior* (pp. 50-61). <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2000.tb06615.x>
- Garver-Apgar, C.E., Gangestad, S.W., Thornhill, R.** (2008). Hormonal correlates of women's mid-cycle preference for the scent of symmetry. *Evolution and Human Behavior*, 29, 223-232. <https://doi.org/10.1016/j.evolhumbehav.2007.12.007>
- Guéguen, N.** (2012). Does red lipstick really attract men? An evaluation in a bar. *International Journal of Psychological Studies*, 4(2), 206-209. <https://doi.org/10.5539/ijps.v4n2p206>
- Hamermesh, D.S., Abrevaya, J.** (2013). Beauty is the promise of happiness? *European Economic Review*, 64, 351-368. <https://doi.org/10.1016/j.eurocorev.2013.09.005>
- Harugop, A.S., Mudhol, R.S., Hajare, P.S., Nargund, A.I., Metgudmath, V.V., Chakrabarti, S.** (2012). Prevalence of nasal septal deviation in new-borns and its precipitating factors: A cross-sectional study. *Indian Journal of Otolaryngology and Head & Neck Surgery*, 64(3), 248-251. <https://doi.org/10.1007/s12070-011-0247-1>
- Havlicek, J., Roberts, S.C.** (2009). MHC-correlated mate choice in humans: A review. *Psycho-neuroendocrinology*, 34, 497-512. <https://doi.org/10.1016/j.psyneuen.2008.10.007>
- Horn, G.** (1985). Imprinting and the neural basis of memory. In: Will, B., Schmitt, P. & Dalrymple-Alford, J. C. (Eds.). *Brain plasticity, learning and memory*. (pp. 13-19.). Plenum.
- Ishai, A.** (2007). Sex, beauty and the orbitofrontal cortex. *International Journal of Psychophysiology*, 63, 181-185. <https://doi.org/10.1016/j.ijpsycho.2006.03.010>
- Jasienska, G., Lipson, S.F., Ellison, P.T., Thune, I., Ziomkiewicz, A.** (2006). Symmetrical women have higher potential fertility. *Evolution and Human Behavior*, 27, 390-400. <https://doi.org/10.1016/j.evolhumbehav.2006.01.001>



- Johnson, M.H.** (2005). Subcortical face processing. *Nature Reviews Neuroscience*, 6, 766–774. <https://doi.org/10.1038/nrn1766>
- Johnson, M.** (2012). Face perception: a developmental perspective. In G. Rhodes, A. Calder, M. Johnson & J. V. Haxby (Eds.), *Oxford handbook of face perception*. <http://dx.doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199559053.013.0001>
- Johnson, M.H., Morton, J.** (1991). *Biological and cognitive development: The case of face recognition*. Blackwell.
- Johnson, M.H., Senju, A., Tomalski, P.** (2015). The two-process theory of face processing: Modifications based on two decades of data from infants and adults. *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*, 50, 169-179. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.neubiorev.2014.10.009>
- Jones, B.C., DeBruine, L.M., Little, A.C.** (2007). The role of symmetry in attraction to average faces. *Perception & Psychophysics*, 69(8), 1273-1277. <https://doi.org/10.3758/bf03192944>
- Jones, B.C., Fincher, C.L., Welling, L.L.M., Little, A.C., Feinberg, D.R., Watkins, C.D, Al-Dujaili, E.A.S. DeBruine, L.M.** (2013). Salivary cortisol and pathogen disgust predict men's preferences for feminine shape cues in women's faces. *Biological Psychology*, 92, 233-240. <https://doi.org/10.1016/j.biopsycho.2012.11.014>
- Jones, B.C., Vukovic, J., Little, A.C., Roberts, S.C., DeBruine, L.M.** (2011). Circum-menopausal changes in women's preferences for sexually dimorphic shape cues in peer-aged faces. *Biological Psychology*, 87, 453-455. <https://doi.org/10.1016/j.biopsycho.2011.04.004>
- Judge, T.A., Hurst, C., Simon, L.S.** (2009). Does it pay to be smart, attractive, or confident (or all three)? Relationships among general mental ability, physical attractiveness, core self-evaluations, and income. *Journal of Applied Psychology*, 94, 742-755. <https://psycnet.apa.org/doi/10.1037/a0015497>
- Kampe, K.K.W., Frith, C.D., Frith, U.** (2003). "Hey John": signals conveying communicative intention toward the self-activate brain regions associated with "mentalizing," regardless of modality. *The Journal of Neuroscience*, 23(12), 5258-5263. <https://doi.org/10.1523/jneurosci.23-12-05258.2003>
- Kent, S.E., Reid, A.P., Kairn, E.R., Brain, D.J.** (1988). Neonatal septal deviations. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 81(3), 132-135. <https://doi.org/10.1177/014107688808100305>
- Kobayashi, H., Kohshima, S.** (2001). Unique morphology of the human eye and its adaptive meaning: comparative studies on external morphology of the primate eye. *Journal of Human Evolution*, 40, 419-435. <https://doi.org/10.1006/jhev.2001.0468>
- Komori, M., Kawamura, S., Ishihara, S.** (2009). Effect of averageness and sexual dimorphism on the judgment of facial attractiveness. *Vision Research*, 49, 862-869. <https://doi.org/10.1016/j.visres.2009.03.005>
- Kościński, K.** (2007). Facial attractiveness: General patterns of facial preferences. *Anthropological Review*, 70, 45-79. <https://doi.org/10.2478/v10044-008-0001-9>
- Kościński, K.** (2013). Perception of facial attractiveness from static and dynamic stimuli. *Perception*, 42, 163-175. <https://doi.org/10.1068/p7378>
- Langlois, J.H., Roggman, L.A.** (1990). Attractive faces are only average. *Psychological Science*, 1(2), 115-121. <https://doi.org/10.1111/j.1467-9280.1990.tb00079.x>
- Lee, A.J., Zietsch, B.P.** (2015). Women's pathogen disgust predicting preference for facial masculinity may be specific to age and study design. *Evolution & Human Behavior*, 36, 249-255. <https://doi.org/10.1016/j.evolhumbehav.2014.12.001>
- Lewis, M.B.** (2017). Fertility affects asymmetry detection not symmetry preference in assessments of 3D facial attractiveness. *Cognition* 166, 130-138. <https://doi.org/10.1016/j.cognition.2017.05.034>
- Lieberman, D.E.** (2011). *The evolution of the human head*. Harvard University Press.
- Little, A.C.** (2014). Domain specificity in human symmetry preferences: symmetry is most pleasant when looking at human faces. *Symmetry*, 6, 222-233. <https://doi.org/10.3390/sym6020222>
- Little, A.C., Burriss, R.P., Petrie, M., Jones, B.C., Roberts, S.C.** (2013). Oral contraceptive use in women changes preferences for male facial masculinity and is associated with partner facial masculinity. *Psychoneuroendocrinology*, 38, 1777-1785. <https://doi.org/10.1016/j.psyneuen.2013.02.014>
- Little, A.C., Jones, B.C.** (2003). Evidence against perceptual bias views for symmetry preferences in human faces. *Proceedings of the Royal Society: Biological Sciences*, 270, 1759-1763. <https://doi.org/10.1098/rspb.2003.2445>
- Little, A.C., Jones, B.C.** (2006). Attraction independent of detection suggests special mechanisms for symmetry preferences in human face perception. *Proceedings of the Royal Society: Biological Sciences*, 273, 3093-3099. <https://doi.org/10.1098/rspb.2006.3679>

- Little, A.C., Jones, B.C., Burt, D.M., Perrett, D.I.** (2007). Preferences for symmetry in faces change across the menstrual cycle. *Biological Psychology*, 76(3), 209-216. <https://doi.org/10.1016/j.biopsycho.2007.08.003>
- Little, A.C., Saxton, T.K., Roberts, S.C., Jones, B.C., DeBruine, L.M., Vukovic, J., Perrett, D.I., Feinberg, D.R., Chenore, T.** (2010). Women's preferences for masculinity in male faces are highest during reproductive age range and lower around puberty and post-menopause. *Psychoneuroendocrinology*, 35, 912-920. <https://doi.org/10.1016/j.psyneuen.2009.12.006>
- Ma, D.S., Kantner, J., Wittenbrink, B.** (2021). Chicago Face Database: Multiracial expansion. *Behavior Research Methods*, 53, 1289-1300. <https://doi.org/10.3758/s13428-020-01482-5>
- McKone, E., Robbins, R.** (2012). Are faces special? In G. Rhodes, A. Calder, M. Johnson & J. V. Haxby (Eds.), *Oxford handbook of face perception*. <https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199559053.013.0009>
- Mogilski, J.K., Welling, L.L.M.** (2017). The relative importance of sexual dimorphism, fluctuating asymmetry, and color cues to health during evaluation of potential partners' facial photographs. A conjoint analysis study. *Human Nature*, 28, 53-75. <https://doi.org/10.1007/s12110-016-9277-4>
- Möller, A.P.** (1997). Developmental stability and fitness: A review. *The American Naturalist*, 149(5), 916-32. <https://doi.org/10.1086/286030>
- Morris, D.** (2009). *El hombre desnudo*. Editorial Planeta Colombia.
- Neskey, D., Eloy, J.A., Casiano, R.R.** (2009). Nasal, Septal, and Turbinate Anatomy and Embryology. *Otolaryngologic Clinics of North America*, 42, 193-205. <https://doi.org/10.1016/j.otc.2009.01.008>
- Parada, C.** (2009). Evolución y desarrollo facial: perspectiva molecular. *Universitas Odontológica*, 28(61), 75-85.
- Pascalis, O., Kelly, D. J.** (2009). The origins of face processing in humans: Phylogeny and ontogeny. *Perspectives on Psychological Science*, 4, 200-209. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6924.2009.01119.x>
- Penton-Voak, I. S., Perrett, D. I.** (2000). Female preference for male faces changes cyclically. Further evidence. *Evolution & Human Behavior*, 21, 39-48. [https://doi.org/10.1016/S1090-5138\(99\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S1090-5138(99)00033-1)
- Rhodes, G., Geddes, K., Jeffery, L., Dziurawiec, S., Clark, A.** (2002). Are average and symmetric faces attractive to infants? Discrimination and looking preferences. *Perception*, 31, 315-321. <https://doi.org/10.1068/p3129>
- Rhodes, G., Sumich, A., Byatt, G.** (1999). Are average facial configurations attractive only because of their symmetry? *Psychological Science*, 10(1), 52-58. <https://doi.org/10.1111/1467-9280.00106>
- Rhodes, G., Yoshikawa, S., Clark, A., Lee, K., McKay, R., Akamatsu, S.** (2001). Attractiveness of facial averageness and symmetry in non-Western cultures: In search of biologically based standards of beauty. *Perception*, 30, 611-625. <https://doi.org/10.1068/p3123>
- Roberts, S.C., Little, A.C., Gosling, L.M., Perrett, D.I., Carter, V., Jones, B.C., Penton-Voak, I., Petrie, M.** (2005). MHC-heterozygosity and human facial attractiveness. *Evolution and Human Behavior*, 26, 213-226. <https://doi.org/10.1016/j.evolhumbehav.2004.09.002>
- Roxbury, C., Ishii, M., Godoy, A., Papel, I., Byrne, P. J., Boahene, K.D.O., Ishii, L.E.** (2012). Impact of crooked nose rhinoplasty on observer perceptions of attractiveness. *Laryngoscope*, 122, 773-778. <https://doi.org/10.1002/lary.23191>
- Sadr, J., Jarudi, I., Sinha, P.** (2003). The role of eyebrows in face recognition. *Perception*, 32, 285-293. <https://doi.org/10.1068/p5027>
- Samal, A., Subramani, V., Marx, D.B.** (2007). An analysis of sexual dimorphism in the human face. *Journal of Visual Communication and Image Representation*, 18, 453-463. <https://doi.org/10.1016/j.jvcir.2007.04.010>
- Sheeran, M.J., Nachman, M.W.** (2014). Morphological and population genomic evidence that human faces have evolved to signal individual identity. *Nature Communications*, 5(4800), 1-10. <https://doi.org/10.1038/ncomms5800>
- Stephen, I.D., McKeegan, A.M.** (2010). Lip color affects perceived sex typicality and attractiveness of human faces. *Perception*, 39, 1104-1110. <https://doi.org/10.1068/p6730>
- Strohming, N., Gray, K., Chituc, V., Heffner, J., Schein, C., Heagins, T.B.** (2016). The MR2: A multi-racial mega-resolution database of facial stimuli. *Behavior Research Methods*, 48, 1197-1204. <https://doi.org/10.3758/s13428-015-0641-9>

- Sugiyama, L.S.** (2016). Physical attractiveness: An adaptationist perspective. En D. M. Buss (Ed.), *The handbook of evolutionary psychology*. Volume 1: *Foundations* (pp. 317-385). Wiley.
- Švegar, D.** (2016). What does facial symmetry reveal about health and personality? *Polish Psychological Bulletin*, 47(3), 356-365. <https://doi.org/10.1515/ppb-2016-0042>
- Thornhill, R., Gangestad, S.W.** (1993). Human facial beauty: Averageness, symmetry and parasite resistance. *Human Nature*, 4, 237-269. <https://doi.org/10.1007/bf02692201>
- Thornhill, R., Gangestad, S.W.** (1999). Facial attractiveness. *Trends in Cognitive Sciences*, 3(12), 452-460. [https://doi.org/10.1016/S1364-6613\(99\)01403-5](https://doi.org/10.1016/S1364-6613(99)01403-5)
- Thornhill, R., Gangestad, S.W.** (2006). Facial sexual dimorphism, developmental stability, and susceptibility to disease in men and women. *Evolution and Human Behavior* 27, 131-144. <https://doi.org/10.1016/j.evolhumbehav.2005.06.001>
- Thornhill, R., Moller, A.P.** (1997). Developmental stability, disease and medicine. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 72(4), 497-48. <https://doi.org/10.1017/s0006323197005082>
- Tiddeman, B., Burt, D.M., Perrett, D.I.** (2001). Computer graphics in facial perception research. *IEEE Computer Graphics and Applications*, 21(5), 42-50.
- Tipples, J., Atkinson, A.P., Young, A. W.** (2002). The eyebrow frown: a salient social signal. *Emotion*, 2(3), 288-296. <https://doi.org/10.1037/1528-3542.2.3.288>
- Tomkins, J., Kotiaho, J.** (2001). Fluctuating Asymmetry. *Encyclopedia of Life Sciences*. 1-5. <https://doi.org/10.1038/npg.els.0003741>
- Van Dogen, S., Gangestad, S.W.** (2011). Human fluctuating asymmetry in relation to health and quality: a meta-analysis. *Evolution and Human Behavior*, 32, 380-398. <https://doi.org/10.1016/j.evolhumbehav.2011.03.002>
- Vingilis-Jaremko, L., Maurer, D.** (2013). The influence of averageness on children's judgments of facial attractiveness. *Journal of Experimental Child Psychology*, 115, 624-639. <https://doi.org/10.1016/j.jecp.2013.10.006>
- Watkins, L.M., Johnston, L.** (2000). Screening job applicants: The impact of physical attractiveness and application quality. *International Journal of Selection and Assessment*, 8(2), 76-84. <https://doi.org/10.1111/1468-2389.00135>
- Zahavi, A.** (1975). Mate selection: A selection for a handicap. *Journal of Theoretical Biology* 53, 205-214. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(75\)90111-3](https://doi.org/10.1016/0022-5193(75)90111-3)
- Zebrowitz, L.A.** (2017). First impressions from faces. *Current Directions in Psychological Science*, 26(3), 237-242. <https://doi.org/10.1177/0963721416683996>
- Zebrowitz L.A., Rhodes G.** (2004). Sensitivity to "bad genes" and the anomalous face over-generalization effect: cue validity, cue utilization, and accuracy in judging intelligence and health. *Journal of Nonverbal Behavior*, 28(3), 167-185. <https://doi.org/10.1023/B:JONB.0000039648.30935.1b>

Original article

## Estimation of suitable upper-limits for temperature, in stability comparisons between solid phases at high pressures. Study cases: carbon, oxygen, and fluorine

### Estimación de valores máximos razonables de temperatura, para comparaciones de estabilidad entre fases sólidas a altas presiones. Casos de estudio: carbono, oxígeno y flúor

✉ Javier A. Montoya\*, ✉ Beatriz H. Cogollo-Olivo

<sup>1</sup> Instituto de Matemáticas Aplicadas, Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, Colombia

Inaugural article for admission of Javier A. Montoya, as correspondent member of the Colombian Academy of Exact, Physical and Natural Sciences

#### Abstract

For most solid materials the Quasi-Harmonic Approximation (QHA) is expected to stay valid in a wide range of temperatures that get extended as we increase pressure, reaching a limit that could vastly exceed the melting temperature of the material. Hence, it becomes relevant to develop additional criteria for constraining the maximum temperature under which it still makes sense to perform stability comparisons between crystalline phases, hopefully without paying the high computational price that is required to calculating the precise melting curve for each solid phase. In this work, we report that for crystalline systems in which QHA remains accurate at high temperature, an alternative and computationally inexpensive phenomenological approximation holds well for identifying the region in the pressure-temperature (P-T) space where melting is likely to occur, meaning, the Lindemann's criteria. By quantifying how atoms deviate from their equilibrium positions upon increasing temperature in the solid phase, we were able to constrain their P-T region of stability to conditions that are located under a line that represents an 11% average deviation of the atoms with respect to their interatomic distances, therefore, providing an approximate but reliable lower limit for the melting line which is relatively easy to calculate, and also a very useful alternative when no accurate experimental data is available and calculations do not exist or are not conclusive.

**Keywords:** Lindemann; Melting; DFT; QHA; High Pressure; Diamond.

#### Resumen

En sólidos, la aproximación cuasi-armónica tiende a ser válida en un amplio rango de temperaturas, que aumenta conforme se aplica mayor presión al sistema y su máximo puede exceder ampliamente la temperatura de fusión. Cobra entonces relevancia desarrollar criterios que restrinjan la temperatura bajo la cual es razonable realizar comparaciones teóricas de estabilidad entre fases sólidas, sin incurrir en los altos costos computacionales necesarios para el cálculo preciso de la línea de fusión de cada una de ellas. Aquí reportamos que para cristales presurizados donde la aproximación cuasi-armónica es bastante confiable, el criterio fenomenológico de Lindemann es idóneo para estimar eficientemente las condiciones de presión y temperatura donde es probable que ocurra la transición desde las fases sólidas hacia el líquido. Cuantificando la desviación promedio de los átomos desde sus posiciones de equilibrio conforme aumenta la temperatura, en carbono a muy alta presión, fue posible determinar que la región de estabilidad de la fase sólida se circunscribe a una región del espacio de presión y temperatura ubicada bajo la curva que representa el 11% de desviación promedio de los átomos con respecto a las distancias interatómicas del material. Lo anterior proporciona un criterio aproximado pero confiable para sugerir el valor máximo de estabilidad de sólidos presurizados, el

**Citation:** Montoya JA, Cogollo-Olivo BH. Estimation of suitable upper-limits for temperature, in stability comparisons between solid phases at high pressures. Study cases: carbon, oxygen, and fluorine. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.* 47(182):37-50, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1821>

**Editor:** María Elena Gómez de Prieto

**\*Corresponding autor:**

Javier A. Montoya;  
[jmontoyam@unicartagena.edu.co](mailto:jmontoyam@unicartagena.edu.co)

**Received:** November 21, 2022

**Accepted:** December 26, 2022

**Published on line:** February 24, 2023



This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

cual es relativamente simple de calcular representando al mismo tiempo una opción atractiva si no existen datos experimentales ni cálculos teóricos de fusión, o si estos no son concluyentes, situación que se aprovechó aplicando el criterio a los sistemas de oxígeno y flúor.

**Palabras clave:** Lindemann; Fusión; DFT; Cuasi-Armónico; Alta Presión; Diamante.

## Introduction

Phase diagrams of simple pure substances at extreme pressure and temperature (P-T) are of great interest for understanding the internal conditions of planets in our solar system and in exoplanets. From a purely fundamental point of view, the study of the stability of atomic structures and the behavior of the electronic clouds inside simple materials upon changes in pressure and temperature, can help scientist to build a deeper understanding of the quantum mechanical nature of matter and its practical implications. In recent years, our research group has studied the high P-T phase diagrams of carbon (**Cogollo-Olivo**, 2020), oxygen (**Cogollo-Olivo et al.**, 2018), and one of their mixtures: CO<sub>2</sub> (**Cogollo-Olivo et al.**, 2020). Carbon dioxide was studied theoretically within a region of pressures that is currently dominated experimentally by the Diamond Anvil Cell (DAC) technique (**Loveday**, 2012). DAC is the most favored technique for studies of matter starting at pressures around 5 Giga-pascals (GPa) and reach values that exceed by far the maximum pressure achievable by large-volume hydraulic-presses, since DAC's pressure range can extend up to several hundredth GPa. As a matter of fact, nowadays it's not too challenging to obtain reliable measurements for physical properties of matter from samples compressed up to 200 GPa, although, also pressures of 750 GPa and above have been reported by compressing noble metals such as osmium and rhenium (**Dubrovinsky et al.**, 2015; **Dubrovinskaia et al.**, 2016). Regarding finite temperature studies, DACs can be fitted inside cryostats to study the behavior of matter under high pressure and very low temperature (**Somayazulu et al.**, 2019), while, for high temperature studies, a conventional resistive heating device can be attached to the DAC to produce very precise temperatures that can go up to a few thousand Kelvin at the location of the sample (**Santoro et al.**, 2020). Much higher temperatures can also be reached by laser-heating techniques, where the temperature of the sample is determined close to the heated spot from the light emitted using a black-body radiation model and also calculating its decay across the heated sample from known values for the thermal conductivity of the sample, to infer its temperature at places away from the laser heating spot according to the calculated thermal gradient (**Goncharov et al.**, 2009; **Montoya & Goncharov**, 2012). Even with all these outstanding experimental advances for measuring the properties of matter at relatively high P-T conditions, CO<sub>2</sub> remained very challenging to describe in a region with pressure going from 10 to 50 GPa and temperatures from 0 to 2000 K, which is comfortably within the access of current DAC implementations. The observed uncertainties in CO<sub>2</sub>'s phase diagram were not due to limitations on the experimental techniques at said P-T conditions, they existed, instead, due to this molecule's nature itself. CO<sub>2</sub> forms very stable molecular solid phases that are difficult to reconfigure into new ones, even after reaching conditions where the previous phase is no longer stable. The theoretical work that was done at our group was key for clarifying previous misconceptions related to the real thermodynamic regime of stability for each experimentally reported crystalline form. We achieved this by comparing their enthalpies at 0 K, including also the zero-point energy, and performing stability comparisons between solid phases that included finite temperature contributions to the Helmholtz free energy, calculated within the Quasi-Harmonic-Approximation (QHA), allowing us to construct also the Gibbs free energy of the system (**Cogollo-Olivo et al.**, 2020). This last statement begs the question: Up to what temperature is it still meaningful to compare free energies between solid crystalline phases? On a first approach, the answer to this question is two-fold, first, there is the aspect related to the P-T conditions of validity for the technique that is used to calculate the temperature contributions to the free energy and, second, there is the aspect of the temperature limit for



which a substance stops having a solid form and moves towards melting. As an example of the first aspect just mentioned, a calculation of the Debye temperature ( $\Theta_D$ ) for CO<sub>2</sub>'s molecular forms was performed, because it is a commonly accepted rule that increasingly relevant contributions coming from anharmonicities usually start to appear at temperatures around or higher than  $1.2\Theta_D$  (Baroni *et al.*, 2010; Angel *et al.*, 2019), therefore, it seems relevant to estimate this temperature limit when using non-anharmonic treatments such as QHA. Luckily, the limit of validity for the QHA treatment usually moves higher in temperature upon increasing pressure (Baroni *et al.*, 2010; Angel *et al.*, 2019; Anderson, 1995). As a concrete example, the  $1.2\Theta_D$  limit had values between 3485 K and 3500 K for all the molecular forms of CO<sub>2</sub> that we considered in our previous study, even at their lowest pressure (10 GPa), implying that 3485 K would be a reasonable upper limit for the temperature in the entire pressure range of our study (Cogollo-Olivo *et al.*, 2020). However, considering the second aspect of the answer given earlier regarding melting, even if our last statement suggested that for CO<sub>2</sub> one could keep comparing solid phases up to  $1.2\Theta_D$  in order to find out which one gets stabilized due to entropy contributions within QHA, it is worth noticing that if the experimental evidence for melting is taken into account it doesn't make any sense to go above 800 K in our solid vs. solid calculations. Therefore, in the current work we will care about determining the conditions for melting, since, as we will see, at high pressures the transition towards the liquid often occurs at temperatures that are well within QHA's limit of validity.

Besides being the major constituent of CO<sub>2</sub>, oxygen is very interesting in its own right, for example, in its molecular form O<sub>2</sub> exhibits a very rich phase diagram and a variety of electronic properties, going from being an insulator (Crespo *et al.*, 2014) to becoming a metal (Akahama *et al.*, 1995), then an antiferromagnet (Nicol *et al.*, 1979; Schiferl *et al.*, 1983; Gorelli *et al.*, 2002; Goncharenko *et al.*, 2004), and finally a superconductor (Ma *et al.*, 2007; Weck *et al.*, 2009). Apart from that variety of properties, which have been experimentally observed at pressures between 0 and 130 GPa, oxygen also shows an interesting behavior due to a strong lone-pair repulsion in its extended solid forms, that become more stable than its molecular forms at Tera-pascal (TPa) pressures (Sun *et al.*, 2012; Cogollo-Olivo *et al.*, 2018). Oxygen offers an example of a situation where the crude extrapolation of its melting line, based on theoretical and experimental data, yields the unrealistic melting temperature of 26000 K around 2 TPa (Weck *et al.*, 2007; Goncharov *et al.*, 2011). This is so, because no direct data has been obtained close to those extreme conditions and the referred extrapolation is based on data below 100 GPa that can, therefore, be very inaccurate at much higher pressures. Still, this crude estimation provided a reasonable justification for assessing the relative stability between solid phases of oxygen at TPa pressures by comparing their free energies within QHA at temperatures going up to 8000 K (Cogollo-Olivo *et al.*, 2018), showing that within that temperature range two previously unknown triple points between solid phases can be found and it still remains to see if they can be detected experimentally.

Although the behaviour of oxygen at TPa pressures remains interesting and open to further study, the results contained in our present work are supported by evidence obtained when analyzing the other constituent element of CO<sub>2</sub>, *i.e.*, carbon. This element is nonmetallic and is also the fourth most abundant element in the universe by mass. Carbon assumes the diamond phase around 10 GPa and stays with it as its most stable phase up to roughly 1 TPa. Recognized as a "miracle material" due to its well-known outstanding thermal conductivity, transparency, hardness, overall mechanical stability, and interesting properties upon the introduction of selected impurities, diamond is very relevant for current and future technological applications in industry and society. In astrophysics, diamond has been predicted to exist in massive amounts within the interior of some gas giants in our solar system (Ross, 1981), as well as in the interior of large extra-solar planets where carbon is expected to reach also post-diamond solid phases due to extreme pressures. It is not surprising then, that due to its importance and wide range of stability, diamond has become the archetype of a mono-atomic covalent solid and has been extensively studied

under extreme conditions to pursue a fundamental understanding of matter. The limits to diamond's stability and its overall behaviour have always been tested with state-of-the-art experimental techniques, therefore, as soon as a new method for applying higher pressures is developed diamond is always a forefront candidate to apply said method. Hence, the recently developed ramp-compression shock-wave technique, which borrows technological developments from high power laser facilities that were built to achieve nuclear fusion by compressing hydrogen, has been no exception to diamond's appeal (**Smith et al.**, 2014; **Swift et al.**, 2022). Also, being of high interest for theoretical studies, it is known that atomistic simulations produce two main post-diamond stable phases at low temperatures, *i.e.*, BC8, which has a small electronic band-gap when compared to diamond's but is still covalent (**Grumbach & Martin**, 1996; **Correa et al.**, 2006; **Correa et al.**, 2008; **Martinez-Canales et al.**, 2012; **Benedict et al.**, 2014) and a simple cubic (SC) phase, which is metallic (**Martinez-Canales et al.**, 2012; **Benedict et al.**, 2014). In this system, same as for oxygen, the enormous pressures that are involved in the study of carbon's solid-liquid interface close to its transition from diamond to BC8, make it very challenging to get an accurate estimation for the melting curve purely by extrapolating available experimental data (**Alder & Christian**, 1961; **Bundy**, 1980). Several attempts to determine the melting line of carbon at very high pressures have also been made theoretically (**Grumbach & Martin**, 1996; **Wang et al.**, 2005; **Correa et al.**, 2008; **Benedict et al.**, 2014; **Schöttler et al.**, 2016), but due to lack of consistency in the results there is no consensus on the theoretical melting lines existing up to this date.

Although no detailed analytical model explaining the melting temperature exists, we estimated a region for carbon's solid-to-liquid transition based on a purely phenomenological vibrational approach known as the Lindemann's criteria, which considers only the properties of the solid phase. Following Einstein's model of a solid made of harmonic oscillators arranged in a simple cubic lattice, the original formulation of this criteria relied on the assumption that the atomic vibrations in the solid could be represented just in terms of its Debye frequency at high enough temperature. Therefore, in the way it was originally stated, the criteria use macroscopic knowledge to calculate a quantity known as the Lindemann's ratio ( $L$ ), in terms of the temperature of the system, the atomic mass number, its volume, and the Debye temperature. This ratio, presented in Lindemann's original work just as a proportionality constant, was believed to reach an universal critical value for all materials at melting (**Grüneisen**, 1926), derived from the assumption that at the transition temperature towards the liquid phase the amplitude of the thermal displacements due to the oscillation of the atoms would reach one-half the inter-atomic distance less the atom's diameter, allowing direct contact between neighboring atoms (**Lindemann**, 1910). Later, it became evident that the atomic displacements at melting were not that large and also the universality didn't seem to hold, instead, actual values of  $L$  coming from experimental data and simulations for simple systems spanned a range going from 0.05 to 0.2 depending on factors such as crystal structure, nature of inter-particle interactions, and magnitude of quantum effects, among others (**Chakravarty et al.**, 2007). Still, the original assumption was not completely wrong, since this classic formulation done by Lindemann has been found recently to predict melting temperatures at ambient pressure with an uncertainty lower than 22 % for 39 simple systems, by using an exact same value of  $L$ , which is of the order of 0.1, for each element belonging to a given group of the periodic table (**Vopson et al.**, 2020). This establishes  $L$ , at present, as the only available predictive phenomenological tool for understanding solid-liquid coexistence conditions for a range of metals and geologically important minerals with very high melting temperatures. In fact, there are connections between Lindemann's relation and other well established theories, suggesting that it could be more than just a semi-empirical rule (**Gilvarry**, 1956; **Ross**, 1969).

Nowadays, the most widely adopted definition of Lindemann's criteria is the reformulation provided by Gilvarry (**Gilvarry**, 1956), who presented a description of this criteria relating it directly to microscopic quantities taken from the vibrational response of the

system at finite temperature, demonstrating that for a crystalline phase  $L$  is the fraction between the root-mean-squared displacement of the atoms and the inter-atomic spacing at a given temperature. Gilvarry also suggested that this ratio should be universal if the main assumptions of the models behind its estimation stay valid, meaning, within a sub-category of well-behaved isotropic mono-atomic solids. In fact, previous works using Lindemann's criteria were expected to be inexact by design and they could hope at best only for an approximate agreement between theory and experiment. For example, they had limited resources available for performing complex calculations and in some cases had to restrict the available frequencies and the orientations of the vibrational modes in the solids, or calculated those together with the inter-atomic distances using approaches from classical mechanics that were limited by the type of structural ordering considered or the interatomic potential used, such as Lennard-Jones and its variants, Gaussian core model, inverse-power potentials, etc. On the other hand, the hard-sphere system represents the simplest nontrivial liquid with a freezing transition, and is thus the prototype of a model for nearly spherical closed-shell atoms or molecules, where theories and simulations of freezing can directly be compared and have offered consistent values for  $L$  between theory, simulations, and experiments, being this system where density functional theory has had a notable success (Löwen, 1994). First principle calculations offer essentially a test for the theory of the solid state because of their high accuracy, in this context Lindemann's melting rule has been obtained from first principles for real materials in the past (Stroud & Ashcroft, 1972; Bilgram, 1987), finding values for its ratio around 0.13, which coincide almost exactly with first principles values of  $L$  obtained for the melting of hard-sphere solids (Young & Alder, 1974; Ohnesorge *et al.*, 1993; Murray & Grier, 1996), failing only for extremely soft potentials that would imply long range microscopic interactions (Löwen, 1994). Also at ambient pressure, others have reported this criteria to work very well for rare gases and mono-atomic metals, in particular the alkali ones, which are composed of spherical or nearly spherical units that are characterized predominantly by two-body central bonding forces (Bilgram, 1987). A successful application of the criteria at ambient pressure excludes so far radioactive elements, rare-earths, and semiconductor elements (Vopson *et al.*, 2020). Here, for our dense and highly symmetric mono-atomic materials under extreme conditions, we do not consider heavy elements, surface effects, nor lattice defects, also, the pressures considered are so high that metallization occurs or is close to occur in all our studied crystalline phases, making long range interactions far from being predominant and removing most of the divergences from an idealized hard-sphere model.

Summarizing, in this work, avoiding the computational sophistication involved in finding a very precise melting curve, we attempt to locate the maximum temperature for three solid phases of diamond up to which meaningful stability comparisons between them can be made at TPa pressures, by testing the Lindemann's criteria (Lindemann, 1910; Gilvarry, 1956) within QHA. We managed to approximate carbon's melting temperature quantitatively and the shape of its melting line with high certainty and at a relatively low computational cost, being then able to suggest a limiting value for  $L$  corresponding to the temperature above which melting is most likely to have already occurred for most, if not all, materials under extreme conditions. The hypothesis of a close-to-universal  $L$  was then applied to the cases of oxygen and fluorine, where no direct experimental or theoretical data is available for melting conditions at TPa pressures. The use of QHA for this purpose is well justified, since it is not unusual that the elastic properties of a crystalline solid remain well behaved right up to its melting point (Hunter, 1942), therefore, developing anharmonicities or a softening of the material is not a prerequisite before melting. As a matter of fact, these so called "catastrophe hypotheses" about mechanical properties hinting towards lattice instability before melting, would be incompatible with the existence of super-heated crystals (Bilgram, 1987). Instead, it has been proposed that a more accurate hypothesis for the conditions leading to melting, from a first principles perspective, seems

to be the disappearance of the nucleation barrier at the surface of the material due to an increase of the root-mean-square amplitude of the thermal vibrations (**Stroud & Ashcroft, 1972**), meaning that using QHA in the application of Lindemann's rule should be a valid approach in most cases.

## Materials and Methods

Carbon was examined in the pressure range going from 0.25 to 3.50 TPa, which includes diamond as well as two post-diamond phases, BC8 and SC. To obtain the structural parameters for all the studied phases, we performed variable-cell optimization calculations at steps of 0.25 TPa within Density Functional Theory (DFT) (**Giannozzi et al., 2009, 2017**), using a projector augmented wave pseudopotential (**Blöchl, 1994**) with six explicit electrons per atom. In this work, the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Generalized Gradient Approximation (GGA) of the exchange-correlation functional was used (**Perdew et al., 1996**). To describe electrons, the kinetic energy cutoff of the plane-wave basis set was set to 200 Ry, while, for integrating the first Brillouin-zone with the Monkhorst-Pack method (**Pack & Monkhorst, 1977**),  $k$ -point grids of  $8 \times 8 \times 8$ ,  $4 \times 4 \times 4$ , and  $32 \times 32 \times 32$ , were used in the cases of diamond, BC8, and SC, respectively, to ensure a converged  $k$ -point sampling with similar  $k$ -point densities for each size of the unit-cell. These parameters ensured an energy convergence of at least 1 meV/atom.

Finite temperature studies were possible thanks to the calculation of phonon frequencies at zero temperature with harmonic dynamical matrices that were obtained within Density Functional Perturbation Theory (DFPT) in the linear response regime (**Baroni et al., 2001**) with a converged  $\mathbf{q}$ -point grid of  $2 \times 2 \times 2$  for diamond and BC8, while  $6 \times 6 \times 6$  was used instead for the smaller SC cell. Finite-temperature contributions to the Helmholtz free energy were computed by means of QHA (**Leibfried & Ludwig, 1961; Baroni et al., 2010**) from 0 to 10000 K, with the relation:

$$F(V, T) = U_0(V) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{qs}} \hbar \omega_{\mathbf{qs}} + k_B T \sum_{\mathbf{qs}} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega_{\mathbf{qs}}/k_B T)], \quad (1)$$

where  $\omega_{\mathbf{qs}}$  is the frequency of the mode  $\mathbf{s}$  at point  $\mathbf{q}$  in the Brillouin Zone and a given volume  $V$ ;  $U_0(V)$  is the ground state electronic energy of the crystal at volume  $V$ , and the second and third terms on the right-hand-side of the above equation are the zero-point energy (ZPE) and the thermal vibrational contribution to the free energy, respectively, at volume  $V$ . All calculations described so far were performed using the QUANTUM-ESPRESSO package (**Giannozzi et al., 2009, 2017**).

We then fitted the Helmholtz free energy and the volume of each phase at different temperatures to a 3<sup>rd</sup> order Birch-Murnaghan equation of state, with a variance ( $\chi^2$ ) of order  $10^{-5}$  or better for all fits. With the previous data, the Gibbs free energy was calculated as:

$$G(P, T) = F[V(P, T), T] + PV(P, T). \quad (2)$$

Oxygen and fluorine followed an equivalent treatment. In what follows, if no extra details are given it means that the settings and methods are the same as carbon's, explained above.

For oxygen we selected the two structures that were found to be stable at high temperature in the range of pressure of this study, 1 to 6 TPa: a molecular structure with symmetry  $R\bar{3}m$  and a non-molecular structure  $Fmmm$ . The valence electron wavefunctions were expanded in a plane-wave basis set with a kinetic energy cutoff of 400 Ry. For the primitive cells of the two phases of oxygen considered in this study the size of the  $k$ -point grids are  $18 \times 18 \times 18$  and  $8 \times 16 \times 16$ , respectively. When the metallic state was present, the calculations were done using the Fermi-Dirac smearing technique with a width of 43 meV, to account for the electronic entropy at 500 K. This width was kept fixed while calculating the vibrational properties at all temperatures, since this smearing term's

contribution was found to be not very temperature dependent. The vibrational properties for oxygen at  $T = 0$  K were also calculated using DFPT and the  $q$ -point grids used to obtain the dynamical matrices were as follows:  $4 \times 4 \times 4$  for  $R\bar{3}m$  and  $2 \times 4 \times 4$  for  $Fm\bar{3}m$ .

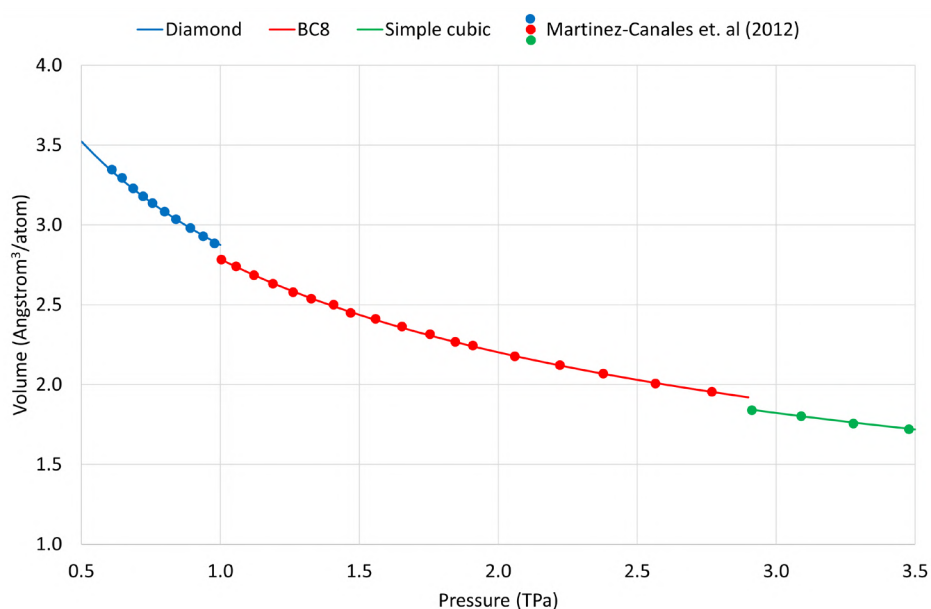
For the solid phases of fluorine, detailed calculations were carried in the same pressure range as for oxygen, with its two most stable structures (Olson *et al.*, 2020; Duan *et al.*, 2021):  $Cmca$  and  $Pm\bar{3}n$ , using a projector-augmented wave pseudopotential with seven explicit valence electrons. The k-point grids for the Brillouin zone integration were also generated using the Monkhorst-Pack method with sizes  $16 \times 16 \times 16$  for both  $Cmca$  and  $Pm\bar{3}n$ . Other two phases were not included here because their range of stability is restricted to a very narrow region of pressures and, on top of that, the reports about their boundaries with phases  $Cmca$  and  $Pm\bar{3}n$  have been contradictory in previous works.

The Lindemann's ratio was calculated for each solid phase as the fraction between the root-mean-squared displacement for all the atoms at finite temperature and their respective nearest-neighbor distances (Lindemann, 1910; Grüneisen, 1926; Gilvarry, 1956). Therefore, this quantity depends on pressure through the change on the size of the unit cell which in turn depends on its elastic constants, that also characterize the vibrational displacement of the atoms in a solid system due to temperature. Within our current approach, the root-mean-squared displacement and volume for each cell at finite temperature came from the same QHA calculations that were performed previously for generating the Gibbs free energies, hence, the data that was required to produce the Lindemann's ratio came to us at almost zero additional computational effort. An useful reformulation of  $L$  in terms of lattice frequencies is provided in Eq. (3) of Ref. (Pal & Sharma, 1967).

## Results and Discussion

### Carbon

In figure 1, we present our calculated pressure vs. volume behavior for three relevant carbon phases in the pressure interval going from 0.5 to 3.5 TPa, showing very good agreement between our results and a previous work that also covered the equations of state for diamond, BC8, and SC, which was done by using very accurate pseudopotentials with small core radii and with all six electrons included explicitly (Martinez-Canales *et al.*, 2012).

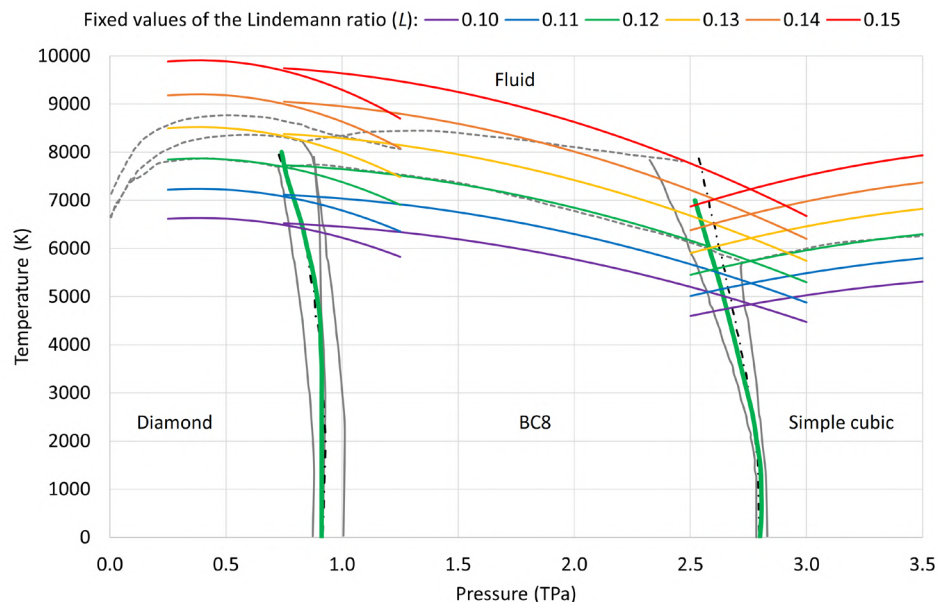


**Figure 1.** Pressure-volume relation coming from a fit to the 3<sup>rd</sup> order Birch-Murnaghan equation of state at 300 K for diamond and the two post-diamond phases BC8 and SC. Values extracted from Ref. (Martinez-Canales *et al.*, 2012) are displayed with circles for each phase at selected pressures

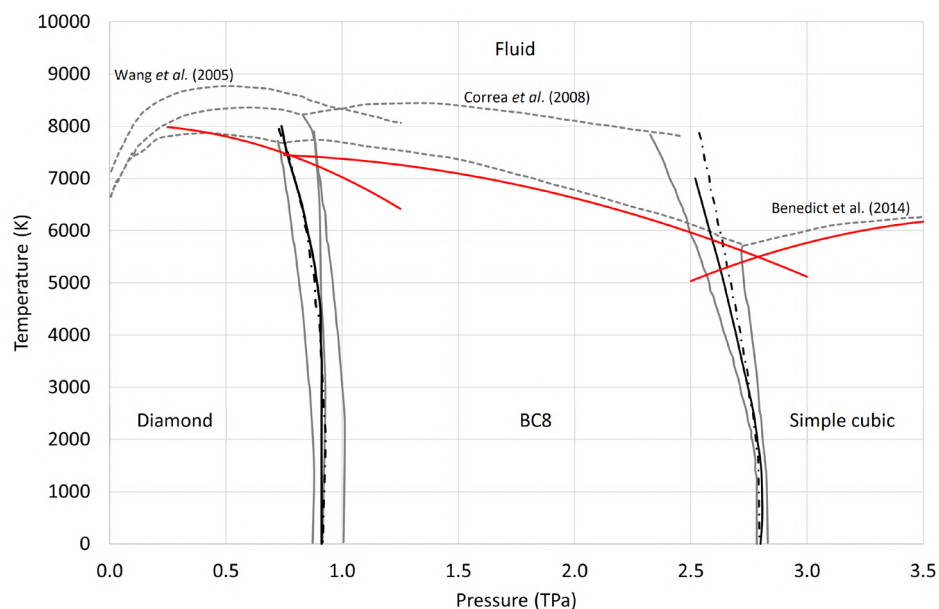


The phase-boundaries for diamond and post-diamond crystalline forms were calculated using the finite-temperature contribution to the free energy within QHA, as described in the Materials and Methods section. Our findings, vertical lines in green color shown in **figure 2**, are in excellent agreement with those including anharmonic effects performed by (Schöttler *et al.*, 2016), which are displayed with black vertical dotdashed lines between the studied solid phases. This suggests that QHA is indeed sufficiently accurate for calculating the most relevant thermodynamic properties in these three solid systems. Gray full vertical lines that are also presented in **figure 2**, correspond to solid-solid boundaries from alternative studies (Benedict *et al.*, 2014; Correa *et al.*, 2008) that are included here in addition to their calculations of the melting lines, which occupy temperatures above 6000 K and are shown with gray dashed lines in the same figure.

At the highest values within the temperature range of our thermal calculations, carbon is expected to become fluid for all three solid phases according to previous works (Wang *et al.*, 2005; Benedict *et al.*, 2014; Correa *et al.*, 2008) as seen in **figure 3**, therefore, in **figure 2** we show an estimation for the melting lines corresponding to each studied solid form. To this end, using a QHA level of treatment for temperature effects, we computed the P-T conditions required for reproducing pre-established values of  $L$ , by following the description given in the Materials and Methods section. The melting lines obtained by assuming different critical values of  $L$  are displayed in **figure 2**, where it becomes apparent that at all the considered pressures and also for all crystalline phases, the critical value for  $L$  that best describes the transition from solid to liquid in this chemical element seems to be, on average,  $L = 0.13$ . Meanwhile, a safe range of ratios that cover the discrepancies present in previous calculations of carbon's melting line, mentioned in the introduction, should go from 0.11 to 0.15, since those two values of  $L$  limit quite well the P-T region where results from previous theoretical calculations of melting are present (Wang *et al.*, 2005; Benedict *et al.*, 2014; Correa *et al.*, 2008). Let us stress again the fact that all these



**Figure 2.** Proposed phase diagram for carbon at extreme conditions including boundaries from previous theoretical works. Our calculated solid-solid phase boundaries (vertical thick green lines) from Ref. (Cogollo-Olivo, 2020), fall almost on top of calculations performed by (Schöttler *et al.*, 2016) that included small anharmonic corrections, displayed here in black dot-dashed vertical lines and almost covered by our data. Previously reported melting lines for three solid phases of carbon in the TPa regime (gray dashed lines above 6000 K) appear compared against our results (Cogollo-Olivo, 2020), which are shown here using lines in a color sequence going from purple to red in the range from  $L = 0.10$  to  $L = 0.15$ , respectively.



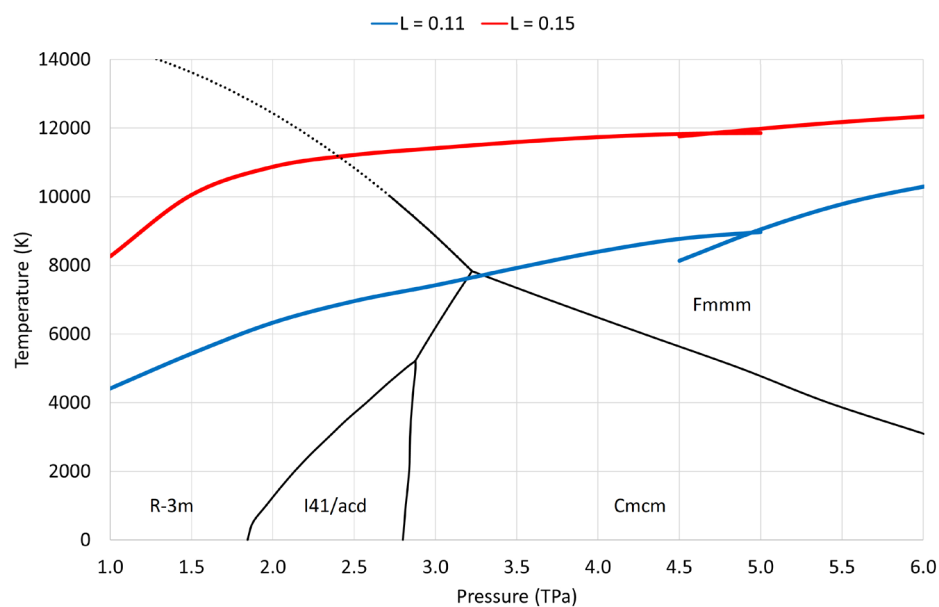
**Figure 3.** Carbon's melting line estimated using the change in entropy as a criteria, for the three phases in our study.

ratios work consistently well for diamond, BC8, and also for SC, enforcing the idea of  $L$  being universal, at least within certain categories of materials and conditions (Ross, 1969; Vopson *et al.*, 2020). As an additional test, we also considered that at the vicinity of carbon's solid to liquid transition the entropy change has been estimated in the past to lie somewhere between 20 and 30 J·mol/K (Wang *et al.*, 2005; Robinson & Wilson, 2013). We were then able to calculate a lower limit for the melting line using this criteria, as seen in figure 3, seeking a threshold of 20 J·mol/K for the change in carbon's entropy and finding that it coincided quite well with one of our previous approximations,  $L=1.12$  shown in green color in figure 2, as well as with previous work (Benedict *et al.*, 2014). This additional evidence establishes the Lindemann's criteria as a reliable method to constrain the P-T values taken by melting curves, which, as already mentioned, is also very stable as suggested by the fact that a very similar degree of accuracy in the estimation of the melting lines was obtained simultaneously for diamond, BC8, and the SC phases of carbon, starting from completely independent vibrational studies for each of them.

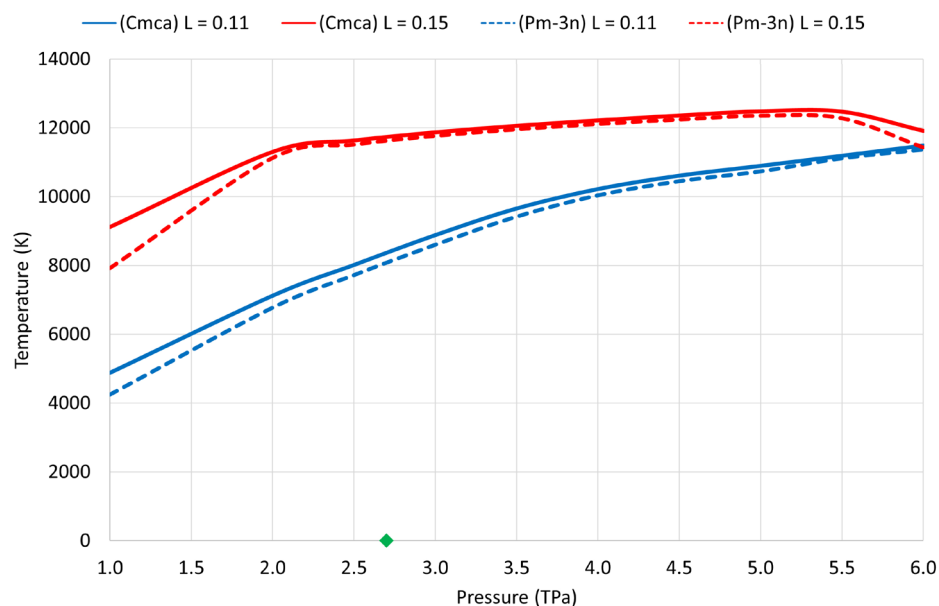
### ***Oxygen and Fluorine***

Encouraged by the previous findings, we now proceed to show the calculation of melting curves for two limiting values for the Lindemann's ratio that were established earlier,  $L=0.11$  and  $L=0.15$ , applied to the currently accepted stable phases of oxygen and fluorine, as shown in figures 4 and 5.

For oxygen, we can infer that a hypothetical melting line defined by  $L=0.13$ , i.e. right in the middle of the range enclosed with blue and red lines depicted in figure 4, would clearly stay above all the main interesting features that were presented in the conclusions of our earlier work about different solid oxygen phases (Cogollo-Olivo *et al.*, 2018). This newly estimated melting line is far below the one coming from a crude extrapolation of low-pressure data, which gave us a melting temperature of 26.000 K close to 2 TPa. Still, it is worth noticing that even at the lowest melting curve in our range, corresponding to  $L=0.11$ , the results of our previous work may stay valid and a triple point could still exist between the solid phases  $R\bar{3}m$ ,  $Cmcm$ , and  $Fmmm$  (Cogollo-Olivo *et al.*, 2018), within the expected errors, or perhaps it could become a quadruple point, joining these three solid forms with the liquid phase.



**Figure 4.** Oxygen's melting region was estimated within the range between  $L = 0.11$  and  $L = 0.15$ , starting from the two most stable solid phases at high temperature, according to previous studies.



**Figure 5.** Fluorine's melting region was also estimated in the range between  $L = 0.11$  and  $L = 0.15$ , starting from its two most stable solid phases, according to previous studies.

In the studied pressure range, going from 1 to 6 TPa, same as for oxygen, our melting studies made on fluorine dealt with two widely accepted stable crystalline forms taken from zero temperature studies:  $Cmca$  and  $Pm\bar{3}n$ . In terms of structural stability, although belonging to different groups in the periodic table, molecular fluorine closely resembles molecular oxygen due to their closely matching electronegativities, being also the highest in nature. Therefore, it is interesting to see in **figures 4 and 5** that their melting temperatures stayed quite similar in the entire range of pressure conditions, even as extreme as those in this study, and that their behaviors are clearly differentiated from the trend that is followed

by carbon's melting lines. Finally, although almost degenerated, it is important to notice that  $Cmca$ , full lines in **figure 5**, is more stable than  $Pm\bar{3}n$ , dashed lines, below 2.7 TPa at zero temperature.

## Conclusions

We performed calculations for several carbon phases to identify the P-T conditions that would keep constant the value of Lindemann's ratio ( $L$ ), which was studied in detail with proposed melting curves in the P-T space that correspond to six fixed values of  $L$  in the range from 0.1 to 0.15. We were able to establish that previous attempts at calculating the melting lines for this element can be located with high certainty within a range of  $L$  going from 0.11 to 0.15. This allowed us to test the validity of the Lindemann's criteria, which establishes that it is very likely to find the P-T conditions for melting around a single universal value of  $L$ . We found that by fixing the ratio to just one of such values ( $L=0.13$ ) we can represent very well on average all previously calculated carbon's melting lines for its three solid phases considered in this study.  $L=0.13$  is also the value that results from models of hard-sphere solids and provides an outstanding agreement with earlier theoretical estimations that required a much higher computational effort, as well as with an estimation based on the expected changes in entropy across carbon's melting line, for all the solid phases. These findings position the Lindemann's ratio criteria as a robust and computationally inexpensive method to constrain the temperatures at which meaningful comparisons of the relative stability between solid phases should be made, by setting, according to our results for carbon, two limiting values ( $L=0.11$  and  $L=0.15$ ) as boundaries for a safe estimation on a region in the P-T space under which it makes sense to assume that solid phases can still be present. Finally, since  $L$ 's definition is not restricted to the use of a particular approximation for obtaining the amplitudes of the atomic displacements as a function of the applied temperature, it may be worth testing Lindemann's criteria using an anharmonic approximation to estimate the atomic displacements in cases where lattice instability is known to exist.

## Acknowledgements

JAM and BHC-O are very grateful to Sandro Scandolo for the fruitful discussions about the cases of study cited in this work. To the Abdus Salam ICTP for continuous support, also through the Associates Programme (2020-2025) during the years previous to this work. To the Universidad de Cartagena for its support through internal funds and its HPC facility (ROSMME). Finally, BHC-O wishes to thank MINCIENCIAS for its current support through the "Convocatoria fortalecimiento de vocaciones y formación en CTeI para la reactivación económica en el marco de la postpandemia 2020 - Número 891 de 2020 - Modalidad 2".

## Contribution of the authors

JAM: Constructed the driving motivation behind this original contribution, in the terms described in the introduction. ALL authors participated in doing and guiding the calculations, generating the most relevant figures, organizing a comprehensive body of references, analyzing the results and drawing the main conclusions.

## Conflict of interests

The authors declare that they do not have any conflict of interest in relation to the content of this work or its financial support.

## References

Akahama, Y., Kawamura, H., Häusermann, D., Hanfland, M., Shimomura, O. (1995). New high-pressure structural transition of oxygen at 96 gpa associated with metallization in a

- molecular solid. *Physical Review Letters*, 74(23), 4690-4693.
- Alder, B. J., Christian, R. H.** (1961). Behavior of strongly shocked carbon. *Physical Review Letters*, 7, 367-369.
- Anderson, O.** (1995). *Equations of state of solids for geophysics and ceramic science*. New York: Oxford University Press.
- Angel, R. J., Miozzi, F., Alvaro, M.** (2019). Limits to the validity of thermal-pressure equations of state. *Minerals*, 9(9), 562.
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P.** (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73, 515.
- Baroni, S., Giannozzi, P., Isaev, E.** (2010). Density-functional perturbation theory for quasiharmonic calculations. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, 71, 39-57.
- Benedict, L. X., Driver, K. P., Hamel, S., Militzer, B., Qi, T., Correa, A. A., Saul, A., Schwegler, E.** (2014). Multiphase equation of state for carbon addressing high pressures and temperatures. *Physical Review B*, 89, 224109.
- Bilgram, J. H.** (1987). Dynamics at the solid-liquid transition: Experiments at the freezing point. *Physics Reports*, 153(1), 1-89.
- Blöchl, P. E.** (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50, 17953-17979.
- Bundy, F. P.** (1980). The p, t phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 85(B12), 6930-6936.
- Chakravarty, C., Debenedetti, P. G., Stillinger, F. H.** (2007). Lindemann measures for the solid-liquid phase transition. *The Journal of Chemical Physics*, 126(20), 204508.
- Cogollo-Olivo, B. H.** (2020). *Phase stability of carbon, oxygen and carbon dioxide under extreme p-t conditions, beyond the harmonic approximation* (Ph. D. Thesis). Universidad de Cartagena.
- Cogollo-Olivo, B. H., Biswas, S., Scandolo, S., Montoya, J. A.** (2018). Phase diagram of oxygen at extreme pressure and temperature conditions: An ab initio study. *Physical Review B*, 98(9), 094103.
- Cogollo-Olivo, B. H., Biswas, S., Scandolo, S., Montoya, J. A.** (2020). Ab initio determination of the phase diagram of CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures. *Physical Review Letters*, 124(9), 095701.
- Correa, A. A., Benedict, L. X., Young, D. A., Schwegler, E., Bonev, S. A.** (2008). First-principles multiphase equation of state of carbon under extreme conditions. *Physical Review B*, 78, 024101.
- Correa, A. A., Bonev, S. A., Galli, G.** (2006). Carbon under extreme conditions: Phase boundaries and electronic properties from first-principles theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(5), 1204-1208.
- Crespo, Y., Fabrizio, M., Scandolo, S., Tosatti, E.** (2014). Collective spin 1 singlet phase in high-pressure oxygen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(29), 10427-10432.
- Duan, D., Liu, Z., Lin, Z., Song, H., Xie, H., Cui, T., Pickard, C.J., Miao, M.** (2021). Multistep dissociation of fluorine molecules under extreme compression. *Physical Review Letters*, 126, 225704.
- Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Solopova, N. A., Abakumov, A., Turner, S., Hanfland, M., Bykova, E., Bykov, M., Prescher, C., Prakapenka, V.B., Petitgirard, S., Chuvashova, I., Gasharova, B., Mathis, Y.L., Ershov, P., Snigireva, I., Snigirev, A.** (2016). Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond. *Science Advances*, 2(7), e1600341.
- Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Bykova, E., Bykov, M., Prakapenka, V., Prescher, C., K Glazyrin K., Liermann H-P., Hanfland M., Ekholm M., Feng Q., Pourovskii L.V., Katsnelson M.I., Wills J.M., Abrikosov, I. A.** (2015). The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals. *Nature*, 525(7568), 226-229.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., DalCorso, A., deGironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R.A., Ferretti, a., Floris, A., Fratesi, G., Fugallo, G., . . . Baroni, S.** (2017). Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29, 465901.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Corso A.D., deGironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., . . . Wentz-covitch, R. M.** (2009). Quantum espresso: A modular and open-source software project for



- quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 21832390.
- Gilvarry, J. J.** (1956). The lindemann and graneisen laws. *Physical Review*, 102, 2.
- Goncharenko, I. N., Makarova, O. L., Ulivi, L.** (2004). Direct determination of the magnetic structure of the delta phase of oxygen. *Physical Review Letters*, 93(5), 055502.
- Goncharov, A. F., Montoya, J. A., Subramanian, N., Struzhkin, V. V., Kolesnikov, A., Somayazulu, M., Hemley, R. J.** (2009). Laser heating in diamond anvil cells: developments in pulsed and continuous techniques. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16(6), 769-772.
- Goncharov, A. F., Subramanian, N., Ravindran, T. R., Somayazulu, M., Prakapenka, V. B., Hemley, R. J.** (2011). Polymorphism of dense, hot oxygen. *Journal of Chemical Physics*, 135(8), 84512.
- Gorelli, F., Santoro, M., Ulivi, L., Hanfland, M.** (2002). Crystal structure of solid oxygen at high pressure and low temperature. *Physical Review B*, 65(17), 172106.
- Grumbach, M. P., Martin, R. M.** (1996). Phase diagram of carbon at high pressures and temperatures. *Physical Review B*, 54, 15730-15741.
- Grüneisen, E.** (1926). Zustand des festen körpers. In C. Drucker et al. (Eds.), *Thermische eigenschaften der stoffe* (pp. 1-59).
- Hunter, L.** (1942). The variation with temperature of the principal elastic moduli of nacl near the melting point. *Physical Review*, 61, 84-90.
- Leibfried, G., Ludwig, W.** (1961). Theory of anharmonic effects in crystals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 12(C), 275-444.
- Lindemann, F. A.** (1910). Ueber die berechnung molekularer eigenfrequenzen. *Physikalische Zeitschrift*, 11, 609-612.
- Loveday, J.** (2012). *High-pressure physics*. Chapman Hall.
- Löwen, H.** (1994). Melting, freezing and colloidal suspensions. *Physics Reports*, 237(5), 249-324.
- Ma, Y., Oganov, A. R., Glass, C. W.** (2007). Structure of the metallic  $\zeta$ -phase of oxygen and isosymmetric nature of the  $\varepsilon$ - $\zeta$  phase transition: Ab initio simulations. *Physical Review B*, 76(6), 064101.
- Martinez-Canales, M., Pickard, C. J., Needs, R. J.** (2012). Thermodynamically stable phases of carbon at multiterapascal pressures. *Physical Review Letters*, 108, 045704.
- Montoya, J. A., Goncharov, A. F.** (2012). Finite element calculations of the time dependent thermal fluxes in the laser-heated diamond anvil cell. *Journal of Applied Physics*, 111(11), 112617.
- Murray, C. A., Grier, D. G.** (1996). Video microscopy of monodisperse colloidal systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 47(1), 421-462.
- Nicol, M., Hirsch, K. R., Holzappel, W. B.** (1979). Oxygen phase equilibria near 298 k. *Chemical Physics Letters*, 68(1), 49-52.
- Ohnesorge, R., Löwen, H., Wagner, H.** (1993). Density distribution in a hard-sphere crystal. *Europhysics Letters*, 22(4), 245.
- Olson, M. A., Bhatia, S., Larson, P., Militzer, B.** (2020). Prediction of chlorine and fluorine crystal structures at high pressure using symmetry driven structure search with geometric constraints. *The Journal of Chemical Physics*, 153(9), 094111.
- Pack, J. D., Monkhorst, H. J.** (1977). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 16, 1748-1749.
- Pal, S., Sharma, P. K.** (1967). On lindemann's melting criterion. *Physica Status Solidi B*, 23(1), 361-364.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M.** (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
- Robinson, D. R., Wilson, M.** (2013). The liquid $\leftrightarrow$ amorphous transition and the high pressure phase diagram of carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(15), 155101.
- Ross, M.** (1969). Generalized lindemann melting law. *Physical Review*, 184, 1.
- Ross, M.** (1981). Polymorphism of dense, hot oxygen. *Nature*, 292(5822), 435-436.
- Santoro, M., Hajeb, A., Gorelli, F. A.** (2020). Resistively heated, high pressure, membrane and screw driven diamond anvil cell. *High Pressure Research*, 40(3), 379-391.
- Schiferl, D., Cromer, D.T., Schwalbe, L.A., Mills, R.L.** (1983). Structure of 'orange'  $18\text{o}_2$  at 9.6 gpa and 297 k. *Acta Crystallographica Section B*, 39(39), 153-157.
- Schöttler, M., French, M., Cebulla, D., Redmer, R.** (2016). Free energy model for solid high-pressure phases of carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(14), 145401.
- Smith, R.F., Eggert, J.H., Jeanloz, R., Duffy, T.S., Braun, D.G., Patterson, J.R., Rudd, R.E., Biener, J., Lazicki, A.E., Hamza, A.V., Wang J., Braun, T., Benedict, L.X., Celliers, P.M.,**

- Collins, G.W.** (2014). Ramp compression of diamond to five terapascals. *Nature*, *511*, 330-333.
- Somayazulu, M., Ahart, M., Mishra, A.K., Geballe, Z.M., Baldini, M., Meng, Y., Struzhkin, V.V., Hemley, R.J.** (2019). Evidence for superconductivity above 260 k in lanthanum superhydride at megabar pressures. *Physical Review Letters*, *122*(2), 027001.
- Stroud, D., Ashcroft, N. W.** (1972). Theory of the melting of simple metals: Application to na. *Physical Review B*, *5*, 371-383.
- Sun, J., Martinez-Canales, M., Klug, D.D., Pickard, C.J., Needs, R.J.** (2012). Persistence and eventual demise of oxygen molecules at terapascal pressures. *Physical Review Letters*, *108*(4), 045503.
- Swift, D.C., Heuze, O., Lazicki, A., Hamel, S., Benedict, L.X., Smith, R.F., McNaney, J.M., Ackland, G.J.** (2022). Equation of state and strength of diamond in high-pressure ramp loading. *Physical Review B*, *105*, 014109.
- Vopson, M. M., Rogers, N., Hepburn, I.** (2020). The generalized lindemann melting coefficient. *Solid State Communications*, *218*, 113977.
- Wang, X., Scandolo, S., Car, R.** (2005). Carbon phase diagram from ab initio molecular dynamics. *Physical Review Letters*, *95*, 185701.
- Weck, G., Desgreniers, S., Loubeyre, P., Mezouar, M.** (2009). Single-crystal structural characterization of the metallic phase of oxygen. *Physical Review Letters*, *102*(25), 255503.
- Weck, G., Loubeyre, P., Eggert, J. H., Mezouar, M., Hanfland, M.** (2007). Melting line and fluid structure factor of oxygen up to 24 gpa. *Physical Review B*, *76*(5), 054121.
- Young, D. A., Alder, B. J.** (1974). Studies in molecular dynamics. xiii. singlet and pair distribution functions for hard-disk and hard-sphere solids. *The Journal of Chemical Physics*, *60*(4), 1254-1267.

Artículo original

## Cohomología de Čech y Cuantización Topológica de Parámetros Físicos

### Čech Cohomology and Topological Quantization of Physical Parameters

 Guillermo A. González

Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

Artículo de posesión para la admisión de Guillermo A. González como miembro de Número de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

#### Resumen

En este trabajo se revisa el procedimiento de cuantización topológica basado en la cohomología de Čech. Se muestra cómo el método de cuantización se fundamenta en la libertad de escogencia del Lagrangiano apropiado para una teoría de campos, a partir de una familia de Lagrangianos que difieren entre sí por un término igual a una derivada total, de tal manera que la teoría de cohomología de Čech proporciona el lenguaje matemático correcto con el cual catalogar la información necesaria para obtener condiciones de cuantización de parámetros físicos. Posteriormente, se aplica este método a la cuantización topológica del monopolo magnético y de la constante GN de la gravitación universal de Newton.

**Palabras clave:** Topología Algebraica; Teorías de Campos; Teoría Cuántica.

#### Abstract

In this work, the topological quantization procedure based on the cohomology of Čech is reviewed. It is shown how the quantization method is based on the freedom of choice of the appropriate Lagrangian for a field theory, from a family of Lagrangians that differ from each other by a term equal to a total derivative, in such a way that that the cohomology theory of Čech provides the correct mathematical language with which to catalog the information needed to obtain quantization conditions for physical parameters. Subsequently, this method is applied to the topological quantization of the magnetic monopole and the constant GN of Newton universal gravitation.

**Keywords:** Algebraic Topology; Field Theories; Quantum Theory.

#### Introducción

Uno de los problemas más fundamentales e importantes de la física teórica es el de la determinación de condiciones de cuantización para ciertos parámetros tales como masas, cargas y constantes de acoplamiento. Este problema se remonta a los orígenes de la teoría cuántica, a comienzos del siglo pasado, cuando Planck, Bohr, Wilson y Sommerfeld formularon sus condiciones de cuantización para sistemas periódicos. En el transcurso del desarrollo de la física moderna se han utilizado diferentes clases de formalismos para llegar a la determinación de tales condiciones, incluyendo argumentos basados en teoría de grupos y otras ramas de las matemáticas. En particular, el desarrollo de la teoría cuántica de campos ha llevado a la aplicación, cada vez más extendida, de técnicas y conceptos de geometría y topología a la solución de esta clase de problemas.

**Citación:** González GA. Cohomología de Čech y Cuantización Topológica de Parámetros Físicos. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):51-71, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1782>

**Editor:** Gabriel Téllez Acosta

**Correspondencia:**

Guillermo Alfonso González Villegas;  
[guillego@uis.edu.co](mailto:guillego@uis.edu.co)

**Recibido:** 2 de octubre de 2022

**Aceptado:** 11 de enero de 2023

**Publicado en línea:** 26 de enero de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

Una de las aplicaciones más interesantes de la topología a la resolución de problemas físicos se encuentra en la cuantización de constantes de acoplamiento, cuyo primer ejemplo fue la condición de Dirac para la cuantización de la carga magnética (**Dirac**, 1931). En años recientes se han realizado numerosas investigaciones tendientes a dilucidar la relación entre la geometría, la topología y los problemas de cuantización. En particular, se ha reconocido que los argumentos homotópicos son muy útiles en la comprensión de dichos problemas (**Deser et al.**, 1982b; **Jackiw**, 1985, 2004; **Deguchi & Kitsukawa**, 2006; **Nettel et al.**, 2009). Ahora bien, es igualmente posible emplear argumentos co-homológicos para obtener las mismas condiciones de cuantización. Es más, se puede argüir que la estructura correcta para analizar estos problemas es la teoría de cohomología de Čech (**Alvarez**, 1985a, 1985b; **Freed**, 2000; **Matsuyama**, 2008; **Rahimizadeh et al.**, 2012; **Kouneiher**, 2018). Además, este método es más general, pues existen casos en los cuales no es posible aplicar argumentos homotópicos mientras que los argumentos cohomológicos si son aplicables, obteniéndose de una manera relativamente fácil condiciones topológicas de cuantización (**Grady & Sati**, 2021).

En este trabajo se revisa el procedimiento de cuantización topológica basado en la cohomología de Čech, de acuerdo con los trabajos de O. Alvarez (**Alvarez**, 1985a, 1985b; **González**, 2000; **Matsuyama**, 2008; **Aguilar**, 2018). Se muestra cómo el método de cuantización se fundamenta en la libertad de escogencia del Lagrangiano apropiado para una teoría de campos, a partir de una familia de Lagrangianos que difieren entre sí por un término igual a una derivada total. Posteriormente, se aplica este método a la cuantización topológica del monopolo magnético y de la constante  $G_N$  de la gravitación universal de Newton. Este trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera. Inicialmente se presentan las ideas fundamentales del método de cuantización y su relación con la teoría de cohomología de Čech. A continuación, se aplica dicho procedimiento para obtener la conocida condición de Dirac para la cuantización de la carga magnética (**Dirac**, 1931), considerando la interacción de una partícula cargada con el campo magnético de un monopolo. Luego se considera una posibilidad más general para la cuantización de la carga magnética, aplicando el método de cuantización a una teoría de campos en 4 dimensiones. Posteriormente se plantea la cuantización topológica de la constante de Newton  $G_N$  considerando un modelo sigma supersimétrico acoplado a gravedad. Por último, se concluye este trabajo analizando los aspectos más importantes de los ejemplos tratados.

## Cuantización Topológica y Cohomología de Čech

### *Características Topológicas de la Formulación Lagrangiana*

Consideremos una teoría de campos en la cual el espacio-tiempo es una variedad  $M$ , sin frontera espacial, de dimensión  $d$ . Posibles ejemplos son  $\mathbf{R} \times S^{d-1}$ ,  $S^d$ ,  $\mathbf{R} \times T^{d-1}$ , etc. Los campos clásicos se interpretan como aplicaciones  $\phi : M \rightarrow \Sigma$ , donde  $\Sigma$  es una variedad de dimensión  $n$ , la cual asumiremos compacta y sin frontera. Desde el punto de vista físico, el objeto fundamental en una teoría dinámica es el Lagrangiano, el cual es una función de los campos y sus derivadas:  $L(\phi, \partial_a \phi)$ . Sin embargo, es de vital importancia recordar el hecho de que el Lagrangiano de una teoría no es único: una familia de Lagrangianos que difieren entre sí por una derivada total dan lugar a las mismas ecuaciones de campo y, por lo tanto, describen la misma realidad física (**Landau & Lifshitz**, 1976; **Barut**, 1980).

Ahora bien, consideraremos teorías en las cuales el Lagrangiano puede escribirse como la suma de dos términos:

$$L = L_0 + L_T . \quad (1)$$

En esta expresión el término  $L_0$  está perfectamente definido en todo punto de la variedad  $\Sigma$  y puede consistir de términos de energía cinética más interacciones, cuyo comportamiento bajo transformaciones de coordenadas en el espacio-tiempo  $M$  es el de una densidad tensorial o tensor relativo; esto es, la transformación de  $L_0$  incluye el determinante del Jacobiano de las transformaciones de coordenadas (Thomas, 1965; Weinberg, 1972; Carroll, 2004). El segundo término en (1), al cual denominaremos Lagrangiano Topológico, presenta algunos rasgos característicos que conducen a las condiciones de cuantización. En primer lugar,  $L_T$  se comporta como una forma diferencial bajo transformaciones de coordenadas en el espacio-tiempo  $M$  y, por lo tanto, su transformación no incluye al determinante del Jacobiano sino solo al Jacobiano mismo. Es más,  $L_T$  debe interpretarse como el pull-back a  $M$  de una forma diferencial  $T$  sobre  $\Sigma$  (Choquet-Bruhat, *et al.*, 1982; Curtis & Miller, 1985).

Sin embargo, las propiedades más interesantes de  $L_T$  surgen cuando se observa que  $T$  no está definida globalmente sobre la variedad  $\Sigma$  y se explota la no-unicidad del Lagrangiano considerando una familia de formas diferenciales  $\{T_A\}$ , cada una definida sobre un conjunto abierto  $U_A$  perteneciente a una cubierta  $\mathcal{U} = \{U_A\}$  para la variedad  $\Sigma$ . Con el fin de mantener invariables las ecuaciones de campo, las formas diferenciales locales  $T_A$  deben coincidir en las intersecciones, excepto por una derivada total. Esto significa que sobre cada intersección no-vacia  $U_{AB} = U_A \cap U_B$  debe definirse una función de transición  $J_{AB}$  de tal manera que

$$T_A - T_B = dJ_{AB} \tag{2}$$

en dicha intersección. En el lenguaje de la teoría de cohomología de Čech (Bott y Tu, 1982; Singer & Thorpe, 1976; González, 2000; Matsuyama, 2008) la familia  $\{T_A\}$  constituye una 0-cocadena con valores en  $d$ -formas,  $\{T_A\} \in C^0(\mathcal{U}, \Omega^d)$ , donde  $d$  es la dimensión del espacio-tiempo  $M$ . La colección de funciones de transición  $\{J_{AB}\}$  constituye una 1-cocadena con valores en  $(d-1)$ -formas,  $\{J_{AB}\} \in C^1(\mathcal{U}, \Omega^{d-1})$ . Así mismo, la condición de invariancia de las ecuaciones de campo (2) se expresa en términos del operador cofrontera  $\delta$  de la cohomología de Čech como

$$\delta\{T_A\} = \{T_A - T_B\} = \{dJ_{AB}\} . \tag{3}$$

Sin embargo, la definición de estos objetos depende de la selección de una buena cubierta  $\mathcal{U}$  sobre  $\Sigma$ , en la cual cada conjunto abierto  $U_A$  y cada intersección finita no-vacia de abiertos  $U_{AB}...$  sean difeomorfos a una bola abierta en  $\mathbf{R}^n$ .

### Construcción de la Acción

Integrando el Lagrangiano  $L$  sobre una región  $R$  del espacio-tiempo  $d$ -dimensional  $M$  se obtiene la correspondiente integral de acción de la teoría clásica,

$$I = \int_R L = \int_R L_0 + \int_R L_T = I_0 + I_T , \tag{4}$$

la cual se expresa también como la suma de dos términos. Ahora bien, la contribución del término topológico  $I_T$  podría interpretarse como la integral de la  $d$ -forma  $T$  sobre la imagen  $\phi(R)$  de la región  $R$  en la variedad  $\Sigma$

$$I_T = \int_R L_T = \int_{\phi(R)} T . \tag{5}$$



		0		
$\Omega^{d+1}$	$G$	$\{dT_A\}$	0	
$\Omega^d$		$\{T_A\}$	$\delta\{T_A\}$	0
$\Omega^{d-1}$			$\{J_{AB}\}$	$\delta\{J_{AB}\}$
				0

$\Omega^1$				
$\Omega^0$				
$d \uparrow$				
$\delta \rightarrow$	$C^0$	$C^1$	$C^2$	

		0	
$\delta\{K_{AB\dots}\}$		0	
$\{C_{ABC\dots}\}$		$\delta\{C_{ABC\dots}\}$	
		$\{C\}$	
$C^d$		$C^{d+1}$	

**Figura 1.** Caja del Tic-Tac-Toe

Sin embargo, esto no es posible a causa de la no-unicidad de la  $d$ -forma diferencial  $T$ . El problema en la integración del término topológico  $T$  surge cuando la región de integración  $\phi(R)$  atraviesa una intersección de abiertos de la cubierta  $\mathcal{U}$  y, por lo tanto, la acción debe definirse de tal modo que tenga en cuenta las diferentes formas diferenciales  $T_A$  sobre cada abierto  $U_A$  de la intersección; sin embargo, esto puede llevar a que el término  $I_T$  dependa de la selección de algún subconjunto de la intersección. No obstante es posible obviar esta dificultad generalizando un procedimiento desarrollado por Wu y Yang para el caso de un positrón en presencia del campo magnético de un monopolo (Wu & Yang, 1976; Alvarez, 1985a, 1985b).

Es posible generalizar el procedimiento de Wu y Yang al caso  $d$ -dimensional introduciendo en la acción términos apropiados que permitan definirla sin ambigüedades sobre toda la intersección, excepto por una constante adicional. Los términos necesarios para modificar la acción pueden obtenerse empleando la caja del Tic-Tac-Toe de la cohomología de Čech: se ubican inicialmente las cocadenas  $\{T_A\}$  y  $\{J_{AB}\}$  y se procede en zig-zag, a la derecha y hacia abajo, empleando los operadores  $d$  y  $\delta$ , hasta obtener todos los términos que sean de la forma  $C^p(\mathcal{U}, \Omega^{d-p})$ , en donde  $0 \leq p \leq d$  y  $d$  es la dimensión del espacio-tiempo, como se muestra en la Figura 1. A partir de la caja del Tic-Tac-Toe se encuentra que existe una ambigüedad en la acción clásica cuando se consideran intersecciones de  $(d+2)$  abiertos en  $\mathcal{U}$ . Dicha ambigüedad viene dada por un cociclo localmente constante  $\{C\} \in C^{d+1}(\mathcal{U}, \Omega^0)$ , el cual define una clase de cohomología en  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{R})$ . Desde el punto de vista clásico, la ambigüedad en la acción no presenta problemas, puesto que las ecuaciones de campo permanecen invariables. Sin embargo, dicha ambigüedad en la acción conduce a una inconsistencia en la teoría cuántica.

*Consistencia Cuántica y Condiciones de Cuantización*

Formulando la cuantización de la teoría en términos de integrales de camino de Feynman se encuentra que la ambigüedad en la acción clásica introduce un factor de fase ambiguo  $\exp(iC_{ABC\dots})$  sobre cada intersección no vacía de  $(d+2)$  abiertos de la cubierta. Así entonces, exigiendo que la teoría sea cuánticamente consistente se impone una condición sobre el cociclo  $\{C_{ABC\dots}\}$ : dicho cociclo debe ser un múltiplo entero de  $2\pi$  para que la integral de camino de Feynman esté bien definida. Esto significa entonces que el grupo de cohomología  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{Z})$  debe contener a los enteros para así poder escoger apropiadamente a  $\{C_{ABC\dots}\}$ .

Ahora bien, procediendo hacia arriba y a la izquierda en la caja del Tic-Tac-Toe a partir de la 0-cocadena  $\{T_A\}$ , puede construirse una  $(d+1)$ -forma diferencial cerrada  $G$  definida globalmente sobre  $\Sigma$ , la cual define un elemento de  $H_{DR}^{d+1}(\Sigma)$ , como se indica en la Figura

1. Además, debido a que las teorías de cohomología de Čech y de De Rham son isomorfas, la información topológica contenida en el cociclo  $\{C\}$  es equivalente a la contenida en la forma diferencial  $G$ . Más específicamente, el flujo de  $G$  a través de una sub-variedad sin frontera de dimensión  $d + 1$ , es decir, la integral de  $G$  sobre un ciclo  $(d + 1)$ -dimensional  $S^{d+1}$ , está dado por la suma de los  $C_{ABC\dots}$  que pertenecen a una cubierta de la variedad:

$$\int_{S^{d+1}} G = \sum_{ABC\dots} C_{ABC\dots} \cdot \tag{6}$$

La condición de consistencia cuántica de la teoría impone la restricción adicional de que estos  $C_{ABC\dots}$  sean múltiplos enteros de  $2\pi$  y, por lo tanto, concluimos que el flujo total de  $G$  es igual a un múltiplo entero de  $2\pi$ . Así entonces, se obtiene una condición de cuantización para el flujo de  $G$ , lo que implica una condición de cuantización para la “carga” asociada con ese flujo.

La relación entre la teoría clásica y la teoría cuántica puede comprenderse mejor mediante el teorema del coeficiente universal (Spanier, 1966; Patrascu, 2014):  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{R})$ , el grupo de cohomología de Čech real, se puede construir si se conoce  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{Z})$ , el grupo de cohomología de Čech entero. Ahora bien, si este último es un grupo de torsión, entonces el primero se anula y no hay ambigüedad en la acción clásica. Más precisamente, una ambigüedad en el nivel  $d + 2$  de intersecciones es la cofrontera de alguna  $d$ -cocadena y puede así ser absorbida en la redefinición de los términos al nivel  $d + 1$  de intersecciones. En este caso, la teoría cuántica será igualmente trivial pues el flujo de  $G$  será igual a cero. Cuando el grupo de cohomología entero  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{Z})$  contenga a los enteros, el grupo de cohomología real  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{R})$  contendrá a los reales y, si hay una ambigüedad en la acción clásica, habrá automáticamente una condición de cuantización del flujo en la teoría cuántica. Puede verse entonces que la teoría de cohomología de Čech proporciona una estructura muy general y poderosa para describir la cuantización de constantes de acoplamiento físicas.

## Cuantización Topológica de la Carga de un Monopolo Magnético

### *Dinámica de una Partícula Cargada y un Monopolo Magnético*

Consideremos el movimiento de una partícula cargada en presencia del campo magnético de un monopolo. El espacio-tiempo relevante en esta teoría es de dimensión  $d = 1$ ,  $M = \mathbf{R}$  (tiempo), y los campos clásicos son las coordenadas de la partícula sobre el espacio de configuración  $x^a : M \rightarrow \Sigma$ , con  $\Sigma = S^2$ . La densidad Lagrangiana correspondiente a este sistema está dada por

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_T, \tag{7}$$

donde

$$\mathcal{L}_0 = \frac{m}{2} \frac{dx_a}{dt} \frac{dx^a}{dt} + \frac{1}{4e^2} F_{ab} F^{ab}, \tag{8}$$

$$\mathcal{L}_T = \frac{e}{c} A_a \frac{dx^a}{dt}. \tag{9}$$

El primer término corresponde a las energías cinéticas de la partícula y del campo electromagnético, mientras que el segundo término corresponde al acoplamiento del potencial vectorial  $A_a$  con la densidad de corriente de la partícula,  $J^a = (e/c)(dx^a/dt)$ .

La contribución del término  $L_T$  a la integral de acción viene dada por

$$I_T = \int_{t_1}^{t_2} L_T = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}_T dt = \int_{t_1}^{t_2} A_a J^a dt \quad (10)$$

la cual puede escribirse en el espacio de configuración  $S^2$  como

$$I_T = \frac{e}{c} \int_{\Gamma} A_a dx^a = \frac{e}{c} \int_{\Gamma} A, \quad (11)$$

donde  $\Gamma$  es la trayectoria de la partícula en el espacio de configuración. Ahora bien, debido a que el potencial vectorial  $A_a$  describe el campo magnético de un monopolo puntual, la 1-forma diferencial  $A = A_a dx^a$  no está definida globalmente sobre  $S^2$ , puesto que el potencial vectorial alrededor de un monopolo magnético no puede escogerse globalmente sin singularidades (**Wu & Yang**, 1976). Así entonces, debe escogerse una buena cubierta  $\mathcal{U} = \{U_A\}$  para  $S^2$  y definir sobre cada abierto  $U_A$  una 1-forma diferencial  $A_A = A_{Aa} dx^a$ , de tal manera que en la intersección de dos abiertos,  $U_{AB} = U_A \cap U_B$ , las correspondientes 1-formas satisfagan la condición

$$A_A - A_B = d\psi_{AB}, \quad (12)$$

donde los  $\psi_{AB}$  se denominan funciones de transición. Debido a la existencia de una 1-forma  $A_A$  para cada abierto  $U_A$ , la integral de acción (11) no estará bien definida, presentandose ambigüedades cuando la trayectoria  $\Gamma$  de la partícula atraviese varios abiertos de la cubierta para  $S^2$ . Esta ambigüedad no presenta problema en la teoría clásica, puesto que solo se introduce una constante adicional en la acción y, por lo tanto, las ecuaciones de movimiento permanecen inalteradas. Sin embargo, al considerar la cuantización de la teoría, esta ambigüedad produce una inconsistencia que debe ser eliminada con el fin de obtener una teoría cuántica bien definida.

#### *Cohomología de Čech y Consistencia Cuántica de la Teoría*

Desde el punto de vista de la cohomología de Čech (**Alvarez**, 1985a, 1985b; **González**, 2000; **Matsuyama**, 2008), la familia de potenciales electromagnéticos  $\{A_A\}$  define una 0-cocadena con valores en 1-formas, mientras que las funciones de transición  $\{\psi_{AB}\}$  definen una 1-cocadena con valores en 0-formas, las cuales están relacionadas mediante la transformación de calibración (12), que en términos del operador cofrontera  $\delta$  toma la forma

$$\delta\{A_A\} = \{A_A - A_B\} = \{d\psi_{AB}\}. \quad (13)$$

De acuerdo con esta relación se puede construir la correspondiente caja del Tic-Tac-Toe utilizando los operadores  $d$  y  $\delta$  en zig-zag, obteniéndose el resultado de la Figura 2.

Si se definen  $F_A$  y  $C_{ABC}$  como

$$F_A = dA_A, \quad (14)$$

$$\{C_{ABC}\} = \delta\{\psi_{AB}\} = \{\psi_{AB} + \psi_{BC} + \psi_{CA}\}, \quad (15)$$

$\Omega^3$	0			
$\Omega^2$	$\{dA_A\}$	0		
$\Omega^1$	$\{A_A\}$	$\delta\{A_A\}$	0	
$\Omega^0$		$\{\psi_{AB}\}$	$\delta\{\psi_{AB}\}$	0
$d \uparrow$				
$\delta \rightarrow$	$C^0$	$C^1$	$C^2$	$C^3$

**Figura 2.** Caja del Tic-Tac-Toe

se puede ver que los  $F_A$  son formas diferenciales cerradas y que  $\{F_A\}$  es un 0-cociclo. Por esto último,  $\{F_A\}$  puede extenderse globalmente para definir una 2-forma diferencial cerrada sobre  $S^2$ , la intensidad de campo electromagnético  $F = F_{ab}dx^a \wedge dx^b$ . Igualmente se observa en la caja del Tic-Tac-Toe que  $\{C_{ABC}\}$  define un 2-cociclo con valores en 0-formas cerradas y por lo tanto, puesto que las 0-formas localmente cerradas corresponden a constantes reales,  $\{C_{ABC}\}$  define un 2-cociclo  $C \in C^2(\mathcal{U}, \mathbf{R})$ . Esta información se muestra en la caja del Tic-Tac-Toe ampliada de la Figura 3.

$\Omega^3$	0	0		
$\Omega^2$	$F$	$\{F_A\}$	0	
$\Omega^1$		$\{A_A\}$	$\{d\psi_{AB}\}$	0
$\Omega^0$			$\{\psi_{AB}\}$	$\{C_{ABC}\}$
$d \uparrow$				
$\delta \rightarrow$	$C^0$	$C^1$	$C$ $C^2$	0 $C^3$

**Figura 3.** Caja del Tic-Tac-Toe ampliada

La principal conclusión que se extrae de la caja del Tic-Tac-Toe es la siguiente: a partir de una colección de potenciales electromagnéticos  $\{A_A\}$  y funciones de transición  $\{\psi_{AB}\}$ , la ley de transformación de calibración  $\delta\{A_A\} = \{d\psi_{AB}\}$  permite construir una cierta 2-forma cerrada global  $F$  y un 2-cociclo localmente constante  $C$ , de modo que  $F$  es un representante del segundo grupo de cohomología de De Rham de  $S^2$ ,  $H_{DR}^2(S^2)$ , y  $C$  es un representante del segundo grupo de cohomología de Čech de dicha variedad,  $H_C^2(S^2, \mathbf{R})$ . Ahora bien, pueden destacarse los siguientes aspectos:

1. Debido al isomorfismo entre las clases de cohomología de Čech y de De Rham, el flujo magnético total a través de una superficie bidimensional cerrada, esto es, la integral de  $F$  sobre  $S^2$ , está determinada por condiciones sobre las intersecciones triples de  $S^2$ .
2. La teoría cuántica impone una condición adicional sobre el cociclo  $C$ : para que la integral de camino de Feynman,

$$\int e^{I/\hbar} dx^a(t), \tag{16}$$

esté bien definida, los  $C_{ABC}$  no pueden ser números reales arbitrarios, sino que deben ser múltiplos enteros de  $(2\pi\hbar c/e)$ .

Lo anterior impone severas restricciones sobre las clases de cohomología: puesto que los enteros  $\mathbf{Z}$  son un subconjunto de los reales  $\mathbf{R}$ , pueden definirse objetos  $\{n_{ABC}\}$  como cocadenas con valores enteros en lugar de cocadenas con valores reales. Claramente, el conjunto de  $p$ -cocadenas con valores enteros,  $C^p(\mathcal{U}, \mathbf{Z})$ , es un subconjunto del conjunto de

$p$ -cocadenas con valores reales,  $C^p(\mathcal{U}, \mathbf{R})$ . Sin embargo, puesto que el lema de Poincaré para el operador  $\delta$  no se aplica a cocadenas con valores reales, tampoco se aplicará a cocadenas con valores enteros y, por lo tanto, las clases de cohomología de  $C^p(\mathcal{U}, \mathbf{Z})$  serán no-triviales. Estas clases de cohomología se denominan clases de cohomología de Čech con coeficientes enteros, y se denotan como  $H_C^p(S^2, \mathbf{Z})$ .

La teoría cuántica requiere que el cociclo  $\{C_{ABC}\}$  tome valores enteros, y la existencia de tal cociclo está determinada por el hecho de que la variedad  $S^2$  admita cociclos enteros en su segundo grupo de cohomología de Čech. Esto es, que  $\mathbf{Z} \subset H_C^2(S^2, \mathbf{Z})$ , lo cual está determinado por la topología de la variedad. Así entonces, el flujo magnético estará cuantizado si la variedad  $S^2$  admite un segundo grupo de cohomología con coeficientes enteros que contenga a los enteros. Ahora bien, dado que el segundo grupo de cohomología de la esfera es isomorfo a  $\mathbf{Z}$  (Singer & Thorpe, 1976; Bott & Tu, 1982), entonces es posible escribir el cociclo  $\{C_{ABC}\}$  como

$$\{C_{ABC}\} = (2\pi\hbar c/e)\{n_{ABC}\} \quad (17)$$

y el flujo total de  $F$  a través de  $S^2$  estará cuantizado en términos de  $(2\pi\hbar c/e)$ .

#### Condición de Cuantización de Dirac

Con el fin de calcular el flujo total de  $F$  a través de  $S^2$ , seleccionemos una cubierta constituida por los seis hemisferios (Choquet-Bruhat *et al.*, 1982)

$$U_1 = \{x \in S^2 : x^1 < 0\} \quad , \quad U_2 = \{x \in S^2 : x^1 > 0\} \quad ,$$

$$U_3 = \{x \in S^2 : x^2 < 0\} \quad , \quad U_4 = \{x \in S^2 : x^2 > 0\} \quad ,$$

$$U_5 = \{x \in S^2 : x^3 < 0\} \quad , \quad U_6 = \{x \in S^2 : x^3 > 0\} \quad ,$$

de modo que cada triple intersección no-vacia es difeomorfa a un disco abierto en  $\mathbf{R}^2$ . Así entonces, el flujo total de  $F$  a través de  $S^2$  vendrá dado por

$$\int_{S^2} F = \sum_{A=1}^6 \int_{U_A} F \quad . \quad (18)$$

Sin embargo, la expresión anterior no es correcta, pues estamos contando varias veces las contribuciones de las intersecciones. Para evitar este problema redefinimos los abiertos  $U_A$  y sub-dividimos la variedad en regiones  $V_A$ , como muestra la Figura 4 (arriba), y así, puesto que sobre cada  $V_A$  la 1-forma diferencial  $A_A$  está bien definida, podemos usar el teorema de Stokes para obtener

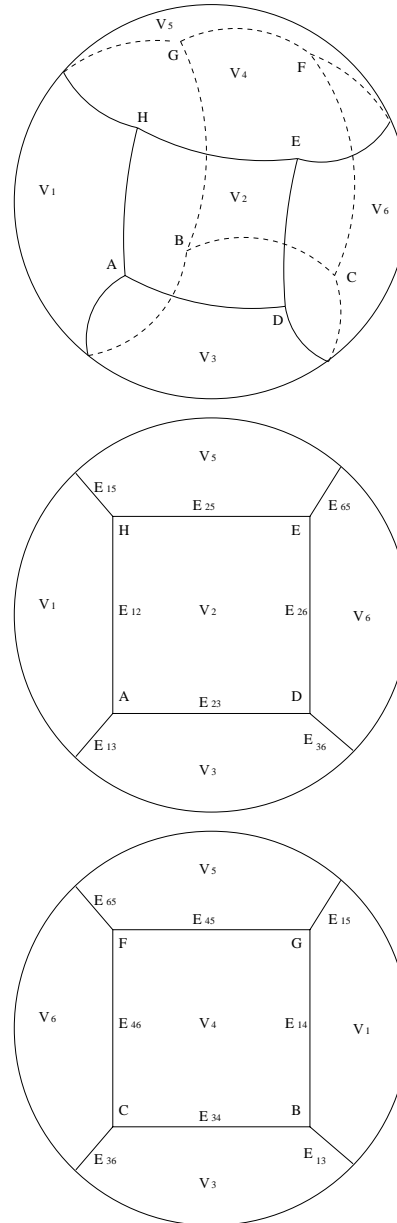
$$\int_{S^2} F = \sum_{A=1}^6 \int_{V_A} F = \sum_{A=1}^6 \int_{\partial V_A} A_A, \quad (19)$$

donde  $\partial V_A$  es la frontera de la región  $V_A$ , la curva que une los vertices de  $V_A$ . Así, al calcular las integrales sobre las fronteras de las seis regiones  $V_A$ , después de agrupar términos, se obtiene



$$\int_{S^2} F = \sum \int_{E_{AB}} (A_A - A_B) = \sum \int_{P_i}^{P_j} (A_A - A_B), \quad (20)$$

donde la suma se extiende a las doce aristas o bordes  $E_{AB}$  de la sub-división, y los límites de la integral  $(P_i, P_j)$  son los ocho vértices correspondientes:  $A, B, C, D, E, F, G$  y  $H$ , como se muestra en la Figura 4 para el hemisferio frontal (centro) y el hemisferio posterior (abajo).



**Figura 4.** Subdivisión de  $S^2$  mediante las regiones  $V_A$  (arriba), y visión esquemática de la subdivisión de  $S^2$ : hemisferio frontal (centro) y hemisferio posterior (abajo).

Utilizando las transformaciones de calibración (13) y las definiciones (14) y (15) para evaluar las integrales en la expresión anterior, se obtiene que

$$\int_{S^2} F = \sum \int_{P_i}^{P_j} d\psi_{AB} = \sum [\psi_{AB}(P_i) - \psi_{AB}(P_j)], \quad (21)$$

lo cual, después de reagrupar los términos de cada vertice, toma la forma

$$\int_{S^2} F = \sum [\psi_{AB}(P_i) + \psi_{BC}(P_i) + \psi_{CA}(P_i)] \quad (22)$$

que, de acuerdo con (13), se expresa como

$$\int_{S^2} F = \sum_{U_{ABC}} C_{ABC}, \quad (23)$$

donde la sumatoria se extiende a las ocho intersecciones triples no-vacias  $U_{ABC} = U_A \cap U_B \cap U_C$ . Así entonces, de acuerdo con la prescripción (17), tenemos que

$$\int_{S^2} F = (2\pi\hbar c/e) \sum_{U_{ABC}} n_{ABC} \quad (24)$$

y, por lo tanto, que la carga magnética  $g$  debe satisfacer la relación

$$eg = (n\hbar c)/2, \quad (25)$$

donde  $n = \sum n_{ABC}$ , la cual es la conocida condición de Dirac para la cuantización de la carga magnética (**Dirac**, 1931).

## Monopolos Magnéticos en Teoría Cuántica de Campos

### *Identificación del Lagrangiano topológico*

Consideremos, como primera posibilidad, una partícula bosónica cargada en interacción con el campo electromagnético de un monopolo. Suponiendo que el espacio-tiempo es una variedad compacta  $M$  de dimensión  $d = 4$ , el campo de Klein-Gordon que describe dicha partícula es una aplicación  $\phi : M \rightarrow \Sigma$ , donde  $\Sigma$  es el espacio total de un haz líneal hermítico sobre  $M$ . Esto es,  $\Sigma$  es una variedad compacta de dimensión  $n = 6$  localmente isomorfa al producto  $M \times \mathbf{C}$ , y el potencial electromagnético está dado por la 1-forma de conexión del haz principal asociado (**Daniel & Viallet**, 1980; **Choquet-Bruhat et al.**, 1982; **Curtis & Miller**, 1985; **Wells**, 2008).

La densidad lagrangiana clásica para este sistema está dada por (**Roman**, 1969; **Barut**, 1980):

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \partial_a \phi \partial^a \phi^* - \frac{m^2}{2} \phi \phi^* - \frac{1}{4} F_{ab} F^{ab} + \frac{e^2}{2} A_a A^a \phi \phi^* - A_a J^a, \quad (26)$$

donde  $J^a$  es la densidad de corriente de la partícula, la cual viene dada por

$$J^a = \frac{ie}{2} [(\partial^a \phi) \phi^* - \phi (\partial^a \phi^*)] \quad (27)$$

y satisface la ecuación de continuidad  $\partial_a J^a = 0$ . En el Lagrangiano (26), los cuatro primeros términos constituyen el término bien definido  $\mathcal{L}_0$ , el cual contiene términos cinéticos para la partícula y el campo, un término de masa para la partícula y un término de interacción. El término topológico  $\mathcal{L}_T$  del Lagrangiano (26) está constituido por el acoplamiento entre el potencial electromagnético y la densidad de corriente (Alvarez, 1985a, 1985b; González, 2000).

Consideremos ahora el caso en el cual la partícula en interacción con el campo magnético del monopolo es un fermión. Supondremos de nuevo que el espacio-tiempo es una variedad compacta  $M$  de dimensión  $d = 4$ . El campo de Dirac correspondiente a la partícula es una aplicación  $\psi : M \rightarrow \Sigma$ , donde  $\Sigma$  es el espacio total de un haz espinorial sobre  $M$ . Esto es,  $\Sigma$  es una variedad compacta de dimensión  $n = 8$  localmente isomorfa al producto  $M \times \mathbf{C}^2$ . Al igual que en el caso bosónico, el potencial electromagnético está dado por la 1-forma de conexión de un haz principal sobre  $M$  con grupo estructural  $U(1)$  (Daniel & Viallet, 1980; Choquet-Bruhat *et al.*, 1982; Curtis & Miller, 1985; Wells, 2008).

La densidad lagrangiana clásica que describe la dinámica de este sistema está dada por (Roman, 1969; Barut, 1980)

$$\mathcal{L} = i\bar{\psi}\gamma_a\partial_a\psi + m\bar{\psi}\psi - \frac{1}{4}F_{ab}F^{ab} - A_a J^a, \quad (28)$$

donde  $J^a$  es la densidad de corriente de la partícula, dada por

$$J^a = e\bar{\psi}\gamma^a\psi, \quad (29)$$

que, al igual que en el caso bosónico, satisface la ecuación de continuidad  $\partial_a J^a = 0$ . Las  $\gamma^a$  son las matrices de Dirac. Nuevamente, el Lagrangiano bien definido  $\mathcal{L}_0$  está dado por los tres primeros términos de (28), los cuales son términos cinéticos para la partícula y el campo y un término de masa para la partícula. El Lagrangiano topológico  $\mathcal{L}_T$  está constituido, al igual que en el caso anterior, por el acoplamiento  $A_a J^a$  entre el potencial electromagnético y la densidad de corriente de la partícula.

Así entonces, en los dos casos considerados el término topológico del Lagrangiano, al igual que en el sistema tratado en la sección anterior, está dado por el acoplamiento entre el potencial electromagnético del campo del monopolo y la densidad de corriente de la partícula cargada. Sin embargo, debido a que el potencial electromagnético describe un monopolo, no es posible definir globalmente un potencial no-singular  $A_a$  sobre el espacio-tiempo  $M$ . Para tener en cuenta el hecho de que el potencial electromagnético no está definido globalmente, seleccionamos una buena cubierta,  $\mathcal{U} = \{U_A\}$ , sobre  $M$  y definimos sobre cada abierto  $U_A$  una 1-forma diferencial  $A_A = A_{Aa}dx^a$ , de modo que en cada intersección no vacía  $U_A \cap U_B$  las 1-formas correspondientes están relacionadas mediante funciones de transición  $\Lambda_{AB}$ , a través de una transformación de calibración de la forma

$$A_A - A_B = d\Lambda_{AB}. \quad (30)$$

Definiendo la 3-forma diferencial densidad de corriente como

$$J = J^a \epsilon_{abcd} dx^b \wedge dx^c \wedge dx^d, \quad (31)$$

el término topológico del Lagrangiano está dado por

$$L_A = A_A \wedge J = A_{Aa} J^a dx^0 \wedge dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3, \quad (32)$$

el cual es el pull-back a  $M$  de una 4-forma diferencial  $T_A$  sobre  $\Sigma$ , de modo que el cambio de  $L_A$  al pasar de un abierto  $U_A$  a un abierto  $U_B$  es

$$L_A - L_B = (A_A - A_B) \wedge J = (d\Lambda_{AB}) \wedge J. \tag{33}$$

Ahora bien, debido a la ecuación de continuidad  $\partial_a J^a = 0$ , la forma diferencial densidad de corriente es cerrada, esto es,  $dJ = 0$ . Así entonces, la ecuación (33) puede escribirse como

$$L_A - L_B = d(\Lambda_{AB}J), \tag{34}$$

lo cual es el pull-back a  $M$  de la ecuación sobre  $\Sigma$

$$T_A - T_B = dJ_{AB}, \tag{35}$$

donde  $J_{AB}$  es una 3-forma diferencial sobre la variedad  $\Sigma$ .

*Condiciones de cuantización*

Expresando los resultados anteriores mediante el lenguaje de la cohomología de Čech (Alvarez, 1985a, 1985b; González, 2000; Matsuyama, 2008), se pueden definir una 0-cocadena con valores en 4-formas y una 1-cocadena con valores en 3-formas,  $\{T_A\}$  y  $\{J_{AB}\}$  respectivamente, las cuales están relacionadas mediante la transformación de calibración

$$\delta\{T_A\} = \{T_A - T_B\} = \{dJ_{AB}\}, \tag{36}$$

a partir de los cuales puede construirse la caja del Tic-Tac-Toe correspondiente mediante los operadores  $d$  y  $\delta$ , para encontrar los términos necesarios para definir apropiadamente la integral de acción, como muestra la Figura 5.

	0						
$\Omega^5 G$	$\{dT_A\}$	0					
$\Omega^4$	$\{T_A\}$	$\{dJ_{AB}\}$	0				
$\Omega^3$		$\{J_{AB}\}$	$\delta\{J_{AB}\}$	0			
$\Omega^2$			$\{K_{ABC}\}$	$\delta\{K_{ABC}\}$	0		
$\Omega^1$				$\{L_{ABCD}\}$	$\delta\{L_{ABCD}\}$	0	
$\Omega^0$					$\{M_{ABCDE}\}$	$\delta\{M_{ABCDE}\}$	0
$d \uparrow$						$\Delta$	
$\delta \rightarrow$	$C^0$	$C^1$	$C^2$	$C^3$	$C^4$	$C^5$	

**Figura 5.** Caja del Tic-Tac-Toe.

Observando la caja del Tic-Tac-Toe se puede apreciar que existe un 5-cociclo con valores en 0-formas cerradas,  $\{\Delta_{ABCDEF}\} = \delta\{M_{ABCDE}\}$ , el cual define un 5-cociclo  $\Delta \in C^5(\mathcal{U}, \mathbf{R})$ , debido a que las 0-formas localmente cerradas están dadas por constantes reales. Esto significa entonces que debe existir una ambigüedad en la acción clásica cuando se considere lo que sucede en las intersecciones séxtuples de abiertos de la cubierta  $\mathcal{U}$ ,  $U_{ABCDEF} = U_A \cap U_B \cap U_C \cap U_D \cap U_E \cap U_F$ . Ahora bien, dicha ambigüedad en la acción clásica producirá una inconsistencia cuántica en la teoría al considerar la correspondiente integral de camino de Feynman. Con el fin de evitar esta inconsistencia, debe seleccionarse el cociclo  $\Delta \in C^5(\mathcal{U}, \mathbf{R})$  de tal manera que las constantes  $\Delta_{ABCDEF}$  sean multiples enteros de  $2\pi$ , lo cual exige que el grupo de cohomología  $H_C^5(\Sigma, \mathbf{R})$  contenga a los enteros.

Se observa igualmente en la caja del Tic-Tac-Toe que existe un 0-ciclo con valores en 5-formas cerradas,  $\{G_A\} = \{dT_A\}$ , mediante el cual se define globalmente una 5-forma diferencial cerrada  $G \in H_{DR}^5(\Sigma)$ . De acuerdo con esto, debido a que  $G \in H_{DR}^5(\Sigma) \approx H_C^5(\Sigma, \mathbf{R})$ , el “flujo” total de  $G$  a través de una sub-variedad cerrada 5-dimensional  $S^5 \subset \Sigma$  debe estar dado en términos de las constantes  $\Delta_{ABCDEF}$ . Así entonces, si la estructura topológica de la variedad permite que el grupo de cohomología  $H_C^5(\Sigma, \mathbf{R})$  contenga a los enteros, puede redefinirse el 5-ciclo  $\{\Delta_{ABCDEF}\}$  como

$$\{\Delta_{ABCDEF}\} = 2\pi\{n_{ABCDEF}\}, \quad (37)$$

donde los  $n_{ABCDEF}$  son números enteros, de modo que la teoría sea cuánticamente consistente y, además, se obtendrá el resultado de que el “flujo” total de  $G$  estará cuantizado: el flujo de  $G$  será igual a un múltiplo entero de  $2\pi$ .

Teniendo en cuenta que la 4-forma diferencial  $T_A$  es, esencialmente, el producto del potencial electromagnético  $A$  y la densidad de corriente  $J$  y, además, que  $dJ = 0$ , puede considerarse que la 5-forma diferencial cerrada  $G = dT_A$  representa el producto de la intensidad de campo electromagnético  $F = dA$  con la densidad de corriente  $J$ . De acuerdo con esto, el flujo total de  $G$  será igual a una expresión en términos de la carga magnética  $g$  del monopolo y la carga eléctrica  $e$  de la partícula considerada, tal como en el caso de la condición de cuantización de Dirac (**Dirac**, 1931). De acuerdo con lo anterior, la condición de cuantización para el flujo total de  $G$  implica automáticamente la existencia de una condición de cuantización para una expresión que incluye la carga magnética  $g$  y la carga eléctrica  $e$ , obteniéndose de esta manera una generalización del tratamiento de Dirac para la cuantización de la carga de un monopolo magnético.

## Cuantización Topológica de la Constante de Newton en Teorías de Supergravedad

### *Modelo sigma no-lineal supersimétrico acoplado a gravedad*

Un modelo sigma no-lineal es una teoría de interacción de campos escalares en la cual dichos campos se interpretan como coordenadas de alguna variedad riemanniana. Este modelo tiene una generalización supersimétrica y puede acoplarse a supergravedad (**Bagger & Witten**, 1982; **Witten & Bagger**, 1982). Cuando se realiza el acoplamiento entre campos escalares y supergravedad, realmente se obtiene automáticamente el modelo sigma no-lineal. Es decir, se encuentran interacciones no polinomiales complicadas las cuales tienen una interpretación natural en el lenguaje del modelo sigma. Sin embargo, existen ciertas sutilezas en el acoplamiento entre el modelo sigma no-lineal y supergravedad: cuando el modelo sigma no-lineal, con base en una variedad compacta  $\Sigma$ , se acopla a supergravedad, la constante de Newton deja de ser un parámetro libre y debe ser un múltiplo entero del autoacoplamiento escalar (**Witten & Bagger**, 1982).

El modelo sigma no-lineal supersimétrico en 4 dimensiones tiene una interpretación natural en el lenguaje de la geometría de Kähler (**Eguchi, et al.**, 1980; **Bott & Tu**, 1982; **Chern**, 1995; **Wells**, 2008). Los campos escalares complejos  $\phi^i(x)$  pueden considerarse como las coordenadas de una variedad de Kähler  $\Sigma$ ,  $\phi^i : M \rightarrow \Sigma$ , donde el espacio-tiempo  $M$  es una variedad compacta de dimensión  $d = 4$ . Una variedad compleja de dimensión  $n$  es una variedad riemanniana de dimensión  $2n$  cuyas coordenadas reales se pueden ver como  $n$  coordenadas complejas  $\phi^i$  junto con sus  $n$  complejas conjugadas  $\phi^{*i}$ . Una variedad hermítica es una variedad compleja cuyo elemento de línea toma la forma



$$ds^2 = g_{ij^*} d\phi^i d\phi^{*j}, \quad (38)$$

donde  $g_{ij^*}$  es una matriz hermítica, de modo que  $ds^2$  es real. Sobre cualquier variedad hermítica puede definirse la 2-forma fundamental  $\Omega$  como (**Eguchi et al.**, 1980; **Bagger & Witten**, 1982; **Chern**, 1995; **Wells**, 2008)

$$\Omega = \frac{i}{2} g_{ij^*} d\phi^i \wedge d\phi^{*j}. \quad (39)$$

Una variedad de Kähler es una variedad hermítica en la cual la 2-forma fundamental es cerrada,  $d\Omega = 0$ .

En términos de las coordenadas  $\phi^i$  y  $\phi^{*j}$  la condición  $d\Omega = 0$  se expresa como

$$\frac{\partial g_{ij^*}}{\partial \phi^k} - \frac{\partial g_{kj^*}}{\partial \phi^i} = 0, \quad (40)$$

$$\frac{\partial g_{ij^*}}{\partial \phi^{*k}} - \frac{\partial g_{ik^*}}{\partial \phi^{*j}} = 0. \quad (41)$$

De acuerdo con esto, localmente la métrica de Kähler  $g_{ij^*}$  puede escribirse como la segunda derivada de un potencial de Kähler  $K(\phi^i, \phi^{*j})$ ,

$$g_{ij^*} = \frac{\partial^2 K(\phi^i, \phi^{*j})}{\partial \phi^i \partial \phi^{*j}}. \quad (42)$$

Sin embargo, esta ecuación no determina completamente al potencial  $K$ , puesto que la métrica  $g_{ij^*}$  es invariante bajo cambios del potencial de Kähler de la forma (**Witten & Bagger**, 1982; **Bagger & Witten**, 1982)

$$K(\phi^i, \phi^{*j}) \rightarrow K(\phi^i, \phi^{*j}) + F(\phi^i) + F^*(\phi^{*j}), \quad (43)$$

donde  $F(\phi^i)$  es una función analítica de las coordenadas. Aún mas, es esencial tener en cuenta que, en general,  $K$  solo está definido localmente en abiertos de  $\Sigma$ .

Para construir un modelo supersimétrico se introducen supercampos quirales  $\Phi(x, \Theta)$ , correspondientes a las coordenadas  $\phi^i$ , en términos de los cuales, cuando se realiza el acoplamiento con supergravedad, la densidad lagrangiana toma la forma

$$\mathcal{L} = -3 \int \exp \left[ -\frac{1}{3} K(\Phi, \Phi^*) \right] E d^2 \Theta d^2 \bar{\Theta}, \quad (44)$$

donde  $E$  es el superdeterminante del vielbein del superespacio (**Witten & Bagger**, 1982; **West**, 1990; **Wess & Bagger**, 1992). Expandiendo en componentes el supercampo  $\Phi$ , puede encontrarse la expresión ordinaria en componentes de la densidad lagrangiana  $\mathcal{L}$ , después de realizar las integrales en las variables  $\Theta$  del superespacio, obteniéndose la expresión (**Witten & Bagger**, 1982; **Bagger & Witten**, 1982)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L} = & -e\lambda^2 \left[ \frac{R}{2} + g_{ij^*} \partial_a \phi^i \partial^a \phi^{*j} \right] - \frac{1}{2} \varepsilon^{abcd} \bar{\psi}_a \gamma_5 \gamma_b \mathcal{D}_c \psi_d - \bar{\chi}^i \hat{g}_{ij^*} \gamma^a \mathcal{D}_a \chi^j \\
 & + e \bar{\chi}^i \hat{g}_{ij^*} \partial_a \hat{\phi}^{*j} \gamma^a \gamma^b \psi_b + \frac{e}{8} g_{ij^*} \bar{\chi}^i [1 + \gamma_5] \gamma_a \chi^j [\varepsilon^{abcd} \bar{\psi}_a \gamma_b \psi_c - \bar{\psi}_c \gamma_5 \gamma^d \psi^c] \\
 & - \frac{e}{16} [g_{ij^*} g_{kl^*} - 2R_{ij^*kl^*}] \bar{\chi}^i [1 + \gamma_5] \gamma_a \chi^j \bar{\chi}^k [1 + \gamma_5] \gamma^a \chi^l \\
 & + \frac{e}{2} \left[ \frac{\partial g_{ij^*}}{\partial \phi^k} \partial_a \phi^k - \frac{\partial g_{ij^*}}{\partial \phi^{*k}} \partial_a \phi^{*k} \right] \bar{\chi}^i (1 + \gamma_5) \gamma^a \chi^j \\
 & - \frac{1}{8} \left[ \frac{\partial K}{\partial \phi^k} \partial_a \phi^k - \frac{\partial K}{\partial \phi^{*k}} \partial_a \phi^{*k} \right] \left[ \varepsilon^{abcd} \bar{\psi}_b \gamma_c \psi_d - 2e g_{ij^*} \bar{\chi}^i (1 + \gamma_5) \gamma^a \chi^j \right],
 \end{aligned} \tag{45}$$

donde  $\psi_a$  es el campo de Rarita-Schwinger,  $\chi^i$  son los compañeros supersimétricos de los campos escalares  $\phi^i$ ,  $R_{ij^*kl^*}$  es el tensor de curvatura sobre la variedad  $\Sigma$ ,  $e$  es el determinante del vierbein del espacio-tiempo  $M$ ,  $\lambda$  es una constante de acoplamiento,  $\mathcal{D}_a$  son los operadores de derivada covariante y las  $\gamma_a$  son las matrices de Dirac.

### Cohomología de Čech del Modelo

La densidad lagrangiana (45) puede considerarse como constituida por dos términos: un término  $\mathcal{L}_0$ , que incluye los términos cinéticos en los campos  $\phi^i$ ,  $\chi^i$  y  $\psi_a$  y términos de interacción, el cual está definido globalmente sobre la variedad  $\Sigma$ , y un término topológico  $\mathcal{L}_T$  correspondiente al último renglón de (45). El término topológico  $\mathcal{L}_T$  puede interpretarse como el producto de la 1-forma de conexión  $\omega = \omega_a dx^a$ , con

$$\omega_a = \frac{i}{4} \left[ \frac{\partial K}{\partial \phi^i} \partial_a \phi^i - \frac{\partial K}{\partial \phi^{*i}} \partial_a \phi^{*i} \right], \tag{46}$$

y la 3-forma densidad de corriente

$$J = J^a \varepsilon_{abcd} dx^b \wedge dx^c \wedge dx^d, \tag{47}$$

donde

$$J^a = \frac{i}{2} \left[ \varepsilon^{efgs} \bar{\psi}_e \gamma_f \psi_g - 2e g_{ij^*} \bar{\chi}^i (1 + \gamma_5) \gamma^a \chi^j \right], \tag{48}$$

la cual satisface la ecuación de continuidad  $\partial_a J^a = 0$ , de modo que  $dJ = 0$ .

Debido a que el potencial de Kähler  $K(\phi, \phi^*)$  no está definido globalmente, debe escogerse una buena cubierta  $\mathcal{U} = \{U_A\}$  sobre  $\Sigma$  y definirse sobre cada abierto  $U_A$  un potencial de Kähler  $K_A$ , y sobre cada intersección  $U_{AB}$  una función analítica  $F_{AB}$ , de tal manera que

$$K_A - K_B = F_{AB} + F_{AB}^*, \tag{49}$$

lo que significa que las 1-formas de conexión  $\omega_A$  y  $\omega_B$  están relacionadas a través de la transformación de calibración

$$\omega_A - \omega_B = d(F_{AB} - F_{AB}^*) = d\Lambda_{AB}. \tag{50}$$

Así entonces, el término topológico del Lagrangiano puede escribirse como

$$L_A = \omega_A \wedge J = \omega_{Aa} J^a dx^0 \wedge dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3, \tag{51}$$

el cual es el pull-back a  $M$  de una 4-forma diferencial  $T_A$  sobre  $\Sigma$ , de modo que el cambio de  $L_A$  al pasar de un abierto  $U_A$  a un abierto  $U_B$  es

$$L_A - L_B = d(\Lambda_{AB}J), \tag{52}$$

que es el pull-back a  $M$  de la ecuación sobre  $\Sigma$

$$T_A - T_B = dJ_{AB}, \tag{53}$$

donde  $J_{AB}$  es una 3-forma diferencial definida sobre las intersecciones  $U_{AB}$  de la cubierta para la variedad  $\Sigma$ .

En términos de la teoría de cohomología de Čech (**Alvarez**, 1985a, 1985b; **González**, 2000; **Matsuyama**, 2008), los resultados anteriores permiten definir una 0-cocadena con valores en 4-formas,  $\{T_A\}$ , y una 1-cocadena con valores en 3-formas,  $\{J_{AB}\}$ , relacionadas mediante una transformación de calibración de la forma

$$\delta\{T_A\} = \{T_A - T_B\} = \{dJ_{AB}\}, \tag{54}$$

las cuales permiten construir la caja del Tic-Tac-Toe necesaria para encontrar los términos apropiados para definir la integral de acción de manera consistente, tal como muestra la Figura 6. Al observar la caja del Tic-Tac-Toe de la Figura 6 se pueden extraer las siguientes conclusiones: existen un 5-cociclo localmente constante  $\{\Delta_{ABCDEF}\}$  y una 5-forma cerrada  $G$  definida globalmente sobre  $\Sigma$ . Así mismo, la integral de  $G$  a través de una sub-variedad cerrada 5-dimensional  $S^5 \in \Sigma$  está dada en términos de las constantes  $\Delta_{ABCDEF}$ .

	0						
$\Omega^5 G$	$\{dT_A\}$	0					
$\Omega^4$	$\{T_A\}$	$\{dJ_{AB}\}$	0				
$\Omega^3$		$\{J_{AB}\}$	$\delta\{J_{AB}\}$	0			
$\Omega^2$			$\{K_{ABC}\}$	$\delta\{K_{ABC}\}$	0		
$\Omega^1$				$\{L_{ABCD}\}$	$\delta\{L_{ABCD}\}$	0	
$\Omega^0$					$\{M_{ABCDE}\}$	$\delta\{M_{ABCDE}\}$	0
$d \uparrow$						$\Delta$	
$\delta \rightarrow$	$C^0$	$C^1$	$C^2$	$C^3$	$C^4$	$C^5$	

**Figura 6.** Caja del Tic-Tac-Toe.

El cociclo  $\Delta$  conduce a una ambigüedad en la acción clásica cuando se consideran intersecciones séxtuples de la cubierta para  $\Sigma$ , lo cual conduciría a una inconsistencia en la correspondiente integral de camino de Feynman en la teoría cuántica. Para poder eliminar dicha inconsistencia las constantes  $\Delta_{ABCDEF}$  deben ser múltiplos enteros de  $2\pi$ , lo cual tiene como consecuencia que la integral de  $G$  a través de  $S^5$  resulta ser igual a un múltiplo entero de  $2\pi$ . Ahora bien, sobre una variedad de Kähler general no siempre es posible escoger las constantes  $\Delta_{ABCDEF}$  como números enteros: esto solo puede hacerse si la variedad  $\Sigma$  es una variedad de Kähler del tipo restringido o variedad de Hodge. Esto es, una variedad de

Kähler sobre la cual es posible definir un haz lineal complejo cuya primera forma de Chern es proporcional a la forma de Kähler  $\Omega$  de la variedad (Eguchi *et al.*, 1980; Bott & Tu, 1982; Witten & Bagger, 1982; Chern, 1995; Wells, 2008).

*Condición de Cuantización para la Constante de Newton  $G_N$ .*

Es importante ahora anotar que, en supergravedad, la derivada covariante de los campos  $\chi^i$  está dada por

$$\mathcal{D}_a \chi^i = \partial_a \chi^i + \frac{1}{2} W_{abc} \sigma^{bc} \chi^i + \Gamma_{jk}^i \partial_a \phi^j \chi^k + i \omega_a \gamma_5 \chi^i, \quad (55)$$

donde  $W_{abc}$  es la conexión de spin, la cual es función del vierbein  $e_{ab}$  y del gravitino  $\psi_a$ , y  $\omega_a$  es la conexión (46). De acuerdo con esta forma de la derivada covariante, el Lagrangiano (45) es invariante bajo las transformaciones de Kähler (49) solo si estas transformaciones están acompañadas por rotaciones quirales de los campos fermionicos  $\chi^i$  de la forma (Witten & Bagger, 1982)

$$\chi_A^i = \exp \left\{ \frac{\Lambda_{AB}}{4} \right\} \chi_B^i. \quad (56)$$

De acuerdo con esta ecuación, los campos  $\chi^i$  son secciones de un haz lineal complejo  $\mathcal{E}$  sobre  $\Sigma$  cuyas funciones de transición están dadas por los elementos  $\exp\{\Lambda_{AB}/4\}$  del grupo  $U(1)$ . Además, la derivada covariante (55) implica que la 1-forma de conexión del haz  $\mathcal{E}$  está dada por la conexión  $\omega$  y que la correspondiente 2-forma de curvatura está dada por la forma de Kähler,  $\Omega = d\omega$ .

Ahora bien, la primera forma de Chern de cualquier haz lineal es proporcional a la curvatura  $\Omega$  (Choquet-Bruhat *et al.*, 1982; Chern, 1995; Wells, 2008). Por lo tanto, la primera forma de Chern de nuestro haz lineal es realmente la forma de Kähler y así la variedad  $\Sigma$  es una variedad de Hodge. Puesto que  $\Sigma$  es una variedad de Hodge, es posible escoger las constantes  $\Delta_{ABCDEF}$  como números enteros de modo que la integral de  $G$  a través de  $S^5$  sea un múltiplo entero de  $2\pi$ . Sin embargo, la ley de transformación (56) para los campos  $\chi^i$  impone la condición adicional de que las constantes  $\Delta_{ABCDEF}$  sean números enteros pares con el fin de que el Lagrangiano esté definido sobre toda la variedad de Kähler  $\Sigma$ . Así entonces, llegamos a la conclusión de que, si  $\Sigma$  es una variedad de Hodge, la integral de  $G$  a través de  $S^5$  es un múltiplo entero par de  $2\pi$ .

Con el fin de ver como el resultado anterior conduce a la cuantización de la constante de Newton, consideremos la parte bosónica del Lagrangiano (45). Esto es,

$$\mathcal{L}_{BOS} = -e\lambda^2 \left[ \frac{R}{2} + g_{ij^*} \partial_a \phi^i \partial^a \phi^{*j} \right]. \quad (57)$$

Ahora bien, la condición de cuantización para la integral de  $G$  conduce, después de integrar por partes, a que la integral de la 2-forma de curvatura  $\Omega$  sobre un ciclo 2-dimensional  $S^2$  es un múltiplo entero par de alguna expresión proporcional a la corriente  $J^a$  evaluada en  $S^2$  y, por lo tanto, que la métrica  $g_{ij^*}$  sobre  $\Sigma$  puede escribirse como

$$g_{ij^*} = n \tilde{g}_{ij^*}, \quad (58)$$

donde  $n$  es un entero par y  $\tilde{g}_{ij^*}$  es la expresión para la métrica en un modelo sigma convencional no supersimétrico.

Así entonces, la parte bosónica del Lagrangiano toma la forma

$$\mathcal{L}_{BOS} = -e\lambda^2 \left[ \frac{R}{2} + n\tilde{g}_{ij^*} \partial_a \phi^i \partial^a \phi^{*j} \right], \quad (59)$$

mientras que la forma convencional del Lagrangiano del modelo sigma acoplado a gravedad está dada por (Witten & Bagger, 1982)

$$\mathcal{L}_{CON} = -e \left[ \frac{R}{8\pi G_N} + f^2 \tilde{g}_{ij^*} \partial_a \phi^i \partial^a \phi^{*j} \right], \quad (60)$$

donde  $G_N$  es la constante de Newton de la gravitación universal y  $f$  es la constante de auto-acoplamiento de los campos escalares. Comparando (59) y (60) puede verse que  $G_N$  y  $f$  están relacionados por

$$G_N f^2 = \frac{n}{4\pi}, \quad (61)$$

donde  $n$  es un entero par, lo que implica que la constante de Newton debe estar cuantizada en términos del auto-acoplamiento escalar. Como podemos ver, la condición de cuantización para la constante de Newton es exactamente de la misma naturaleza que la condición de Dirac para la cuantización de la carga magnética de un monopolo (Dirac, 1931).

## Conclusiones

Se ha presentado en este trabajo un método muy general, basado en la teoría de cohomología de Čech, mediante el cual pueden obtenerse condiciones topológicas de cuantización. De acuerdo con los trabajos de O. Alvarez (Alvarez, 1985a, 1985b; González, 2000; Matsuyama, 2008), se mostró que este método surge de considerar la relación que existe entre la formulación Lagrangiana para una teoría de campos y la teoría de cohomología de Čech. Como una ilustración de este método se analizaron las condiciones de cuantización para la carga magnética y para la constante gravitacional de Newton.

Es importante destacar que los argumentos basados en teorías de cohomología son más generales, pueden aplicarse en mayor número de situaciones, que los argumentos basados en teorías de homotopía (Grady & Sati, 2021). En general, los argumentos homotópicos se basan en considerar el grupo de homotopía  $\Pi_{d+1}(\Sigma)$  de la variedad  $\Sigma$  (Witten, 1983; Jackiw, 1985): si  $\Pi_{d+1}(\Sigma)$  contiene a los enteros, entonces es posible construir un argumento de cuantización. Sin embargo, para hacer esto es necesario asumir ciertas propiedades para la variedad  $\Sigma$ . Consideremos, por ejemplo, el caso del monopolo magnético. Si se supone que el espacio de configuración  $\Sigma$  es el toro 2-dimensional  $T^2$  en lugar de la esfera  $S^2$ , se tendría que  $\Pi_1(T^2) = \mathbf{Z} \oplus \mathbf{Z}$ , mientras que  $\Pi_2(T^2) = 0$ . Así entonces, los argumentos homotópicos no podrían aplicarse en este caso y no se podría concluir nada acerca de la cuantización de la carga magnética. Por otro lado,  $H_C^2(T^2, \mathbf{Z}) = \mathbf{Z}$  y así se puede entonces concluir que el flujo magnético debe estar cuantizado.

De acuerdo con lo anterior, se pueden destacar los siguientes hechos:

1. En una teoría de campos en un espacio-tiempo de dimensión  $d$  existirá una ambigüedad en la acción clásica cuando se considere lo que sucede en las intersecciones de  $d + 2$  abiertos de una cubierta apropiada para la variedad  $\Sigma$ .
2. Si se exige que la teoría obtenida sea cuánticamente consistente, el término que produce la ambigüedad en la acción debe ser un múltiplo entero de  $2\pi$ .



3. Sólo es posible escoger constantes enteras para el término ambiguo en la acción cuando el grupo de cohomología  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{Z})$  contiene a los enteros.
4. Cuando el grupo de cohomología  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{Z})$  contiene a los enteros, se obtiene una condición de cuantización para el flujo de una  $(d+1)$ -forma diferencial, en términos de las constantes enteras de dicho grupo.
5. La información contenida en el grupo de homotopía  $\Pi_{d+1}(\Sigma)$  no siempre es útil para obtener argumentos de cuantización, a diferencia de lo que sucede con la información contenida en el grupo de cohomología  $H_C^{d+1}(\Sigma, \mathbf{Z})$ .

Los anteriores hechos permiten afirmar que el método más general para obtener condiciones de cuantización debe estar basado en argumentos originados en teorías de cohomología.

Puede verse que el formalismo desarrollado constituye un método muy general para obtener condiciones de cuantización, no solo para los ejemplos tratados, sino también para otros sistemas, entre los cuales podemos citar las condiciones de cuantización para la constante de acoplamiento para el lagrangiano de Wess y Zumino (Wess & Zumino, 1971; Witten, 1983; Nappi & Witten, 1993; Gaiotto *et al.*, 2021; Fiorenza *et al.*, 2021), para el término de masa en teorías de Yang-Mills en tres dimensiones (Deser *et al.*, 1982a; Deser *et al.*, 1982b), para el término topológico en modelos sigma sobre variedades de Calabi-Yau (Li & Li, 2016) y sobre espacios homogéneos (Davighi & Gripaos, 2018), la cuantización del flujo en campos diónicos (Flores-Alfonso & Quevedo, 2017, 2019) y en teoría  $F$  (Collinucci & Savelli, 2012a, 2012b), la cuantización de los coeficientes de anomalía en supergravedad 6-dimensional  $\mathcal{N}=(1,0)$  (Monnier *et al.*, 2018), así como también en otras situaciones similares.

## Conflicto de intereses

El autor declara no tener conflicto de intereses con respecto al contenido de este artículo.

## Referencias

- Aguilar, P. (2018). All roads lead to the dirac quantization condition. *Revista de la Escuela de Física*, VI(1), 100-125. Descargado de <https://fisica.unah.edu.hn/publicaciones/revista-ref/volumenes-antiores/volumen-vi-no-i/ref-unah-6-1-1/>
- Alvarez, O. (1985a). Cohomology and field theory. En *Symposium on anomalies, geometry, topology (Chicago, Ill., 1985)* (pp. 3-21). World Sci. Publishing, Singapore.
- Alvarez, O. (1985b). Topological quantization and cohomology. *Communications in Mathematical Physics*, 100(2), 279-309.
- Bagger, J., Witten, E. (1982). The gauge invariant supersymmetric nonlinear sigma model. *Physics Letters B*, 118(1-3), 103-106. doi: 10.1016/0370-2693(82)90609-8
- Barut, A.O. (1980). *Electrodynamics and classical theory of fields & particles*. Dover Publications, Inc., New York. (Corrected reprint of the 1964 original)
- Bott, R., y Tu, L. W. (1982). Differential forms in algebraic topology. En *Graduate texts in mathematics* (Vol. 82, pp. xiv+331). Springer-Verlag, New York-Berlin.
- Carroll, S. (2004). *Spacetime and geometry*. Addison Wesley, San Francisco, CA.
- Chern, S. (1995). *Complex manifolds without potential theory* (second ed.). Springer-Verlag, New York.19
- Choquet-Bruhat, Y., DeWitt-Morette, C., Dillard-Bleick, M. (1982). *Analysis, manifolds and physics* (Second ed.). North-Holland Publishing Co., Amsterdam-New York.
- Collinucci, A., Savelli, R. (2012a). On flux quantization in F-theory. *Journal of High Energy Physics*, 15. [https://doi.org/10.1007/JHEP02\(2012\)015](https://doi.org/10.1007/JHEP02(2012)015)
- Collinucci, A., Savelli, R. (2012b). On flux quantization in F-theory II: unitary and symplectic gauge groups. *Journal of High Energy Physics*, 94 (2012). [https://doi.org/10.1007/JHEP08\(2012\)094](https://doi.org/10.1007/JHEP08(2012)094)

- Curtis, W.D., Miller, F.R.** (1985). Differential manifolds and theoretical physics. En *Pure and applied mathematics*, (Vol. 116, pp. xix+394). Academic Press, Inc., Orlando, FL.
- Daniel, M., Viallet, C.-M.** (1980). The geometrical setting of gauge theories of the Yang- Mills type. *Review Modern Physics*, 52(1), 175-197. doi: 10.1103/RevModPhys.52.175
- Davighi, J., Gripaio, B.** (2018). Homological classification of topological terms in sigma models on homogeneous spaces. *Journal of High Energy Physics*, 155. doi: 10.1007/JHEP09(2018)155
- Deguchi, S., Kitsukawa, K.** (2006). Charge quantization conditions based on the Atiyah-Singer index theorem. *Progress of Theoretical Physics*, 115(6), 1137-1149. doi: 10.1143/PTP.115.1137
- Deser, S., Jackiw, R., Templeton, S.** (1982a). Three-dimensional massive gauge theories. *Physical Review Letters*, 48(15), 975-978. doi: 10.1103/PhysRevLett.48.975
- Deser, S., Jackiw, R., Templeton, S.** (1982b). Topologically massive gauge theories. *Annals of Physics*, 140(2), 372-411. doi: 10.1016/0003-4916(82)90164-6
- Dirac, P.A.M.** (1931). Quantised singularities in the electromagnetic field. *Proceedings of the Royal Society London, Ser. A*, 133(821), 60-72. doi: 10.1098/rspa.1931.0130
- Eguchi, T., Gilkey, P.B., Hanson, A.J.** (1980). Gravitation, gauge theories and differential geometry. *Physics Reports*, 66(6), 213-393. doi: 10.1016/0370-1573(80)90130-1
- Fiorenza, D., Sati, H., Schreiber, U.** (2021). Twisted cohomotopy implies twisted string structure on M5-branes. *Journal of Mathematical Physics*, 62(4), Paper No. 042301, 16. doi: 10.1063/5.0037786
- Flores-Alfonso, D., Quevedo, H.** (2017). Topological Quantum Numbers of Dyon Fields Over Taub-NUT and Taub-Bolt Spaces. *Journal of Geometry and Symmetry in Physics*, 44, 39-54. doi: 10.7546/jgsp-44-2017-39-54
- Flores-Alfonso, D., Quevedo, H.** (2019). Flux Quantization in Dilatonic Taub-Nut Dyons. *Reports on Mathematical Physics*, 84, 171-185. doi: 10.1016/S0034-4877(19)30081-3
- Freed, D.S.** (2000). Dirac charge quantization and generalized differential cohomology. En *Surveys in Differential Geometry*, 7, 129-194. Int. Press, Somerville, MA. doi: 10.4310/SDG.2002.v7.n1.a6
- Gaiotto, D., Johnson-Freyd, T., Witten, E.** (2021). A note on some minimally supersymmetric models in two dimensions. En Integrability, quantization, and geometry II. *Quantum theories and algebraic geometry*, 103, 203-221. Amer. Math. Soc., Providence, RI.
- González, G.A.** (2000). Topological quantization and Čech cohomology. *Revista de integración. Temas de Matemáticas*, 18(2), 51-64 (2005).
- Grady, D., Sati, H.** (2021). Differential cohomotopy versus differential cohomology for m-theory and differential lifts of postnikov towers. *Journal of Geometry and Physics*, 165(104203). doi: <https://doi.org/10.1016/j.geomphys.2021.104203>
- Jackiw, R.W.** (1985). Three-cocycle in mathematics and physics. *Physical Review Letters*, 54(3), 159-162. doi: 10.1103/PhysRevLett.54.159
- Jackiw, R.W.** (2004). Dirac's magnetic monopoles (again). *International Journal of Modern Physics. A*, 19(suppl.), 137-143. doi: 10.1142/S0217751X04018658
- Kouneiher, J.** (2018). Topological foundations of physics. En S. Wuppuluri y F. A. Doria (Eds.), *The map and the territory: Exploring the foundations of science, thought and 20 reality* (pp. 245-271). Cham: Springer International Publishing. doi: 10.1007/978-3-319-72478-2\_13
- Landau, L. D., Lifshitz, E. M.** (1976). *Course of theoretical physics. Vol. 1* (Third ed.). Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto, Ont. (Mechanics, Translated from the Russian by J. B. Skyes and J. S. Bell)
- Li, Q., Li, S.** (2016). On the B-twisted topological sigma model and Calabi-Yau geometry. *Journal of Differential Geometry*, 102(3), 409-484. doi: 10.4310/jdg/1456754015
- Matsuyama, T.** (2008). Anomaly, topological quantization and cohomology. *Topologica*, 1(1), 002. doi: 10.3731/topologica.1.002
- Monnier, S., Moore, G.W., Park, D.S.** (2018). Quantization of anomaly coefficients in 6D N = (1;0) supergravity. *Journal of High Energy Physics*, (2), 020, front matter+40. doi:10.1007/jhep02(2018)020
- Nappi, C.R., Witten, E.** (1993). Wess-Zumino-Witten model based on a nonsemisimple group. *Physics Review Letter*, 71(23), 3751-3753. doi: 10.1103/PhysRevLett.71.3751
- Nettel, F., Quevedo, H., Rodriguez, M.** (2009). Topological spectrum of mechanical systems. *Reports on Mathematical Physics*, 64(3), 355-365. doi: 10.1016/S0034-4877(10)00003-0
- Patrascu, A.T.** (2014). Quantization, holography, and the universal coefficient theorem. *Physics Review D*, 90, 045018. doi: 10.1103/PhysRevD.90.045018

- Rahimizadeh, H., Sholar, S., Berg, M.** (2012). A new topological perspective on quantization in physics. *Communications in Mathematics and Applications*, 3(2), 129-146. doi: 10.26713/cma.v3i2.151
- Roman, P.** (1969). *Introduction to quantum field theory*. John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney.
- Singer, I.M., Thorpe, J.A.** (1976). *Lecture notes on elementary topology and geometry*. Springer-Verlag, New York-Heidelberg. (Reprint of the 1967 edition) doi: 10.1007/bf01931377
- Spanier, E.H.** (1966). *Algebraic topology*. McGraw-Hill Book Co., New York-Toronto, Ont.-London.
- Thomas, T. Y.** (1965). *Concepts from tensor analysis and differential geometry* (Seconded.). Academic Press, New York-London.
- Weinberg, S.** (1972). *Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of the General Theory of Relativity*. New York: John Wiley and Sons.
- Wells, R. O., Jr.** (2008). Differential analysis on complex manifolds. En *Graduate texts in mathematics* (Third ed., Vol. 65, pp. xiv+299). Springer, New York. doi: 10.1007/978-0-387-73892-5
- Wess, J., Bagger, J.** (1992). *Supersymmetry and supergravity* (Second ed.). Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Wess, J., Zumino, B.** (1971). Consequences of anomalous Ward identities. *Physics Letters*, 37B, 95-97. doi: 10.1016/0370-2693(71)90582-x
- West, P.** (1990). *Introduction to supersymmetry and supergravity* (Second ed.). World Scientific Publishing Co., Inc., Teaneck, NJ. doi: 10.1142/1002
- Witten, E.** (1983). Global aspects of current algebra. *Nuclear Physics. B*, 223(2), 422-432. doi: 10.1016/0550-3213(83)90063-9
- Witten, E., Bagger, J.** (1982). Quantization of Newton's constant in certain supergravity theories. *Physics Letters B*, 115(3), 202-206. doi: 10.1016/0370-2693(82)90644-X
- Wu, T. T., Yang, C. N.** (1976). Dirac monopole without strings: monopole harmonics. *Nuclear Physics B*, 107(3), 365-380. doi: 10.1016/0550-3213(76)90143-7

Original article

## Theoretical study of structural stability and electronic properties of $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ perovskite

### Estudio teórico de la estabilidad estructural y propiedades electrónicas de la perovskita $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$

William Oswaldo Sosa-Correa<sup>1,\*</sup>, Luis Fernando Muñoz-Martínez<sup>2</sup>,

José Otálora-Acevedo<sup>1</sup>, Jairo Roa-Rojas<sup>3</sup>, Jairo Arbey Rodríguez<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

<sup>2</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Universidad del Sinú, Montería, Córdoba, Colombia

<sup>3</sup> Grupo de Física de Nuevos Materiales - GFNM, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

<sup>4</sup> Grupo de Estudio de Materiales - GEMA, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

## Abstract

Structural and electronic properties of the  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  perovskite in cubic (Fm-3m) and tetragonal (I4m and P/4mnc) crystallographic phases have been determined using the Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW) method, in the framework of the Density Functional Theory (DFT). The exchange and correlation effects were treated using the Generalized Gradient Approximation plus the Hubbard term (GGA+U) approach, in order to describe the strong on-site Coulomb repulsion among the localized d-Mn electrons. The structural stability was determined by fitting of the total energy values to the Murnaghan equation of state. The values for the structural parameters are in good agreement with experimental results reported in the literature. The study of the electronic properties carried out through the graphical presentation of the densities of states for the two spin polarizations shows that the compound presents half-metallic behavior.

**Keywords:** Double perovskite;  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ ; Half-Metallicity; Density of States.

## Resumen

Las propiedades estructurales y electrónicas de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  en sus fases cúbica (Fm-3m) y tetragonales (I4m y P/4mnc) han sido determinadas usando el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas con potencial completo (FP-LAPW), dentro del formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los efectos de intercambio y correlación fueron tratados usando la aproximación de Gradiente Generalizado e incluyendo el termino de Hubbard (GGA+U), con el objeto de describir la fuerte repulsión electrónica in situ entre los electrones d-Mn localizados. La estabilidad estructural fue determinada ajustando los valores para la energía total, a la ecuación de estado de Murnaghan. Los valores para los parámetros estructurales están de acuerdo con resultados experimentales reportados en la literatura. El estudio de las propiedades electrónicas realizado mediante la representación de las densidades de estados para las dos polarizaciones de espín, muestra que el compuesto presenta un comportamiento semimetálico.

**Palabras clave:** Perovskita doble;  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ ; semimetalicidad; Densidades de estados.

**Citation:** Sosa-Correa WO, Muñoz-Martínez LF, Otálora-Acevedo J, *et al.* Theoretical study of structural stability and electronic properties of  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  perovskite. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.* 47(182):72-80, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1801>

**Editor:** Rafael González Hernández

**\*Corresponding autor:**

William Sosa Correa;  
woscydm@gmail.com

**Received:** November 1, 2022

**Accepted:** January 17, 2023

**Published on line:** February 6, 2023



This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

## Introduction

In recent years the magneto-electric compounds have attracted scientific and technological interest in science community, because they represent very interesting potential applications in electronic devices. Into this family of compounds are the complex perovskite oxides of  $\text{A}_2\text{MM}'\text{O}_6$  kind, where A is an alkaline earth and M, M' are magnetic and non-magnetic

transition metal, respectively. The Sr<sub>2</sub>MnSbO<sub>6</sub> perovskite is one compound of this type, and it has been synthesized via molten salt synthesis (MSS) method and convectional solid-state methods for example by (Cheah *et al.*, 2006; Ivanov *et al.*, 2009; Parada *et al.*, 2018; Preethi-Meher *et al.*, 2012). Experimental studies of Sr<sub>2</sub>MnSbO<sub>6</sub> have shown that this compound presents ferroelectric and ferromagnetic behavior in the I4m, I4mm, I4mcm phases, as well as it exhibits high dielectric constant in the cubic phase Fm-3m (Antara, *et al.*, 2011; Foster, *et al.*, 1997; Majhi & Varma, 2007). Modifications of this compound recently have been reported by (Bazuev *et al.*, 2021), where is studied the effect of substitutions on the phase formation, structure and magnetic properties of the Sr<sub>2</sub>MnSbO<sub>6</sub> compound.

The theoretical study of the A<sub>2</sub>MM'O<sub>6</sub> compounds is usually tackled using the DFT framework. Its useful accuracy and low computational cost made DFT the main tool in the prediction of properties of materials. In particular, the study of complex perovskite oxides involves effects to take in account, such as the strong correlation between electrons of the transition metals elements, which are included into the DFT formalism. For example, theoretical calculations of the Sr<sub>2</sub>MnSbO<sub>6</sub> compound using DFT framework in its pseudopotential approach (Singh & Nordstrom, 2006) with GGA+U approximation are reported in (Persson, 2016), for the tetragonal space group I4/mmm. This phase is reported as semiconductor with band gap equal to 0.208 eV, and effective magnetic moment 4.0  $\mu_B$ . Moreover, DFT in the FP-LAPW version is applied in a broad range of the A<sub>2</sub>MM'O<sub>6</sub> kind compounds by (Mir & Gupta, 2020; Bonilla *et al.*, 2007; Cardona *et al.*, 2008; Fajardo *et al.*, 2012; Liu, *et al.*, 2014; Mir & Gupta, 2021; Ortiz-Diaz *et al.*, 2007), where are included transition metals such as Cr, Co, Fe, Ni, Mn, among others. In the above mentioned cases, those complex perovskites present the so-called half-metallic behavior. This exotic property is characterized because the material has completely polarized spin states at the Fermi level, allowing the conduction of charge with specific spin (up or down). Such behavior makes these materials candidates for applications in spintronics as sources of unique spin and high efficiency sensors.

The success of the density functional theory methods to compute properties of materials like the complex perovskite oxides, lead us to develop theoretical calculations based on density functional theory (DFT), aiming to elucidate the properties of the Sr<sub>2</sub>MnSbO<sub>6</sub> perovskite. The theoretical calculations performed here show that all, cubic (Fm-3m) and tetragonal phases (I4m and P4/mnc), are stable phases of this compound. Our findings agree with different experimental reports of the structural parameters. In addition, in this paper we present calculations of densities of states (DOS), through which a half-metallic behavior in the cubic and tetragonal structures is demonstrated.

## Calculations Details

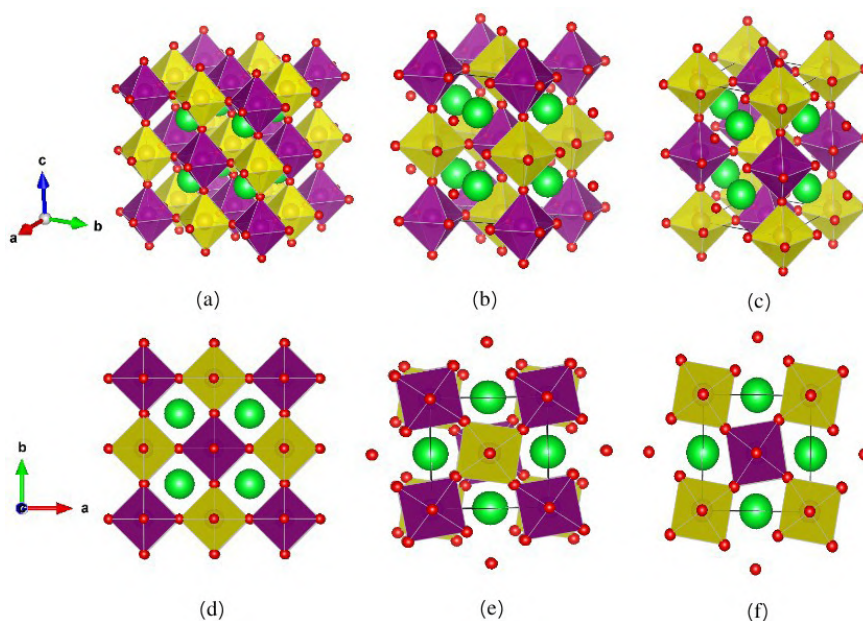
DFT calculations employing the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) were performed, such as is implemented in the WIEN2k code (Blaha *et al.*, 2001), within the spin-polarized density-functional theory framework (Khon & Sham, 1965). The exchange and correlation effects were described by the generalized gradient approximation GGA of Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al.*, 1996) together with the Hubbard parameter U (GGA+U). The GGA+U technique was developed during the 1990s by Anisimov and coworkers to refine DFT calculations (Anisimov *et al.*, 1991; Anisimov *et al.*, 1993; ). It considers a Hubbard term for the Coulomb potential that corrects mean field interactions via an on-site (atomic) parameter, U. It was chosen the value 4.0 eV for the effective parameter U<sub>eff</sub> of the d-Mn states. The iteration for self-consistency was continued until the convergence criteria, of  $1 \times 10^{-4}$  Ry, was reached.

The atomic positions used as input, for each space group, are shown in the **table 1**. The cubic and tetragonal supercells (Fm-3m, I4m and P4/mnc spaces group, respectively) were built using the Vesta software (Momma & Izumi, 2011), as shown in the **figure 1**. In **figure 1a**, it can be seen the crystal lattice structure for the cubic phase. In the picture it



**Tabla 1.** Atomic positions given in crystalline units, for the Fm-3m, I4m and P/4mnc phases of the  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  perovskite.

Space group		#225			<i>Fm-3m</i>
Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$R_{MT}$	
Sr	0.2500	0.2500	0.2500	2,0000	
Sb	0.0000	0.0000	0.0000	2,2000	
Mn	0.5000	0.0000	0.0000	2,0000	
O	0.2504	0.0000	0.0000	1,4000	
Space group		#87			<i>I4m</i>
Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$R_{MT}$	
Sr	0.0000	0.5000	0.2500	1,8000	
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	2,0000	
Sb	0.5000	0.0000	0.5000	2,2000	
O1	0.0000	0.0000	0.2504	1,4000	
O2	0.2081	0.2910	0.0000	1,4000	
Space group		#128			<i>P4/mnc</i>
Element	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$R_{MT}$	
Sr	0.2500	0.2500	0.2500	1,8000	
Sb	0.0000	0.0000	0.0000	2,0000	
Mn	0.5000	0.0000	0.0000	2,0000	
O1	0.2504	0.0000	0.0000	1,4000	
O2	0.2081	0.7090	0.0000	1,4000	

**Figura 1.** Crystal structures of the  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  perovskite. Green spheres represent Strontium atoms; Red spheres represent Oxygen atoms; The  $\text{Mn}^{3+}$  ions are shown as purple spheres in the octahedra; The  $\text{Sb}^{5+}$  ions are shown as yellow spheres in the octahedra. (a) Fm-3m. (b) I4m. (c) P/4mnc. (d) Top view of the Fm-3m phase. (e) Top view of the I4m phase. (f) Top view of the P/4mnc phase.

is observed the Mn<sup>3+</sup> (purple spheres) and Sb<sup>5+</sup> (yellow spheres) cations adopt octahedral correlations with its nearest neighbors, consisting of O<sup>2-</sup> anions. The muffin-tin radii used were 2.0, 2.2, 2.0 and 1.4 bohr for Sr, Sb, Mn and O atoms, respectively, and a 120 k-points mesh was used in a Brillouin irreducible zone, generated according to the Monkhorst-Pack scheme (Monkhorst & Pack, 1976). The separation energy between the valence and core states was taken to be equal to -6.0 Ry, and the maximum angular momentum was  $l_{\max} = 10$ . The wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with cutoff  $K_{\max} = 7.0/R_{\text{mt}}$  (where  $R_{\text{mt}}$  is the smallest muffin-tin sphere radii inside the cell).

In the case of the tetragonal I4m lattice shown in **figure 1b**, there are two atomic positions for oxygen atoms, i.e., the atoms placed in top of the octahedral site (O1) and the oxygen atoms placed on the xy-plane of the octahedron (O2), as shown in **table 1**. The muffin-tin radii used were 1.8, 2.2, 2.0 and 1.4 bohr for Sr, Sb, Mn and O atoms, respectively, and a 144 k-points mesh was used in a Brillouin irreducible zone. The separation energy between the valence and core states was taken to be equal to -6.0 Ry, and the maximum angular momentum was  $l_{\max} = 10$ . The wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with cutoff  $K_{\max} = 7.0/R_{\text{mt}}$ .

Similarly, **figure 1c** shows the tetragonal P/4mnc lattice. For this phase there are also two atomic positions for the oxygen atoms, axial (O1) and equatorial (O2), this is illustrated in **table 1**. The muffin-tin radii were 1.8, 2.0, 2.0 and 1.4 bohr for Sr, Sb, Mn and O atoms, respectively. A mesh of 140 k-points was used in a Brillouin irreducible zone. The separation energy between the valence and core states was taken to be equal to -8.0 Ry. As in the former cases, the maximum angular momentum was  $l_{\max} = 10$  and the wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with cutoff  $K_{\max} = 7.0/R_{\text{mt}}$ .

The top view of the different phases of the compound in **figure 1** allows to better observe the arrangement of the octahedra in the different symmetries. In the cubic phase the octahedra are placed one on top of the other and the oxygen atoms are aligned with the axes, as shown in **figure 1d**. In the I4m case, the oxygen atoms are not aligned with the x- and y-axis, i.e., the octahedra present rotation around the z axis. Furthermore, the vertices of octahedra are not aligned with each other along the z axis, see **figure 1e**. The P/4mnc structure presents the same rotation of the octahedra around the z axis, as in the I4m phase, but in this case the vertices of octahedra are aligned along the z-axis, see **figure 1f**. These differences in the symmetry and arrangement of octahedra often determine the electronic behavior in compounds of this type.

## Results and discussion

### Structural parameters

An optimization process of the equilibrium structural parameters was performed computing the cohesive energy value of the structure for different values of the lattice constants. The energy versus volume values were fitted to the Murnaghan's equation of state (Murnaghan, 1944) with the aim to obtain the optimal structural parameters, i.e. the volume of equilibrium ( $V$ ), lattice parameters of equilibrium ( $a$  and  $c/a$  ratio), bulk modulus ( $B$ ) and cohesive energy ( $E_0$ ). The results of the fits are shown in **table 2** which also contains some experimental values for comparison. The lattice constant obtained for the cubic phase was  $a = 15.16$  bohr and the corresponding cohesive energy was -3.77 Ry. Also, for the tetragonal structure I4m, the lattice constant obtained was  $a = 10.65$  bohr, the optimized ratio  $c/a = 1.467$  and the cohesive energy -3.78 Ry. Furthermore, for the tetragonal P/4mnc phase, the lattice constant was 10.58 bohr,  $c/a = 1.467$  and cohesive energy equal to -3.66 Ry. We highlight that the results for the lattice parameters of the cubic and I4m phases are in good agreement with the experimental values reported in (Cheah *et al.*, 2006; Ivanov *et al.*, 2009).

On the other hand, to our knowledge the only values reported for the parameters of the tetragonal P/4mnc phase are those experimentally obtained by (Parada *et al.*, 2018) which are comparable to ours, as shown in the **table 2**. In addition, it is noticed the negative value for the cohesive energy, which proves the stable character of this phase and consequently

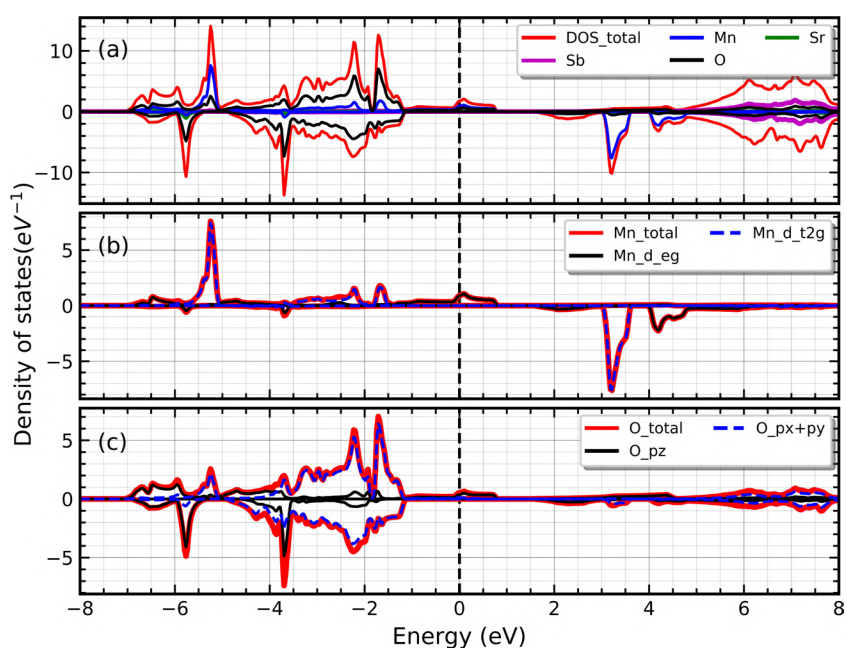
new evidence of its existence. The energy values let us conclude that for the tetragonal symmetry, the compound prefers the arrangement shown in **figure 1e**, over the one in which the octahedra are placed in layers perfectly aligned, as shown in **figure 1f**.

### Density of States (DOS)

The electronic behaviour of the compound is determined by computing and plotting the densities of states for the up and down spin polarization. Results of this for the cubic phase are shown in **figure 2**. Here, it can be seen the total density of states, along with the atomic contribution and the main contributions of the atomic orbitals. In **figure 2a**, are shown the

**Tabla2.** Structural parameters calculated for the Fm-3m, I4m and P4/mnc space groups of  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  perovskite

Fm-3m space group					
Parameter	$a$ [bohr]	$V$ [bohr <sup>3</sup> ]	$B$ [GPa]	$E_0$ [Ry]	
This work	15.16	871.15	155.45	-3.77	
Exp. ref. (Ivanov <i>et al.</i> , 2009)	15.0648	—	—	—	—
Exp. ref. (Cheah <i>et al.</i> , 2006)	15.0854	—	—	—	—
I4m space group					
Parameter	$a$ [bohr]	$c/a$ ratio	$V$ [bohr <sup>3</sup> ]	$B$ [GPa]	$E_0$ [Ry]
This work	10.65	1.43	866.56	169.59	-3.78
Exp. ref. (Ivanov <i>et al.</i> , 2009)	10.4161	1.4608	—	—	—
Exp. ref. (Cheah <i>et al.</i> , 2006)	10.4526	1.4613	—	—	—
P4/mnc space group					
Parameter	$a$ [bohr]	$c/a$ ratio	$V$ [bohr <sup>3</sup> ]	$B$ [GPa]	$E_0$ [Ry]
This work	10.58	1.46	864.47	157.24	-3.66
Exp. ref. (Parada <i>et al.</i> , 2018)	10.688	1.4180	—	—	—

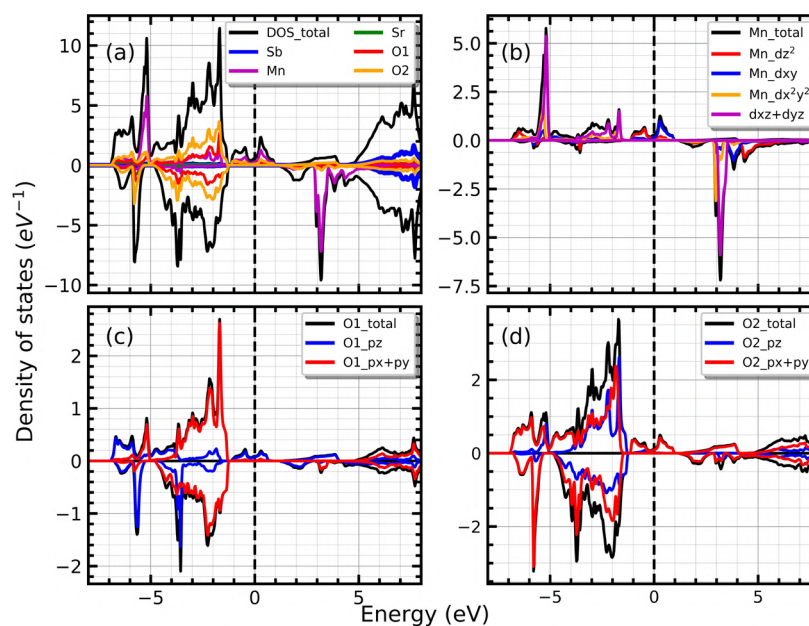


**Figure 2.** (a) Total density of states and atomic contribution for the cubic structure. (b) Main contribution of the Mn-atoms. (c) Main contributions of the O-atoms.

total density (red line) and the contribution of the different atomic species in the compound. The largest contribution to the density of states is due to O and Mn atoms whereas the Sr and Sb atoms does not contribute at least around the Fermi level (energy equal to zero). It is observed some states at the Fermi level corresponding to the spin up polarization whereas the spin down polarization does not present states at the Fermi level. This implies that the compound exhibits metallic-like behavior for the spin-up polarization, while in the spin-down polarization, the material behaves as semiconductor.

In addition, we can notice that the states below of Fermi level are principally due to the O atoms, in both up and down spin polarization. Some spin-up states of manganese and oxygen are present at the Fermi level while minority spin electrons are negligible indicating that the majority spin electrons alone participate in the electrical conductivity, which support the charge transportation for spin-up channel.

In **figure 2b** and **figure 2c** also are shown the partial densities of states with more considerable contribution, which are mainly due to  $\text{Mn} - d$  and  $\text{O} - p$  orbitals. It is easy to notice in the DOS of the  $\text{Mn} - d$  orbitals, the splitting of crystalline field effects, which is due the  $d - \text{Mn}$  orbitals. In a cubic transition-metal oxide crystal the transition-metal ion is in a site that has octahedral  $O_h$  symmetry and the d-levels split into threefold degenerate (lower energy)  $t_{2g}$  states and twofold degenerate (higher energy)  $e_g$  states. For the Manganese, the main contribution of  $t_{2g}$  states is about  $-5.2$  eV while the  $e_g$  states is about the Fermi level, for the spin up density. Furthermore, it can be observed for the down polarization that  $t_{2g}$  states contribute in values about  $3.2$  eV and the  $e_g$  states are placed about the  $4.2$  eV. As demonstrated trough the values above the splitting of crystalline field for spin up polarization is more energetic than splitting for spin down polarization. The splitting of crystalline field is above  $5.2$  eV for up polarization and about  $1.0$  eV for down spin configuration. On the other hand, due to the magnetic characteristic of M cation, an exchange splitting takes place. It is observed as a difference between  $e_g$  up and down states, and a difference between  $t_{2g}$  up and down states. The splitting of exchange shows approximately  $4.2$  eV for high energy states and  $8.4$  eV for low energy states. For the oxygen atoms it is found that the  $px + py$  orbitals have presence mainly in energy values less than  $-1.0$  eV while the  $\text{O}-p_z$  states are also in the Fermi level.



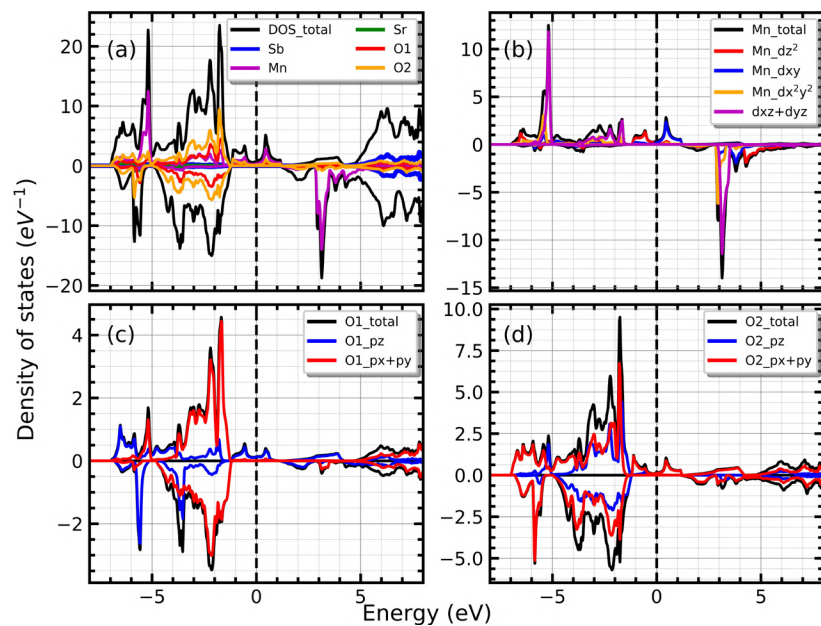
**Figura 3.** (a) Total density of states and atomic contribution for the tetragonal  $I4m$  phase. (b) Main contribution of the Mn-atoms. (c) DOS of the O1-atoms placed at the top of octahedra. (d) Dos corresponding to the O2-atoms placed in the x-y plane of the octahedra.



The densities of states for the tetragonal I4m phase are shown in **figure 3**. The first thing to be noticed is that there are some few states about the Fermi level, corresponding to the spin up polarization. As in the cubic case, the O and Mn atoms provide states about the Fermi level while the absence of Sr and Sb states persist (see **figure 3a**). The manganese provides occupied states, mainly in the up spin polarization, which can be seen in **figure 3b**. At energies below the Fermi level, the main contribution to the DOS is due to the oxygen atoms, as shown in **figure 3c** and **figure 3d**.

In **figure 3b** the DOS for each  $d - Mn$  orbitals also are shown. In this case the orbitals are not splitted in two groups as in the cubic case, due the tetragonal distortion and the oxygen-octahedron rotation. The splitting of crystal field is affected by the atomic spacing increase in the z-direction due the change to tetragonal symmetry and the arrangement of the octahedra. The so called, Jahn-Teller effect, describes this type of distortions which depends on both the strength and the symmetry of the crystal field. In this case, the bond length between the metal ion and the O1 atoms is slightly longer than the bond lengths with the O2 atoms. Also, the vertices of the octahedron are not aligned with the x- and y-axis, but rather it is rotated with respect to the z axis, as can be seen in **figure 1e**. The above destabilize the orbitals with components in the x-y plane (higher energy) and the orbitals with components along the x- and y-axis are stabilized (lower energy). The combination of the two distortions is responsible for the contributions of states near the Fermi level due the  $d_{z^2}$  and the  $d_{xy}$  orbitals, whereas the  $d_{x^2+y^2}$  and  $d_{xz+yz}$  orbitals contribute at energies below the Fermi level.

The DOS for the O1 and O2 atoms are shown in **figure 3c** and **figure 3d**, respectively. In **figure 3c** it can be seen the DOS of O1 atoms, recalling that these atoms are placed at top of the octahedral site. The O1- $px + py$  states are scattered on energy values from  $-7.0$  to  $-1.5$  eV, in both up and down polarizations, whereas the O1- $pz$  also are present about the Fermi level, only for spin up channel. Meanwhile, in **figure 3d** one sees that O2- $pz$  orbitals are scattered along the energy axis from  $-7.0$  to  $-1.5$  eV, whereas the O2- $px + py$  orbitals also provide states about the Fermi level. So, the  $Mn-d_{z^2}$ ,  $Mn-d_{xy}$ , O1- $Pz$  and O2- $px+py$  states support the charge transport with spin up polarization. The spin down channel still behaves like a semiconductor, as in the previous case.



**Figura 4.** (a) Total density of states and atomic contribution for the tetragonal P/4mnc phase. (b) Main contribution of the Mn-atoms. (c) DOS of the O1-atoms placed at the top of octahedra. (d) Dos corresponding to the O2-atoms placed in the x-y plane of the octahedra.



Finally, let us discuss the densities of states computed for the P/4mnc phase, which are shown in the **figure 4**. It is easy to notice that the DOS for the P/4mnc are very similar to those shown in **figure 3**, for the former case. In **figure 4a**, it is observed that near the Fermi level most of the states correspond to Mn, O1 and O2 atoms. Partial densities of states showing various orbital contributions for these atoms are presented in **figure 4b**, **4c** and **4d**, respectively. Here it is possible to see that the interaction between Mn-d and O-p states produces some states about the Fermi level, appearing the metallic character in the spin up channel, while the spin down channel exhibits semiconductor behaviour. The similarity of the densities of states with the I4m phase allows us to infer that the P/4mnc phase, besides to implying the appearance of more states at the Fermi level, does not have a significant effect on the overall electronic behavior.

In all the cases studied the DOS is asymmetric with respect to the spin polarization. This asymmetrical behavior permits to obtain an effective magnetic moment. The value found was  $4.0 \mu_B$  per unit cell in both Fm-3m and I4m phases, and  $8.0 \mu_B$  for the P4/mnc phase.

In addition, based on the asymmetry of all the projections on the Mn orbitals, it was concluded that the magnetic moment is principally due the Mn-d orbitals contribution.

## Conclusions

Theoretical calculations of density functional theory have been utilized in our study of the structural and electronic properties of the perovskite,  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ . Our results are in agreement with experimental reports of structural parameters, as well as the cohesive energy and the bulk modulus are reported. Also, it is reported the p/4mnc phase whose main difference from the I4m is the arrangement of the octahedra, as shown in figure 1e and figure 1f, and as a consequence the material prefers the I4m arrangement since it has a more negative energy value (more stable) than the P/4mnc phase. The densities of states reveal a half-metallic behavior in the  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  compound, which is supported by the presence of Mn-d and O-p states about the Fermi level. Also, it is observed the asymmetric shape of the DOS with respect to the spin polarization, which implies the existence of effective magnetic moment.

## Acknowledgments

Thanks to the Materials Study Group (GEMA) and the Physics of Novel Materials Group (GFNM) of the National University of Colombia (UNAL) for support this work.

## Authors' contribution

JAR and JRR coordinated the work. WSC performed calculations, analyzed data and drafted the document in collaboration with L.F.M y JCO.

## Conflict of interests

The authors declare that they have no conflicts of interest.

## References

- Ahmad Mir, S., Gupta, D. C. (2020). Exploration of uranium double perovskites  $\text{Ba}_2\text{MUO}_6$  (M= Co, Ni) for magnetism, spintronic and thermoelectric applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 493(1), 165722.
- Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A. (1993). Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physics Review B*, 48(23), 16929-16934.
- Anisimov, V. I., Zaanen, J., Andersen, O. K. (1991) Band theory and mott insulators: Hubbard U instead of stoner I. *Physics Review B*, 44(3), 943-954.
- Antara, B., Preethi-Meher, K. R. S., Varma, K. B. R. (2011). Dielectric relaxation behaviour of  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  ceramics fabricated from nanocrystalline powders prepared by molten salt synthesis. *Bulletin of Materials Science*, 34(1), 53-60.

- Bazuev, G., Tyutyunnik, A., Gyrdasova, O., Korolevb, A.** (2021). Effect of substitutions on the phase formation, structure and magnetic properties of the double perovskites  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  and  $\text{SrLaMnSbO}_6$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 543, 168624.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J.** (2001). *Wien2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*. Vienna University of Technology.
- Bonilla, C., Landínez Téllez, D., Rodríguez, J. A., López-Vera, E., Roa-Rojas, J.** (2007). Half-metallic behavior and electronic structure of  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  magnetic system. *Physica B*, 398, 208-211.
- Cardona, R., Landínez-Téllez, D., Rodríguez M., J. A., Fajardo, F., Roa-Rojas, J.** (2008). Structural and magnetic properties of double-perovskite  $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$  by density functional theory. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320.
- Cheah, M., Saines, P. J., Kennedy, B. J.** (2006). The jahn–teller distortion and cation ordering in the perovskite  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 179(6), 1775-1781.
- Fajardo, F., Cardona, R., Landínez Téllez, D. A., Rodríguez M., J. A., Roa-Rojas, J.** (2012). Theoretical and experimental studies of structural characteristics, magnetic response and electronic properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMnO}_6$  complex perovskite. *Revista Mexicana de Física*, 58(2), 57-60.
- Foster, M. C., Nielson, R. M., Abrahams, S. C.** (1997).  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ : A new semiconductor ferroelectric. *Journal of Applied Physics*, 82(6), 3076-3080.
- Ivanov, S., Nordblad, P., Tellgren, R., A., H.** (2009). Temperature evolution of structure and magnetic properties in the perovskite  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ . *Materials Research Bulletin*, 44(4), 822-830.
- Khon, W., Sham, L.** (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physics Review*, 140(4A).
- Liu, Y. P., Fuh, H. R., Wang, Y. K.** (2014). Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of  $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$  (B = Co, Cu, and Ni; B' = Mo, W, Tc, and Re; and  $\text{BB}' = \text{FeTc}$ ). *Computational Materials Science*, 92, 63-68.
- Majhi, K., B., S.-P., Varma, K. B. R.** (2007). Dielectric relaxation behaviour of  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 7128-7135.
- Mir, S. A., Gupta, D. C.** (2021). Scrutinizing the stability and exploring the dependence of thermoelectric properties on band structure of 3d-3d metal-based double perovskites  $\text{ba}_2\text{fenio}_6$  and  $\text{ba}_2\text{conio}_6$ . *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/doi: 10.1038/s41598-021-90027-7>
- Momma, K., Izumi, F.** (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Monkhorst, H., Pack, J.** (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physics Review B*, 13(12), 5188-5192.
- Murnaghan, F. D.** (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- Ortiz-Díaz, O., Rodríguez, J. A., Fajardo, F., Landínez Te'llez, D., J., R.-R.** (2007). Electronic and structural properties of  $\text{Sr}_2\text{YSbO}_6$ . *Physica B*, 398(2), 248–251.
- Parada, Y., Parra, C. A., Landínez-Tellez, D., Roa-Rojas, J.** (2018) Evolution of the structural ordering of the  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  perovskite as a function of temperature. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 42(163), 162-165.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M.** (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.
- Persson, K.** (2016). *Materials data on  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$  (sg:139) by materials project*. <https://doi.org/10.17188/1269777>
- Preethi-Meher, K. R. S., Janolin, P.-E., Guiblin, N., Paramesh, G., Varma, K. B. R.** (2012). High temperature phase transition studies and dielectric properties of  $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ . *AIP Conference Proceedings*, 1447, 137-138.
- Singh, D. J., Nordstrom, L.** (2006). Planewaves, pseudopotentials and the lapw method. United States of America: Springer.

Original article

## Chemical process modelling from a micro to a macro approach: Closing the gap

### Modelado de procesos químicos desde un enfoque micro a uno macro: cerrando la brecha

Farid Chejne<sup>1,\*</sup>, Diego Camargo-Trillos<sup>2</sup>, Hernán Álvarez<sup>1</sup>, Juan C. Maya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Minas, ABISURE Network, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia

<sup>2</sup> Universidad Pontificia Bolivariana, Montería, Colombia

<sup>3</sup> Facultad de Minas, Grupo Kalman, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia

Inaugural article of Farid Chejne as number member of the Colombian Academy of Exact, Physical and Natural Sciences

#### Abstract

The present study discusses the multiscale modeling of chemical processes. Despite the existence of very good models for chemical processes from a macroscopic point of view, they can be limited due to the use of poorly estimated transport and transfer coefficients that reduce the accuracy needed for good technology development. Even if models are supported by fundamental relations, there is an unclear connection between their transport coefficient and molecular dynamics. The microscopic models can model several phenomena at atomic or molecular sizes with extreme precision. However, creating a link between the micro and the macro scale takes a huge computation time, as the way they link is not direct. We study this in detail here.

**Keywords:** Mathematical modeling; Simulation; Scales.

#### Resumen

En este trabajo se estudia el modelado multiescala de procesos químicos. Aunque existen muy buenos modelos para procesos químicos desde el punto de vista macroscópico, estos pueden verse limitados por el uso de coeficientes de transporte y transferencia mal estimados, lo que reduce la precisión requerida para un buen desarrollo tecnológico. Incluso si los modelos se basan en relaciones fundamentales, existe una conexión poco clara entre su coeficiente de transporte y la dinámica molecular. Los modelos microscópicos pueden modelar varios fenómenos ocurridos en tamaños atómicos o moleculares con extrema precisión. Sin embargo, se requiere mucho tiempo de cálculo para crear un vínculo entre la microescala y la macroescala, y la forma de vincularlas no es directa, aspecto que se estudia con detalle en este trabajo.

**Palabras clave:** Modelación matemática; Simulación; Escalas.

#### Introduction

Representing chemical processes, commonly called modeling, has been done since the very beginning of process engineering based on three kinds of models: verbal, graphical, and mathematical, and their various combinations. However, mathematical models are mostly used due to the accuracy needed in the engineering processes and the wide availability of analysis tools.

There are three families of mathematical models: i) phenomenological/white box or mechanistic models; ii) empirical or black-box models, and iii) semi-physical or gray-box models. This last family includes two sub-families, the phenomenon-based semi-physical models (PBSM) and the empirical semi-physical models. PBSMs are the most commonly used in process engineering (Aris, 1994; Hango & Cameron, 2001).

**Citation:** Chejne F, Camargo-Trillos D, Álvarez H, Maya JC. Chemical process modelling from a micro to a macro approach: Closing the gap. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):81-100, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1805>

**Editor:** Whady Felipe Flórez Escobar

**\*Corresponding autor:**  
Farid Chejne; [fchejne@unal.edu.co](mailto:fchejne@unal.edu.co)

**Received:** November 13, 2022

**Accepted:** February 21, 2023

**Published on line:** March 14, 2023



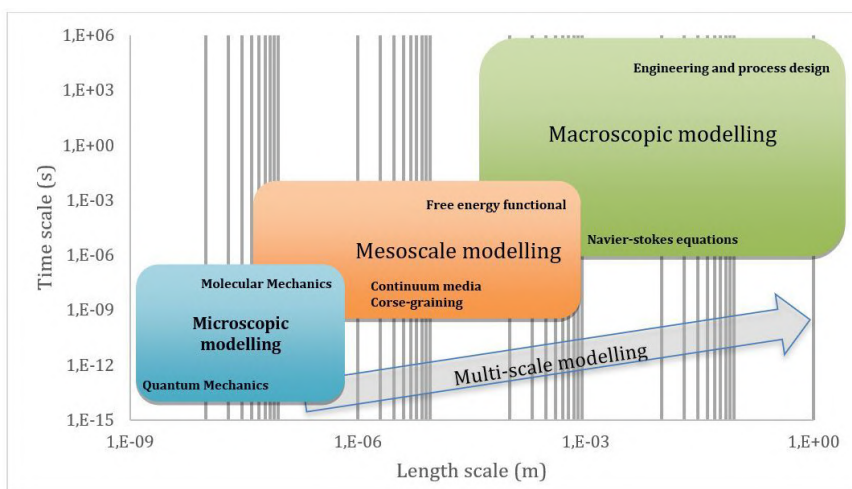
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

This type of mathematical model is used in systems conceived as a part or abstraction of the real process. To understand the dynamics of a system with a large number of particles and be able to predict new events in the future, attention should be focused on the scale chosen to develop the mathematical model. At this point, it is possible to refer to microscopic scales where the dynamics are governed by a mathematical model based on Newton's classical dynamics equations or on the Hamiltonian scheme, which would allow finding the position and the speed of the  $N$  particles of the system and then measurable magnitudes such as temperature, pressure, density, energy, etc. by taking the average based on the distribution function of macrostates. Sometimes, this last operation is very difficult given the huge number of initial conditions and equations to solve.

On the macroscopic scale, the model represents the process as a lumped parameter with the option of considering the local effects and time variation (possible spatial macroscopic partitions). The system is modeled considering that each macroscopic part of the system evolves at the same time, i.e., each variable featured by density varies uniformly in time and into a given partition in space. These partitions, commonly of macroscopic size, are arbitrarily taken by the modeler with the option of taking cellular sizes too. The macroscopic scale for these kinds of models is also called the thermodynamic scale.

Both the microscopic and macroscopic approaches have limitations when used individually to construct a process model. There is a big gap between their time and length scales, which leads to a fragmentary representation of some chemical processes when the system has high anisotropy, reflects complex phenomena, or includes new physical phenomena poorly known as functions of the ensemble. Such ignorance is explained by the fact that some phenomena are only visible in the partition size. These limitations are associated with the impossibility of explaining certain measurements of the process at the microscopic scale or the lack of knowledge regarding transport coefficients at the macroscopic scale, which demands a larger spatial and temporal scale known as the mesoscopic scale (**Figure 1**) where clusters or sets of particles are taken as if they were individual points or macroparticles associated with a motion equation that should be developed to describe the system dynamics from new variables as the mass, the momentum, and the energy density.

Here we explore the mesoscopic scale models as a link between the micro and macro worlds and the way dynamic equations have evolved as a function of relevant information in modeled processes to close the gap and open the way to the construction of a multi-scale model. This proposal is supported by the basic concepts of the mathematical process model for each scale level. The main novelty of our work, therefore, is that, for the first time,



**Figure 1.** Hierarchy of multi-scale modeling techniques (taken from Camargo-Trillos, 2017a)

the general procedure to propose mathematical models at different scales considering the connection between them is developed in a systemic and orderly manner, which usually is not explicitly presented in scientific literature.

### Suggested modeling procedure for macroscopic scale

To obtain a phenomenon-based macroscopic model, we propose the following methodology (Álvarez *et al.*, 2009; Lema-Pérez *et al.*, 2019), which has been used for the design of several phenomenon-based semi-physical models (PBSM) (David *et al.*, 2020; Zuluaga-Bedoya *et al.*, 2018). It consists of 10 steps divided into three stages: model pre-construction (steps 1 to 3); model construction (steps 4 to 7), and model simulation and validation (steps 8 to 10). The procedure was developed by interacting with model users and reviewing published procedures such as those of Basmadjian *et al.* (2007) and Hangos & Cameron (2001). We reviewed 21 procedures in total (Ortega-Quintana *et al.*, 2017) with the aim of simplifying some steps and looking for a direct sequence easily applicable by junior researchers.

The steps are the following:

i. *Describe the process and state the model objective.* Formulate verbally the question to be answered by the model and sketch a complementary process flow diagram (PFD). A poorly understood process conducts to an erroneous model. The description should be detailed enough but avoid irrelevant aspects of the real process. The verbal description and the PFD are refined during the construction of the model.

ii. *Formulate the modeling hypothesis and the level of detail.* Define the operation and the phenomena taking place in the actual process, or an analogy for it. An analogy is knowledge-based guesswork where imagination should be used to describe what is unknown, obviously resorting to what is known, which means it does not run free. Thus, the description of the unknown aspects gains similarity from a known object and the behavior of the unknown portion that is measured can be predicted based on what the imagination builds as the phenomena take place. Following this line, the modeling hypothesis is a brief description of the real or supposed way in which a number of known phenomena interact to make the real process come true.

When formulating the modeling hypothesis, it is possible to ease one or more known phenomena conditions and adapt them to describe the aspect of interest of the real process. To this aim, a set of assumptions justifies the assembly of known phenomena in the real process or the analogous one. Given the permanent review of the modelling hypothesis during the development of the model, some assumptions may change.

Moreover, to construct a model, the real process should be partitioned to observe process parts and their interactions. In the case of PBSM, these parts are called process systems (see next step). According to the model objective or purpose, a certain level of detail should be stated as well to define the position of the relevant part in a useful real engineering size scale. Such a scale begins with gross details indicating the real object and ends at the minimum physical size to be used in the modelling process. Clearly, steps 1 and 2 are a loop susceptible to permanent improvement during model development.

iii. *Define process systems (PS).* The partition of the process consists of defining as many process systems (PS) as required by the level of detail. A PS is the abstraction of a part of the process as a system, i.e., all the available tools of systems theory and system engineering can be applied to that part (Hangos & Cameron, 2001). To determine a PS: a) Look for physical walls in the process. The two volumes separated by a wall could be considered two PSs; b) detect distinguishable phases of substance within the same volume and assign a PS to each phase regardless of one being dispersed and the other the continuous phase (Zuluaga-Bedoya *et al.*, 2018); c) detect any mass characteristic marking spatial differences and separate each portion of the mass with similar characteristics as a PS (Atehortúa *et al.*, 2007), and d) use arbitrary limits when the PSs obtained are useful for model development (Hoyos *et al.*, 2016). Finally, a block diagram relating all PSs should be plotted.



iv. *Apply the conservation principle to all declared PSs.* Apply the conservation principle to each PS defined to obtain the equations from which the model's basic structure will be extracted. It is recommended to take at least these balances for each PS: a) total mass, b) n-components mass, c) thermal energy, and d) mechanical energy or momentum. These equations form the balancing equations (BE) set, which is a non-minimal set as some of these equations give the same information, and, therefore, some of them can be discarded from the model's basic structure.

v. *Determine the model's basic structure (MBS).* Select the set of equations rendering information that will fulfill the model's objective (Step ii.) from previously found balancing equations (BE) and constitute the model's basic structure. All redundant equations are then excluded from the model's basic structure.

vi. *List MBS variables, parameters, and constants.* Establish the variables, parameters, and constants of the model. There are several alternative interpretations in published works of the term "variable", which, to avoid confusion, should be differentiated from the term "unknown parameter", commonly used to evaluate the degrees of freedom of a set of equations (see Step viii). Model variables are a part of mathematical model unknown parameters but not all of these are variables. All parameters are unknown for the mathematical set of equations forming the model. Steps vi, vii, and viii form a loop but they appear as a sequence in the final procedure.

vii. *Propose constitutive and assessment equations for model parameters.* Propose or find constitutive and assessment equations in the literature to calculate the largest number of parameters in each PS. This is the most critical step because the modeler must arbitrarily choose equations to represent the model parameters. For those with no constitutive or assessment equations, the modeler should identify a value from experimental data (**Ljung**, 1999). At least one of the parameters identified can act as a fine tuner of model response (**Lopez-Restrepo et al.**, 2020). A constitutive equation approximates the response of a physical quantity to external stimuli using a law or principle, for example, the Arrhenius law. In turn, an assessment equation is a mathematical relation to assess a parameter value with no intention of linking the calculated value to the phenomena in a descriptive way. A constitutive or assessment equation for a given parameter can produce new ones, which must be determined too. These are located deeper in parameter structure layers, i.e., they are lower in the level of specification of the model. It should be considered that the specification (evaluation) level is different from the detail (size) level.

viii. *Determine the degrees of freedom.* Verify the degrees of freedom (DF) of the model's structure: mathematical systems formed by all model equations (basic and extended structures). The DFs are the difference between the number of unknown parameters and equations and it must be zero for a solvable model.

ix. *Build a computational model.* Build a computational model or computer program capable of solving the model equations without altering the true mathematical model response. The required computational model translates the model extended structure to a computational code capable of solving the PBSM. Again, the lumped or distributed parameters characteristic of the model must be considered during computational model construction (**Wendt et al.**, 2009), as well as an appropriate discretization methodology to represent continuum fields as a system of algebraic equations. Discretization strategies based on Eulerian and Lagrangian schemes can be found for this purpose.

x. *Validate the model.* Validating the model response is the last step of the procedure. The idea is to contrast the model-predicted values with real data taken from the process under the operating conditions established in Step ii for the model objective. If real process data is not available, it is possible to validate the model response against the expected behaviour of the process in accordance with available knowledge regarding similar processes. In this sense, the main behaviour of the process should be reflected in the model responses.

## Suggested modeling procedure for the mesoscopic scale: Closing the gap

In nature, physical systems are composed of many identical constituents at the microscopic level that impact the dynamics of the variables at the macroscopic level. However, macroscopic systems exhibit a relatively simple behavior described by motion equations for a few reduced variables: commonly, a state function in the phase space is established through the sum of individual state effects to get an average. These averages change slowly over time and can be measured at the macroscale. Regarding the two basic scales, the connection between the microscopic scale and an intermediate one—called mesoscopic—is of interest to several scientific and academic disciplines. The statistical mechanical theory has tried to find a suitable link between both worlds to relate this mesoscopic dynamic with the underlying microscopic process. One of the advantages of working at the microscopic level is that the process has reversible dynamics entirely determined by the Hamiltonian  $H$  and the initial probability density  $\rho(t_0)$ , from which all properties of the system can be calculated, at least in principle.

On the other hand, at the macroscopic scale, the transport equations describe the evolution of a non-equilibrium system (e.g., the Navier-Stokes equations for fluids, the Bloch equations for magnetic relaxation, the Fokker-Planck equation for Brownian particles, and the master equation for atoms interacting with a radiation field), and the fundamental transport equation (e.g., Fick, Fourier, Newton) representing the thermodynamic potential. Two parts conform to these dynamics equations: one relates to reversible processes and the other is the irreversibility generated by the underlying molecular nature. The first one has a Poisson bracket structure whereas the second is related to correlations of instantaneous microscopic fluxes (**Camargo et al.**, 2018; **Español**, 1993; **Español et al.**, 1999). Several authors, from **Einstein** (1905) to **Kirkwood** (1947), **Kirkwood et al.** (1949), and **Onsager** (1931), noticed the intimate connection between fluctuations and irreversible behavior in non-equilibrium systems, which open the way to the design of irreversible processes thermodynamics (**Groot & Mazur**, 1984). The Gauss-Markov processes crystallizing in Onsager's reciprocal relations (**Onsager**, 1931) and the fluctuation-dissipation theorem (**Green**, 1954; **Kubo**, 1957) are examples of this connection.

The uncertainties resulting from the elimination of degrees of freedom when changing from the microscale to the macroscale generates fluctuations and dissipation, which can be related to the fluctuation-dissipation theorem or correlations of microscopic fluxes using the Green-Kubo-type formulae under the Markovian assumption (**Español**, 1993; **Torre et al.**, 2019). The latter is essential for defining transport coefficients to close the motion equation and connect the scales. The transition from a microscopic scale to a macroscopic one has been achieved by projecting the dynamics in slow states and their fluctuations. This is a stepwise process in which the hierarchical path from the world to the micro-world, as fully identified by the Liouville equation, and then to the macro world fully identified by the Navier-Stokes hydrodynamic equation. Thus, it is a compelling way of linking both worlds. However, everything occurring at the microscale depends on the system's external perturbation.

Using the Liouville equation at the microscale and the Navier-Stokes equations at the macroscale apparently enables a quick jump from microscopic dynamics to the macroscale. However, this is accurate only for physical systems known as “ideal fluid” or “simple fluid”, i.e., systems with full isotropic transport kernel conditions and homogenous chemical composition. Additionally, the poor physical and mathematical connection between these two models makes it difficult to develop a discretization scheme for hybrid models (**Donev et al.**, 2010a; **Donev et al.**, 2010b). Therefore, this approach is difficult to fulfill in chemical processes (multi-compound processes) or complex fluids, which despite their continuum appearance at macroscopic scale present a non-equilibrium structure, nanoscale anisotropy, or coupling between the fluid structure and the flowing properties. Therefore,

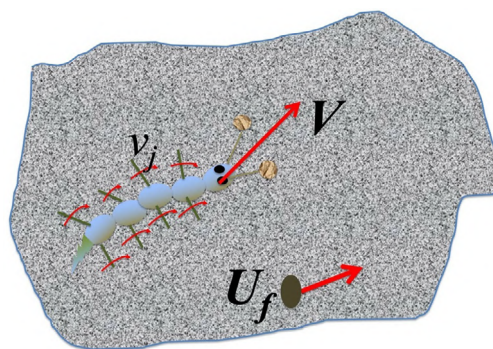
a new multi-scale strategy to model chemical processes should be evaluated to translate flawlessly the information between the different scales and allow a stable mathematical connection between dynamic equations at different scales (**Figure 1**).

An intermediate scale called mesoscale has arisen to achieve the multi-scale modeling and overcome the above-mentioned problems as its temporal and length scales are higher than the microscale but lower than the macroscale. However, as time and length increase, the collective motion will hide the erratic movements and particle collisions predicted by microscopic models. Besides, the local equilibrium, isotropic fluid, and smooth density gradient, among other assumptions in the continuum media, are not guaranteed, and the time scale dynamics are faster than in the macroscale. Although each phenomenon may have times and scales, the state-of-the-art can help define an expected range in the mesoscale from 1 ns to  $10^6$  ns for time and from 5 nm to  $10^5$  nm for length (**Ellero & Español, 2018**).

The applied mesoscale models started with two popular techniques. The first one is the top-down technique, which aims at addressing the non-equilibrium, non-locality, and hydrodynamics anisotropy, among other complex behaviors on the dynamic equation, by including thermal fluctuation in Navier-Stokes equations (**Bell *et al.*, 2007; Landau & Lifshitz, 1959, 1987; Mansour *et al.*, 1987; Mashiyama & Mori, 1978; Voulgarakis *et al.*, 2010; de Zárate & Sengers, 2006**). As a result, the mesoscopic hydrodynamics are represented by stochastic differential equations (SDE) with a stochastic flux for the stress tensor, the heat flux, and the diffusion flux while relevant variables are preserved through fluxes divergence.

The second technique, the bottom-up technique, represents the dynamics of a set of big clusters or fluid regions moving in continuous space and discrete time. Therefore, a new set known as “the relevant variables” appears to act as a set of microscopic particle aggregation in a new subsystem called a cluster, micro-continuum cell, or coarse-grained dynamics that need specific dynamic equations. The “coarse-graining” methodology is used to reduce a set of individual small particles (atoms or molecules) to one particle with the mean feature and a reduced force interaction representing the set interaction (**Avalos & Mackie, 1999; Español, 1995; Español *et al.*, 1997, 1999; Español & Warren, 1995; Hoogerbrugge & Koelman, 1992**). One of the main advantages of this procedure is that relevant variables in the mesoscale move slowly over time and cover larger sizes, so it is possible to measure them with modern techniques and low processing information cost (time and resources).

A metaphoric example of the validity of macroscopic systems analyzed with slow and observable variables is a worm with many legs moving (**Figure 2**). The worm dynamics can be analyzed based on the observation and monitoring of the position based on the  $v$ -velocity regardless of the movement of its multiple legs. However, the information on the dynamics of the legs can slightly alter the physical trajectory of the worm, thus generating oscillations or fluctuations.



**Figure 2.** Illustrative scheme of the movement of a worm

One of the most popular tools applied to the coarse-graining concept is the dissipative particle dynamic (DPD) (Vishnyakov *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2005) because it allows the representation of the larger-scale dynamics of a stochastic particle having soft conservative, dissipative, and random contributions. However, this tool doesn't count with dynamic energy or entropy equations, or physical size relation (Ellero & Español, 2018). Such SDE models can be framed, then, with a coarse-graining technique based on the Fokker-Plank equation representing the dynamics of a probability distribution of mesoscale variables. Under this precept, Lagrangian models have been developed with smoothed dissipative particle dynamics (SDPD) and smoothed particle hydrodynamics (SPH), for example (Ellero *et al.*, 2007; Español *et al.*, 1997; Español & Revenga, 2003; Monaghan, 2005; Vázquez-Quesada *et al.*, 2009). However, in the last decade, a significant evolution of the mesoscopic model strategy has been developed to find a well-defined physical and mathematical support for the coarse-graining techniques and reduce the possibility of models based mainly on the builder's expertise. This approach is used to close the gap between microscopic and macroscopic modeling.

### Relevant variables and their general motion equations at the mesoscopic scale

The reduction of microscopic variables  $\Gamma = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$  to collective-field variables is the first step in the transformation of microscale into meso- and macroscales (bottom-up approach). These new relevant variables capture the joint motions of atoms or molecules. Today, this step has become routine thanks to the relevant works of Einstein (1905) and Onsager (1931), the extensive work of Kirkwood (Irving & Kirkwood, 1950) in Markoff random processes, and the statistical mechanics of time-dependent phenomena of Melville Green (1954) and Ryogo Kubo (1957), among others.

The transport equation on the mesoscopic scale governs the dynamics and accounts for the evolution in time of the behavior of nature. The equation results from knowing the information at the lower scale, which is challenging because the system contains many particles or degrees of freedom. Therefore, the concept of thermodynamic assembly is used coupled with the separation of slow dynamics of high relevance (relevant variables: numerical value  $\{a_j(t)\}$  of an invariant function  $\{A(\vec{\Gamma}, t)\}$ ) and fast dynamics of little significance. Here,  $\vec{\Gamma} = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_M, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_M, t)$  is the reduced phase space of ( $\Gamma = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t)$ ) where  $M \ll N$ .

It would not be possible to define or build the distribution function (classic) or density matrix (quantic)  $\rho(\Gamma, t)$  in detail. Therefore, the value of a set of relevant variables  $\{a_j(t)\}$  can not be determined entirely in a non-equilibrium state at time  $t$ . To predict the evolution of the system, it is necessary to capture the value of a property ( $\{a_j(t)\}$ ) by performing many tests or attempts, which would require the mean values of a complete set of variables; hence, it is essential to introduce a probability distribution  $g(A_j(\vec{\Gamma}, t))$  in the subspace of the numerical value  $\{a_j(t)\}$  of an invariant function  $\{A_j(\vec{\Gamma}, t)\}$ , which is only a function of these values  $\{a_j(t)\}$ . The probability at the time  $t$  of this event is:

$$g(a; t) = \int d\Gamma \prod_{j=1}^m \delta(A_j(\Gamma, t) - a_j(t)) \rho(\Gamma, t) \quad (1)$$

There is a distribution probability  $g(a_j(t))$  of having the specific value of  $\{a_j(t)\}$ . First, we have the microscale with the possibility of the state (ensemble) to translate the world seen as a set of states in the microscale to another one seen as a set of mean values of the phase function characterized by a probability function. In the end, it is easy to translate it into another world identified by the average  $\{a_j(t)\}$  of the mean values of the phase functions.

At this point, it is necessary to find the dynamic equations to compute the new variables  $a_j(t)$  or  $g(a_j(t))$ , which we will call the motion equation or transport equation. To do so, the projection operator ( $P$ ) method is used to divide an ensemble density or distribution function ( $\rho(t)$ ) into "the relevant" part ( $\rho_1(t)$ ) and "the irrelevant" part ( $\rho_2(t)$ ) (Zwanzig, 1960, 1961):

$$\rho(t) = \rho_1(t) + \rho_2(t), \quad (2)$$

where

$$\begin{aligned} \rho_1(t) &= P\rho(t) \\ \rho_2(t) &= Q\rho(t) \end{aligned}$$

and

$$Q = (1 - P) \quad (3).$$

The relevant probability density  $\rho_1(t)$  defines the microscopic system clearly and exactly by taking a few relevant variables as in the mesoscopic world. The idea of the projection operator approach is to express the relevant ensemble as a result of a projection  $P$  acting on the real ensemble  $P\rho(t)$ , and the irrelevant ensemble as a function of the relevant one presented in Eq. (3), which simplifies the understanding of the dynamic of nature without losing the information. Moreover, it is an approach that reduces a world with many variables to one with fewer relevant variables.

The microscopic time evolution operator is decomposed with the help of the projection operator into a sum of three terms: the first one is wholly determined by the instantaneous values of the macroscopic variables; the second one by their history and the third term is of microscopic origin and leads to the irregular motion of macroscopic quantities. Therefore, the operator projection can be defined also as proposed by Zwanzig:

$$\begin{aligned} P\rho(\Gamma, t) &= \langle \rho(\Gamma, t) \rangle = \rho_1(\Gamma, t) \\ &= \frac{1}{W(A(\tilde{\Gamma}', t))} \int d\Gamma \delta(A(\Gamma, t) - A(\tilde{\Gamma}', t)) \rho(\Gamma, t), \end{aligned} \quad (4).$$

where  $\rho_1(\Gamma, t; a)$  is the projected functional part on a specific area of the phase space that takes the value of  $a$ , while  $W(a) = \int da \delta(A(\tilde{\Gamma}', t) - a)$  is the structural function of subspace or when  $A(\tilde{\Gamma}', t) = a$ .

The projection operator takes advantage of the interesting value of the states that are enough to explain the behavior of nature and leaves out the variables that are not impacted at the same time scale. By applying the operator projection to Liouville's equation, we can write a pair of equations:

$$P \frac{\partial \rho(\Gamma, t)}{\partial t} = \frac{\partial \rho_1(\Gamma, t)}{\partial t} = -Pi\hat{L}(\rho_1(\Gamma, t) + \rho_2(\Gamma, t)) \quad (5)$$

$$Q \frac{\partial \rho(\Gamma, t)}{\partial t} = \frac{\partial \rho_2(\Gamma, t)}{\partial t} = -Qi\hat{L}(\rho_1(\Gamma, t) + \rho_2(\Gamma, t)) \quad (6).$$

These equations can be solved formally by  $\rho_2(\Gamma, t)$  in terms of  $\rho_2(\Gamma, 0)$  and  $\rho_1(\Gamma, t)$ :

$$\rho_2(\Gamma, t) = \exp[itQ\hat{L}]\rho_2(\Gamma, 0) - i \int_0^t ds \exp[isQ\hat{L}]Q\hat{L}\rho_1(\Gamma, t-s) \quad (7).$$

Then we can replace (7) with (5):

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \rho_1(\Gamma, t)}{\partial t} &= P\hat{L}(\rho_1(\Gamma, t)) - i \int_0^t ds P\hat{L}\exp[-isQ\hat{L}]Q\hat{L}\rho_1(\Gamma, t-s) \\ &\quad + P\hat{L}\exp[-itQ\hat{L}]\rho_2(\Gamma, 0) \end{aligned} \quad (8)$$

and take the definition of  $\rho_1(\Gamma, t)$  as indicated in (4) to obtain:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \int da' \delta(A(\tilde{\Gamma}') - a')g(a'; t)/W(a')}{\partial t} \\ &= \langle \hat{L} \left( \int da' \delta(A(\tilde{\Gamma}') - a')g(a'; t)/W(a'; a) \right) \rangle \\ &\quad - i \int_0^t ds \langle \hat{L}\exp[-isQ\hat{L}]Q\hat{L} \int da' \delta(A(\tilde{\Gamma}') - a')g(a'; t-s) \\ &\quad /W(a'; a) + \exp[itQ\hat{L}]\hat{L}\rho_2(\Gamma, 0) \rangle \end{aligned} \quad (9)$$



solving the first integral on  $\int da'$ :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{W(a)} \frac{\partial g(a; t)}{\partial t} \\ &= -i \int da' \langle \hat{L} \delta(A(\Gamma') - a'); a \rangle g(a'; t) / W(a') \\ & - i \int_0^t ds \int da' \langle \exp[-isQ\hat{L}] Q \hat{L} \delta(A(\Gamma') - a'); a \rangle g(a'; t - s) \\ & / W(a') + \langle \exp[itQ\hat{L}] \hat{L} \rho_2(\Gamma, 0) \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

The fluctuation term  $\langle \exp[itQ\hat{L}] \hat{L} \rho_2(\Gamma, 0) \rangle$  is neglected because on average fluctuations it is neglected at equilibrium and is the same as  $P\rho(\Gamma, 0) = \rho(\Gamma, 0)$ . The projection operator specifies an initial ensemble density to guarantee the validity of this assumption. In this way, these terms are not considered. Now, taking the definition of  $\rho_1(\Gamma, t)$  or (4) in the subspace of value  $a$  and putting it into (10):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{W(a)} \frac{\partial g(a; t)}{\partial t} \\ &= \int da' \langle \hat{L} \delta(A(\Gamma) - a'); a \rangle \frac{g(a', t)}{W(a')} \\ & - \int_0^t ds \int da' \langle \hat{L} \exp[-isQ\hat{L}] Q \hat{L} \delta(A(\Gamma) - a'); a \rangle \frac{g(a', t - s)}{W(a')} \end{aligned} \quad (11)$$

we can derive the transport equation for the mesoscopic variable  $(\alpha_j(t))$  in the physical space by doing the average  $\alpha_j(t)$ . We reduced the problem to the physical world  $(\Gamma = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) \rightarrow \vec{\Gamma} = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_M, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_M, t) \rightarrow \vec{\Gamma} = (\vec{r}, t))$  because we took the integral on all the moments of the variables. For doing so, (11) is multiplied by  $a_j$  and then it is integrated using  $v_j(\alpha(t)) = \langle \hat{L} A_j(\vec{\Gamma}, t); a_j \rangle = \int da_j \frac{\partial A_j(\vec{\Gamma}, t)}{\partial t} \Big|_{A_j(\Gamma_j, t) = a_j} g(a_j; t)$  and taking into account the definition for thermodynamic force as  $F_k = \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \ln W(a)$  the transport equation becomes

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha_j(t)}{\partial t} = v_j(\alpha(t)) \\ & + \int_0^t ds \sum_{k=1}^m \left\{ K_{jk}(\alpha(t-s); s) F_k(\alpha(t-s)) \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial \alpha_k} K_{jk}(\alpha(t-s); s) \right\} + \sigma(\hat{A}^3) \end{aligned} \quad (12)$$

The change of a mean value over time consists of two terms:

I. The first term describes organized mesoscopic motion. The expression for this term could be the classical hydrodynamic or Navier-Stokes equation without the irreversible or dissipative terms of the mesoscopic scale evaluated at the present time  $t$ . With this term, the future dynamics are determined by the current value of the variables.

II. The second term corresponds to the irreversible or dissipative terms due to the microscopic dynamic revealed in the mesoscopic equation of motion as a flux term,  $(J(\vec{r}, t))$ . Its future dynamics include the past or memory term if we do not consider the Markovian process:

$$J_j(\vec{r}, t) = \int_0^t ds \sum_{k=1}^m K_{jk}(\alpha(t-s); s) F_k(\alpha(t-s)) \quad (13)$$

As shown in (4), transport coefficients  $(K_{jk}(\alpha(t-s); s))$  and forces  $((\alpha(t-s)))$  depend on what happened in the past  $(0 \ll s \ll t)$ . Likewise, the generalized Langevin equation can be derived from (12) by assuming the second term in the integral as a stochastic force:

$$\frac{\partial \alpha_j(t)}{\partial t} = v_j(\alpha(t)) + \int_0^t ds \sum_{k=1}^m \left\{ K_{jk}(\alpha(t-s); s) F_k(\alpha(t-s)) \right\} + F_j(t) \quad (14)$$



Equation (14) can be written in a compact form as:

$$\frac{\partial \alpha_j(t)}{\partial t} = v_j(\alpha(t)) + J_j(\vec{r}, t) + F_j(t) \quad (15)$$

where  $F_j(t) = \delta F_j(0, t) = F_j(0, t) = Q(0) G_{0,t} \dot{a}_j$  with the following property  $\langle F_i(t) \rangle = 0$  and  $tr \left\{ \frac{\partial \rho_1(0)}{\partial a_j(0)} F_j(t) \right\} = 0$ . The generalized Langevin equation determines the stochastic process of the macroscopic variables in terms of another process, the stochastic process of the random forces  $F(t)$ , which means we must know them to determine the stochastic process of the fluctuations. However, their evaluation is very complicated since the parts of the transport coefficients with a delay  $K_{mk}(t, u)$  and the correlations of the random forces  $\langle F_i(t) F_j(s) \rangle$  are given in terms of involved molecular expressions.

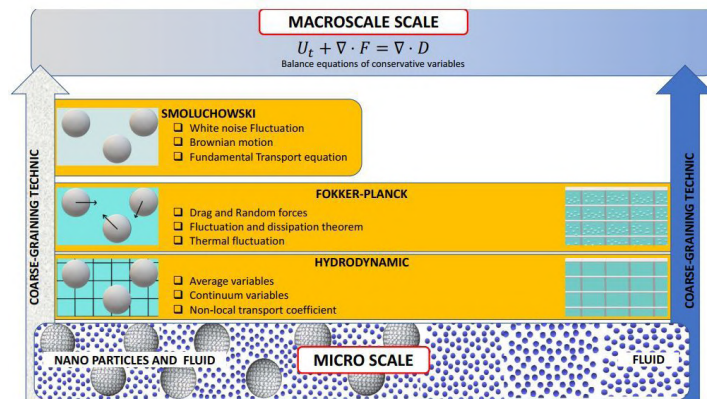
Equations (12) and (14) reveal the main phenomena visible at mesoscopic scales due to the collective effects of the interactions between particles, which can generate a memory effect depending on how fast the phenomenon occurs. Therefore, the time change of any relevant variable depends on its mean values and the correlations between its fluctuations, i.e., the variation on time of any relevant variable  $a_m(t)$  depends on the mean value at the present time, the correlation of the fluctuation that happened in the past, and the stochastic information due to unknown events as from the initial time. These closed equations of motion display the universal structure of exact equations in non-equilibrium statistical mechanics. However, their solution is possible only in an approximate way.

These expressions are relevant given the connection between the different scales both in time and space. The connection between the microscopic and mesoscopic worlds can be appreciated through the memory effect term  $K_{mk}(t, s)$  and the random force term  $F_m(t)$  perceivable when there is an increase in both the length and time scales of the system.

### The reversible part (first term of Eq. 12)

Extensive elements such as nanoparticles, nanopores, or complex reactions can affect the fluid isotropy to generate a complex system that must have a dynamic equation. But then, what happens to anisotropic systems? How to change the dynamic equations? These are questions that should be answered. In contrast with the micro- and macroscale models, at the mesoscale, the system may be described at different levels as a function of the set of relevant variables defining its state, the reduced information (or captured information), and a temporal characteristic scale of the dynamics. The degrees of freedom eliminated or uncertainties are considered a systematic dissipative effect of the relevant variables, i.e., the transport coefficient.

Therefore, the mesoscale has various levels of description with a specific dynamic equation as a function of the physical system and the time-space scale to be modeled. **Figure 3** summarizes the description routes and levels required to model the mesoscale



**Figure 3.** Different levels of description in mesoscales

in the most common physical systems: the colloid suspension and the single fluid. The common starting point in both cases is the hydrodynamic or average level, which shares the statistical-mechanical collective field variables described as mass density, momentum density, and energy density. Its main aim is to change the discrete world of individual particles into continuum variables to establish their dynamic equation and transport coefficient. Here we hope to define the non-local transport coefficient reducing the fluid anisotropy by interacting with the macromolecules, walls, and other elements in the boundary condition of fluids or macromolecules dynamic equations.

A second level of description in mesoscales is the Fokker–Planck level (Eq. (10)). Using the stochastic dynamics of the system the thermal fluctuation, drag, and random forces are considered a result of eliminating fluid or macromolecules degrees of freedom. Additionally, the fluctuation and dissipation theorem constitutes a frame of stochastic sources for the dynamics of the relevant variables.

Finally, we can consider an additional description level of macromolecules immersed in the fluid before reaching the macroscale, which is known as the Smoluchowski level, and is a particular case of the previous level; the change of position of the macromolecule is lower than that of other variables as a momentum of both fluid and macromolecule. Therefore, the probability distribution function of the macromolecule position can be reduced to a simpler stochastic dynamic such as that of the Langevin equation (Eq. (12)). The Brownian motion assumption is a precise application of this mesoscopic level of description.

Let us consider the transport equation for the mesoscale as a hydrodynamic equation using the coarse-grain concept where the relevant variables are mass density field  $\rho(r, t)$ , momentum density fields  $\rho(r, t) u(r, t)$ , and energy density fields  $\rho(r, t) e(r, t)$  defined as an Eulerian picture in that position  $r$ ; therefore, the relevant variables  $A_j$  are:

$$A_j(r, t) = \begin{cases} A_1(\tilde{r}, t) = \rho(r, t) \\ A_2(\tilde{r}, t) = \rho(r, t)u(r, t) \\ A_3(\tilde{r}, t) = \rho(r, t)e(r, t) \end{cases} \quad (16)$$

where  $\rho(r, t) = 1/\Omega \sum_i m_i \delta(r - q_i(t))$  is the matter per volume unit or density,  $\rho(r, t) u(r, t) = 1/\Omega \sum_i P_i \delta(r - q_i(t))$  is the momentum per volume unity,  $\rho(r, t) e(r, t) = 1/\Omega \sum_i e_i \delta(r - q_i(t))$  and  $e_i = 1/2 m_i v_i^2 + 1/2 \sum_j \phi(q_{ij})$  are the energy per volume unity in phase space with reduced state variables,  $m_i$  represents the atomic or molecular mass, and  $u(r, t)$  is the stream velocity of the system. This coarse-grain variable is closely related to the microscopic velocity of a particle  $i_{th} v_i$  and the global velocity  $\dot{q}_i$  by  $\dot{q}_i = v_i + u(r)$  while  $\delta$  is the Dirac's  $\delta$ -function; the probability by unit of volume that the  $i_{th}$  molecule is at  $r$  and time  $t$ , also known as the coarse-grain delta function, supports the finite small region and is normalized to unity (Español *et al.*, 1999). Therefore, it is possible to obtain the microdynamic equations from density fields in the reference system position  $r$  by:

Mass density field

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_i \frac{1}{\Omega} m_i \delta(r - q_i(t)) = \sum_i \frac{1}{\Omega} m_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \frac{\partial}{\partial q_i} \delta(r - q_i(t)) \\ &= - \sum_i \frac{1}{\Omega} m_i \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial r} \delta(r - q_i(t)) = - \frac{\partial}{\partial r} \sum_i m_i \dot{q}_i \delta(r - q_i(t)) \end{aligned} \quad (17)$$

Momentum density fields

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\rho(r, t)u(r, t)] &= - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left( \sum_i \frac{1}{\Omega} m_i v_i v_i \delta(r - q_i) + \rho(r, t)u(r, t)u(r, t) \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \sum_{i,j} q_{ij} \frac{1}{\Omega} F_{ij} \int_0^1 d\lambda \delta(r - q_i - \lambda q_{ij}) \end{aligned} \quad (18)$$

where the pressure tensor  $\Pi(r, t)$  is represented by

$$\Pi(r, t) = \sum_i m_i v_i v_i \delta(r - q_i) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_{ij} F_{ij} \int_0^1 d\lambda \delta(r - q_i - \lambda q_{ij}) \quad (19)$$

and the energy density fields by

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\rho(r, t) e(r, t)] &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_i e_i \delta(r - q_i(t)) \right) \\ &= \sum_i \dot{e}_i \delta(r - q_i) + \sum_i e_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i} \delta(r - q_i) \\ &= \sum_i \dot{e}_i \delta(r - q_i) - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \sum_i e_i \dot{q}_i \delta(r - q_i) \end{aligned} \quad (20)$$

where

$$\sum_i \dot{e}_i \delta(r - q_i) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} \cdot \sum_{i,j} q_{ij} \left( \frac{1}{\Omega} F_{ij} \cdot \dot{q}_i \right) \int_0^1 d\lambda \delta(q - q_i - \lambda q_{ij}) \quad (21)$$

$$\sum_i e_i \dot{q}_i \delta(r - q_i) = \sum_i e_i v_i \delta(r - q_i) + \rho(r, t) e(r, t) v(r, t) \quad (22)$$

and

$$\begin{aligned} \sum_i e_i v_i \delta(r - q_i(t)) \\ &= \sum_i \sum_j \Phi_{ij} v_i \delta(r - q_i(t)) + \left( \sum_i m v_i v_i \delta(r - q_i(t)) \right) \\ &\quad \cdot u(r) \end{aligned} \quad (23)$$

where  $\Phi_{ij}$  is the internal energy of a particle defined as  $1/2 m v_i^2 + 1/2 \sum_j \Phi_{ij}$ . Finally, by reorganizing it and using the definition of  $\Pi(r, t)$ , we can express the energy density field as

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\rho(r, t) e(r, t)] \\ &= - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left[ \left( \rho(r, t) e(r, t) u(r, t) + J_Q(r, t) + \Pi(r, t) u(r, t) \right) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

For the mathematical details of the complete procedure, please refer to **Evans & Morriss** (2008) and **Irving & Kirkwood** (1950). An example can be found in the works of **Camargo et al.** (2018) and **Camargo-Trillos** (2017a) where a mesoscale model was derived from first principles and equations of hydrodynamics near a solid wall valid for the study of nanoscales.

## The irreversible part (second term of Eq. 12)

The connection between the mesoscopic and macroscopic hydrodynamic equations is clearer if we simplify them. To express the second term of (12) we have to consider that everything happening at the microscale depends on external perturbations from the outside system, which can promote either a linear (close to thermal equilibrium) or non-linear (far from equilibrium) response. Here we try the linear response of the system before any external perturbation, which can be expressed in terms of the fluctuation properties of the system in thermal equilibrium and is the straightforward expression of the fluctuation-dissipation theorem (FDT) reflecting a general relationship between the response of a given system to an external disturbance and the internal fluctuation of the system in the absence of that disturbance. Thus, it is characterized by a response function linked to properties like admittance, impedance, etc. Moreover, internal fluctuation is characterized by a correlation function of the relevant physical quantities of a system fluctuating in

thermal equilibrium equivalent to the fluctuation spectra. Therefore, perturbation promotes flux inside the system, and the coefficient ( $K_{jk}(\alpha(t-s); s)$ ) of Eq. (12) can be found by using Kubo relations at the mesoscale:

$$K_{jk}(\alpha(t-s); s) = \int_{-\infty}^t \langle \alpha_j(t) \alpha_k(t-s) \rangle dt \quad (25)$$

where  $\alpha_j(t)$  is a random variable receiving the information of the smallest scale in the form of random movement of particles. Subindices ( $j, k$ ) are related to crossed phenomena, e.g., heat and electricity, etc. An example of, for example, mass transport can take  $K_{jk}(\alpha(t-s); s)$  as the diffusion coefficient ( $D(\alpha(t-s); s)$ ) and the force ( $F_k(\alpha(t-s))$ ) will be the concentration gradient ( $\nabla C_i(\vec{r}, t-s)$ ). Therefore, the random variable ( $\alpha_i(t)$ ) will be the random velocity of the Brownian particle ( $v(t)$ ), and the flux ( $J_i(\vec{r}, t)$ ) will be the  $j$ -species mass flux like:

$$J_i(\vec{r}, t) = \int_0^t ds D(\alpha(t-s); s) \nabla C_i(\vec{r}, t-s), \quad (26)$$

where

$$D(v(t-s); s) = \int_{-\infty}^t \langle v(t) v(t-s) \rangle dt \quad (27).$$

This is a way to connect the microworld and the macroworld. If the memory effect is not considered, the traditional constitutive equation of the flux (Fick, Newton, Fourier Ohm laws) is obtained:

$$J_i(\vec{r}, t) = \int_0^t ds D \nabla C_i(\vec{r}, t) \quad (28)$$

Below, we show an example considering a response function of the type:

$$D(v(t-s); s) = \frac{D}{\tau} e^{-\frac{(t-s)}{\tau}} \quad (29)$$

where  $\tau$  is the microscopic time ( $\tau \approx 10^{-12} - 10^{-14}$ ), characteristic of relaxation towards local equilibrium. Therefore:

$$J(\vec{r}, t) = - \int_{-\infty}^t ds \left[ \frac{D}{\tau} e^{-\frac{(t-s)}{\tau}} \right] \nabla C_i(\vec{r}, t-s) \quad (30)$$

If  $\nabla\phi$  varies slowly on the time scale  $\sim\tau$ , one recovery Fick flow for the material transport is obtained:

$$\begin{aligned} J(\vec{r}, t) &= - \int_{-\infty}^t ds \phi(t-s) \nabla n(\vec{r}, t-s) \\ &= - \int_{-\infty}^t ds \left[ \frac{D}{\tau} e^{-\frac{(t-s)}{\tau}} \right] \nabla n(\vec{r}, t-s) = \\ &= - \int_{-\infty}^t ds \left[ \frac{D}{\tau} e^{-\frac{(s)}{\tau}} \right] \nabla n(\vec{r}, t-s) = -D \nabla n(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (31)$$

On the contrary, the kernel  $\phi(t-s)$  or transport coefficient must be evaluated from molecular dynamics or an approximate expression such as  $\phi(t-s) = \frac{D}{\tau} e^{-\frac{(t-s)}{\tau}}$ .

An interesting case would be defining flux as a relevant variable ( $\alpha_j(t)$  = flux of energy). Therefore, in the case of heat transport,  $\dot{Q}$  would be the relevant variable, or  $\alpha_j(t) = \dot{Q}$ , so  $\frac{\partial \alpha_j(t)}{\partial t} = \frac{\partial \dot{Q}}{\partial t}$ . The convective or mesoscopic part approximates the heat flux divided by the relaxation time  $\tau$ , (i.e.  $v_j(\alpha(t)) = \dot{Q}/\tau$ ), which is the time the system takes in reaching the equilibrium state after it suffers the influence of a perturbation or the impact of an external force acting on the system. Finally, the diffusive part would be  $\int_0^t ds \sum_{k=1}^m \{K_{jk}(\alpha(t-s); s) F_k(\alpha(t-s))\}$ ; to arrive at the motion equation, the heat flux can be settled as:

$$\frac{\partial \dot{Q}}{\partial t} = -\frac{\dot{Q}}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int_0^t ds \sum_{k=1}^m \{K_{jk}(\alpha(t-s); s) F_k(\alpha(t-s))\} \quad (32)$$

By considering that there is no memory effect (Markovian approach), we get to the Cattaneo-Vernotte (Auriault, 2016) equation:

$$\frac{\partial \dot{Q}}{\partial t} = -\frac{\dot{Q}}{\tau} - \frac{1}{\tau} k \nabla T \quad (33)$$

where  $\tau$  is the relaxation time,  $k$  is the thermal conductivity, and  $\nabla T$  is the temperature gradient. Up to this point, we have shown that the Navier-Stokes equations are derived from Eq. (12) for the isotropic system. Likewise, it can be extended to problems that require population balance on a smaller scale. Consequently, those equations of motion are simplified because the characteristic property of macroscopic variables varies slowly in time. It is possible to derive the set of hydrodynamic equations and derive from them others like mesoscale or macroscale.

This approach enables a fast jump from the microscale to the macroscale by implementing MC, EMD, and NEMD techniques to predict the transport coefficient of the Navier-Stokes equation (diffusion, viscosity, conductivity, etc.) for physical analysis and update the microscopic information.

### Example of heat diffusion with memory effects

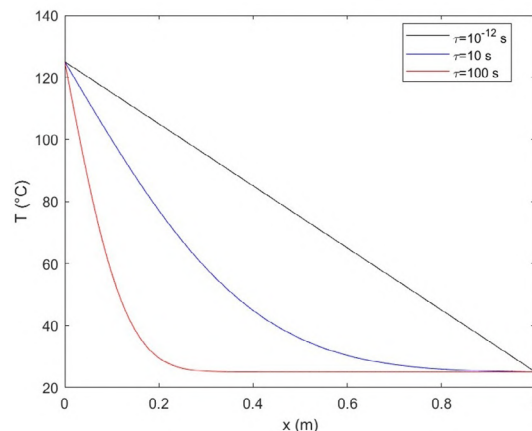
An example of memory effects can be seen in heat transfer processes. For example, for a one-dimensional domain of length  $L$ , the energy balance considering a heat flux by conduction following Eq. (31) is given by

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \underbrace{\int_{-\infty}^t \frac{k_0}{\tau} e^{-\frac{(s)}{\tau}} ds}_{k} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (34)$$

where  $k$  is the thermal conductivity,  $k_0$  is the thermal conductivity at  $t = 0$ ,  $C$  is the heat capacity, and  $\rho$  is the density. The parameters used in the simulation are  $k_0 = 1 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ,  $C = 1 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ ,  $\rho = 1 \text{ kg/m}^3$ ,  $L = 1 \text{ m}$ . The first case to analyze is the heating of a flat plate with constant temperatures at  $x = 0$  and  $x = L$ . In other words, Eq. (34) is subject to  $T = 100^\circ\text{C}$  at  $x = 0$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$  at  $x = L$ , and  $T(x) = 25^\circ\text{C}$  at  $t = 0$ . **Figure 4** shows the solution of Eq. (34) for three materials with different relaxation times (It is noted that the greater the relaxation time  $\tau = 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\tau = 10 \text{ s}$ ,  $\tau = 100 \text{ s}$ ). of the material, the longer it takes to reach a steady state. In this case, it clearly obeys a linear temperature profile.

Since the expressions for the thermal conductivities of the three simulated materials are different (because they have different relaxation times), it would be expected that the steady-state behavior would also be different. However, in steady state ( $t \rightarrow \infty$ ) we have that

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^t \frac{k_0}{\tau} e^{-\frac{(s)}{\tau}} ds = k_0 \quad (35)$$



**Figure 4.** Temperature profiles for materials with different relaxation times at  $t = 1 \text{ s}$

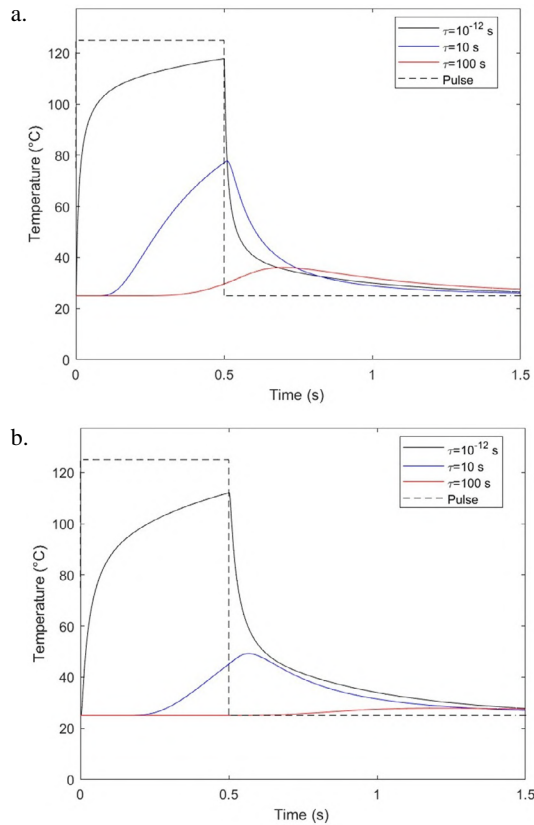
This equation implies that regardless of the relaxation time of the material, at a steady state, the thermal behavior —understood as the temperature profile and the heat flux— is the same. The previous analysis also indicates that the typical measurement method of thermal conductivity carried out in steady-state conditions would not always describe the thermal behavior of materials in a transient state adequately.

The importance of memory effects is also evidenced during pulsed heating processes where a transient thermal stimulus is applied to a material. To simulate this phenomenon, the following boundary conditions are used for Eq. (34)

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} &= 0 \text{ at } x = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x} &= 0 \text{ at } x = L \\ T(x) &= 25 \text{ }^\circ\text{C at } t = 0 \end{aligned}$$

Additionally, a temperature pulse during 0.5 s generating a 100°C-increment at  $x = 0$  is applied. **Figure 5** shows the results of these simulations where the temperature evolution is presented in two locations ( $x = 0.1$  m and  $x = 0.2$  m) for three materials with different relaxation times.

It is observed that as the relaxation time of the material increases, the “temperature signal” takes longer to arrive. For example, **figure 5a** shows that when  $t=100$  s the temperature of the material continues to increase after the pulse has ended. Furthermore, **figure 5b** shows that the temperature of this same material starts increasing shortly after the pulse has ended. This behavior is known as “thermal lag” and has been observed in numerous experiments; although there is still no scientific consensus regarding its explanation, memory effects would allow a better understanding of this phenomenon.



**Figure 5.** Temperature evolution of materials with different relaxation times in a heating system excited with a pulse at 5a)  $x = 0.1$  m and 5b)  $x = 0.2$  m



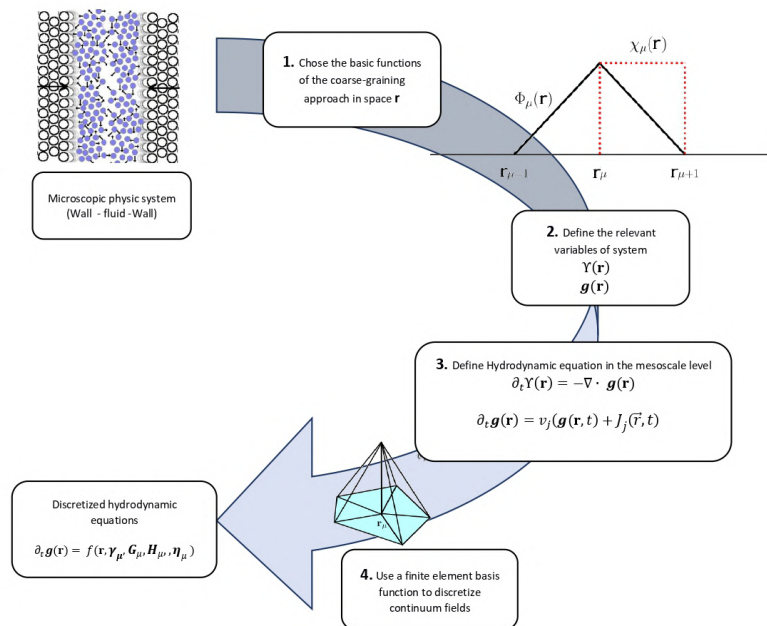
## Example of microhydrodynamic modeling at coarse-graining level on the mesoscale

**Camargo *et al.* (2018)** and **Camargo-Trillos (2017a)** presented an example of a mesoscale model derived from the equations of hydrodynamics near a solid wall. In this model, the fluid moves according to a set of non-local hydrodynamic equations (hydrodynamic-level description) that explicitly include the solid and anisotropy forces of the system.

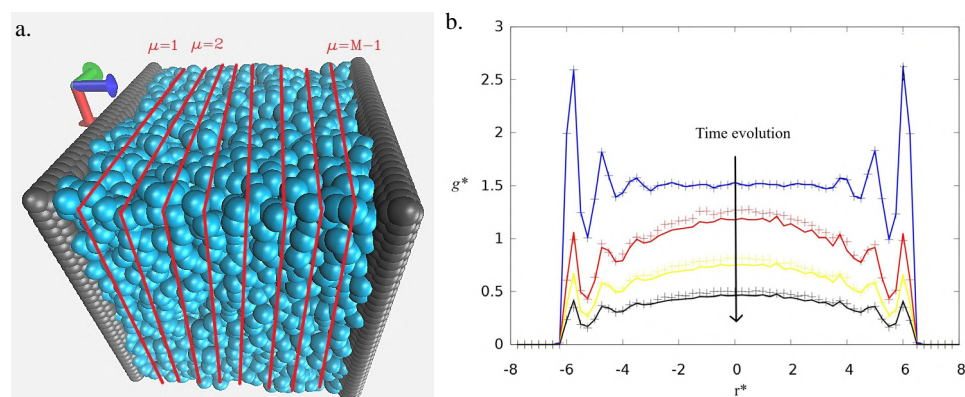
The model was built assuming a hydrodynamic level of mesoscale. The reversible contribution  $v_j$  emerged from the free energy density functional accounting for impenetrability whereas the irreversible contribution  $J_j$  involved the velocity of both the fluid and the solid. The solid-fluid forces were localized in the vicinity of the solid surface, therefore, non-local hydrodynamic equations were required to consider the anisotropy in the fluid close to the solid and the interaction of forces with the solid, and non-local transport coefficient had to be estimated. Using the Marconian approach, the transport coefficients were explicitly expressed in terms of Green-Kubo formulae and estimated by the time correlation between microscopic variables.

Finally, dual basis functions  $\delta_\mu(r)$  and  $\psi_\mu(r)$  constructed out of the finite-element basis function set  $\Phi_\mu(r)$  were implemented. The first one,  $\delta_\mu(r)$  discretized a continuum field of fluid velocity  $v_\mu(r)$  by defining the discrete values at each node  $\mu$  while the second basis function,  $\psi_\mu(r)$  allowed us to construct a continuum field out of a discrete set of values  $\bar{v}(r)$  through interpolation (**Camargo-Trillos, 2017b; Español & Donev, 2015; Torre *et al.*, 2019**). As a result, a generalized dynamic density functional theory (DDFT) was developed by including the mass density field  $\rho(r, t)$  (as unusual approaches to DFT) and the momentum density  $g(r)$  of the fluid as relevant variables. **Figure 6** shows a schematic summary of a mesoscopic model representing the hydrodynamics in nanopores.

The mesoscopic model was validated for a general hydrodynamic DDFT of simple fluids in the case of slit nanopores with planar flow configurations divided into  $n$  nodes ( $\mu$ ). In this simple geometry, only a reduced number of non-local transport coefficients (wall friction  $\gamma_\mu$ , slip friction  $G_\mu$ ,  $H_\mu$ , and viscous friction  $\eta_\mu$ ) are needed for the planar configuration (**Figure 7a**).



**Figure 6.** Mesoscopic model procedure for hydrodynamics in nanopores developed by **Camargo *et al.* (2018)** and **Camargo-Trillos (2017a)**.



**Figure 7.** Validation of a mesoscopic model. a) Physical system in slit nanopores; b) momentum evolution of plug flow non-equilibrium molecular dynamics (dusted point) and mesoscopic model (line) taken from **Camargo-Trillos (2017b)**

The model at mesoscale allowed a close connection of the GC process and hydrodynamic discretization of new relevant variables as  $v(r)$ . In planar geometry, the continuum hydrodynamic equations for a fluid in a slit nanopore were discretized, thus allowing us to compute the Green-Kubo expressions explicitly for the non-local transport coefficients. Finally, it was possible to solve the continuum hydrodynamic of the mesoscale model numerically by a simple ODE function. Figure 7b compares the time evolution of a plug flow profile inside slit nanopores decaying to equilibrium for a mesoscopic model (line) and NEMD simulation (dusted point).

## Remarks and conclusions

Based on these explanations, we can conclude that in the mathematical modeling of processes, each spatial scale has typical variables that describe it. The microscopic scale is characterized by the variables of position and velocity of each of the particles, which, if calculated, could perfectly describe the thermodynamics and transport phenomena typical of larger scales. However, calculating the position and velocity of a large number of  $N$  particles implies solving Newton's law for  $N$  times simultaneously, which may be an impossible task in terms of computational time.

On the other hand, if we start from a larger scale than the microscopic one, where we no longer talk about particles but about clusters that behave like individual particles, it is necessary to consider new variables such as the density of matter, energy, and charge. Now, if the spatial scale is further increased, phases can be differentiated and new variables known as effective properties, as well as the so-called transfer coefficients between phases, appear. Finally, non-local models applicable on the macroscopic scale, i.e., the thermodynamic scale, can arise from mesoscopic models integrating the equation of motion over the entire domain of real space to obtain an equation whose space-averaged relevant variables only vary with time.

## Acknowledgements

The authors want to thank the Alliance for Biomass and Sustainability Research–ABISURE–*Universidad Nacional de Colombia* (Hermes code 53024) for its support in the development of this study.

## Conflict of Interests

Authors declare no conflicts of interest.

## Author contributions

FCh: Conceptualization, investigation, supervision, methodology, writing of the original draft, review, and editing; DC: Methodology, software; writing - review & editing; HA: Methodology, writing - review & editing; JCM: Software, writing - review & editing.

## References

- Alvarez, H., Lamanna, R., Vega, P., Revollar, S.** (2009). Metodología para la obtención de modelos semifísicos de base fenomenológica aplicada a una sulfatadora de jugo de caña de azúcar. *RIAI - Revista Iberoamericana de Automatica e Informatica Industrial*, 6(3), 10-20. [https://doi.org/10.1016/S1697-7912\(09\)70260-2](https://doi.org/10.1016/S1697-7912(09)70260-2)
- Aris, R.** (1994). *Mathematical modelling techniques*. Dover Publications, New York.
- Atehortúa, P., Álvarez, H., Orduz, S.** (2007). Modeling of growth and sporulation of *Bacillus thuringiensis* in an intermittent fed batch culture with total cell retention. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 30(6), 447-456. <https://doi.org/10.1007/S00449-007-0141-0>
- Auriault, J.L.** (2016). Cattaneo-Vernotte equation versus Fourier thermoelastic hyperbolic heat equation. *International Journal of Engineering Science*, 101, 45-49. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2015.12.002>
- Avalos, J.B., Mackie, a. D.** (1999). Dynamic and transport properties of dissipative particle dynamics with energy conservation. *The Journal of Chemical Physics*, 111(11), 5267. <https://doi.org/10.1063/1.479780>
- Basmadjian, D., Farnood, R., Basmadjian, D.** (2007). *The art of modeling in science and engineering with Mathematica / (Segunda edición)*. Chapman & Hall/CRC.
- Bell, J., García, A., Williams, S.** (2007). Numerical methods for the stochastic Landau-Lifshitz Navier-Stokes equations. *Physical Review E*, 76(1), 016708. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.016708>
- Camargo, Di., De La Torre, J.A., Duque-Zumajo, D., Español, P., Delgado-Buscalioni, R., Chejne, F.** (2018). Nanoscale hydrodynamics near solids. *Journal of Chemical Physics*, 148(6), 1-21. <https://doi.org/10.1063/1.5010401>
- Camargo-Trillos, D.** (2017a). *Mesoscale model of mass and momentum transport in nanopores*. Universidad Nacional de Colombia.
- Camargo-Trillos, D.** (2017b). *Mesoscale Model of Mass and Momentum Transport in Nanopores*. Universidad Nacional de Colombia-sede Medellín.
- Cao, X., Xu, G., Li, Y., Zhang, Z.** (2005). Aggregation of Poly (ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Block Copolymers in Aqueous Solution: DPD Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(45), 10418-10423. <https://doi.org/10.1021/jp053636r>
- David, M., Álvarez, H., Ocampo-Martínez, C., Sánchez-Peña, R.** (2020). Dynamic modelling of alkaline self-pressurized electrolyzers: a phenomenological-based semiphysical approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(43), 22394-22407. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.06.038>
- de Zárate, J.M.O., Sengers, J.V.** (Eds.) (2006). *Hydrodynamic Fluctuations in Fluids and Fluid Mixtures*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044451515-5/50005-3>
- Donev, A., Bell, J., García, A., Alder, B.** (2010a). A Hybrid Particle-Continuum Method for Hydrodynamics of Complex Fluids. *Multiscale Modeling & Simulation*, 8(3), 871-911. <https://doi.org/10.1137/090774501>
- Donev, A., Vanden-Eijnden, E., García, A., Bell, J.** (2010b). On the accuracy of finite-volume schemes for fluctuating hydrodynamics. *Communications in Applied Mathematics and Computational Science*, 5(2), 149-197. <https://doi.org/10.2140/camcos.2010.5.149>
- Du, C., Ji, Y., Xue, J., Hou, T., Tang, J., Lee, S.-T., Li, Y.** (2015). Morphology and Performance of Polymer Solar Cell Characterized by DPD Simulation and Graph Theory. *Scientific Reports*, 5(1), 16854. <https://doi.org/10.1038/srep16854>
- Einstein, A.** (1905). On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular kinetic theory of heat. *Annals Physics*, 17, 549-560.
- Ellero, M., Español, P.** (2018). Applied Mathematics and Mechanics (English Edition) Everything you always wanted to know about SDPD \* (\* but were afraid to ask)\*. *Applied Mathematics and Mechanics*, 39(1), 103-124.
- Ellero, M., Serrano, M., Español, P.** (2007). Incompressible smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics*, 226(2), 1731-1752. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2007.06.019>

- Español, P.** (1993). Force autocorrelation function in Brownian motion theory. *Journal of Chemical Physics*, 98, 574-580.
- Español, P.** (1995). Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, 52(2), 1734-1742.
- Español, P., Donev, A.** (2015). Coupling a nano-particle with isothermal fluctuating hydrodynamics: Coarse-graining from microscopic to mesoscopic dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 143(23). <https://doi.org/10.1063/1.4936775>
- Español, P., Revenga, M.** (2003). Smoothed dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, 67(2), 026705. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.026705>
- Español, P., Serrano, M., Öttinger, H.** (1999). Thermodynamically Admissible Form for Discrete Hydrodynamics. *Physical Review Letters*, 83(22), 4542-4545. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4542>
- Español, P., Serrano, M., Zúñiga, I.** (1997). Coarse-graining of a fluid and its relation with dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamics. *International Journal of Modern Physics*, 8(4), 899-908.
- Espanol, P., Warren, P.** (1995). Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, 30, 191-196.
- Evans, D. J., Morriss, G.** (2008). *Statistical mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Second edition). Cambridge University Press.
- Green, M. S.** (1954). Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 22(3), 398. <https://doi.org/10.1063/1.1740082>
- Groot, S. R., Mazur, P.** (1984). *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, New York.
- Hangos, K., Cameron, I.** (2001). *Process modelling and model analysis / K.M. Hangos, I.T. Cameron*. Academic Press.
- Hoogerbrugge, P., Koelman, J.** (1992). Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, 19, 155-160.
- Hoyos, E., López, D., Álvarez, H.** (2016). A phenomenologically based material flow model for friction stirs welding. *Materials & Design*, 111, 321-330. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.09.009>
- Irving, J.H., Kirkwood, J.G.** (2004). The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 817. <https://doi.org/10.1063/1.1747782>
- Kirkwood, J.G.** (1947). The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes II. Transport in Gases. *The Journal of Chemical Physics*, 15(1), 72. <https://doi.org/10.1063/1.1746292>
- Kirkwood, J.G., Buff, F.P., Green, M.S.** (2004). The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. III. The Coefficients of Shear and Bulk Viscosity of Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 17(10), 988. <https://doi.org/10.1063/1.1747099>
- Kubo, R.** (1957). Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6), 570-586.
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M.** (1959). *Fluid Mechanics*. Pergamon Press.
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M.** (1987). *Fluid Mechanics*. In McGraw-Hill (Ed.), *Image Rochester NY* (Vol. 6, Issue 1). Pergamon Press. <https://doi.org/10.1007/b138775>
- Lema-Pérez, L., García-Tirado, J., Builes-Montano, C., Álvarez, H.** (2019). Phenomenological-based model of human stomach and its role in glucose metabolism. *Journal of Theoretical Biology*, 460, 88-100. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2018.10.024>
- Ljung, L.** (1999). *System Identification: Theory for the User*. Prentice Hall PTR. <https://books.google.com.co/books?id=nHFoQgAACAAJ>
- López-Restrepo, S., García-Tirado, J., Álvarez, H.** (2020). A Methodology for Identifying Phenomenological-Based Models using a Parameter Hierarchy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 213-224. <https://doi.org/10.1002/CJCE.23500>
- Mansour, M., García, A., Lie, G., Clementí, E.** (1987). Fluctuating hydrodynamics in a dilute gas. *Physical Review Letters*, 58(9), 874-877. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.874>
- Mashiyama, K., Mori, H.** (1978). Origin of the Landau-Lifshitz hydrodynamic fluctuations in nonequilibrium systems and a new method for reducing the Boltzmann equation. *Journal of Statistical Physics*, 18(4), 385-407.
- Monaghan, J.J.** (2005). Smoothed particle hydrodynamics. *Reports on Progress in Physics*, 68(8), 1703-1759. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/8/R01>

- Onsager, L.** (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 36, 405–426. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>
- Ortega-Quintana, F.A., Álvarez, H., Botero-Castro, H.A.** (2017). Enfrentando el modelado de bioprocesos: una revisión de las metodologías de modelado. *Revista ION*, 30(1), 73-90. <https://doi.org/10.18273/revion.v30n1-2017006>
- Torre, J.A. De, Camargo, D., Español, P., Duque-Zumajo, D.** (2019). Discrete hydrodynamics near solid walls: Non-Markovian effects and the slip boundary condition. *Physical Review E*, 100(6), 062133(24). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.062133>
- Vázquez-Quesada, A., Ellero, M., Español, P.** (2009). Consistent scaling of thermal fluctuations in smoothed dissipative particle dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 130(3), 034901. <https://doi.org/10.1063/1.3050100>
- Vishnyakov, A., Talaga, D.S., Neimark, A.V.** (2012). DPD Simulation of Protein Conformations: From  $\alpha$ -Helices to  $\beta$ -Structures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(21), 3081-3087. <https://doi.org/10.1021/jz301277b>
- Voulgarakis, N.K., Satish, S., Chu, J.-W.** (2010). Modelling the viscoelasticity and thermal fluctuations of fluids at the nanoscale. *Molecular Simulation*, 36(7-8), 552-559. <https://doi.org/10.1080/08927022.2010.486832>
- Wendt, J.F., Anderson, J.D., Degroote, J., Degrez, G., Dick, E., Grundmann, R., Vierendeels, J.** (2009). Computational fluid dynamics: An introduction. *Computational Fluid Dynamics*, 1-332. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85056-4/COVER>
- Zuluaga-Bedoya, C., Ruiz-Botero, M., Ospina-Alarcón, M., García-Tirado, J.** (2018). A dynamical model of an aeration plant for wastewater treatment using a phenomenological based semi-physical modeling methodology. *Computers & Chemical Engineering*, 117, 420-432. <https://doi.org/10.1016/J.COMPCHEMENG.2018.07.008>
- Zwanzig, R.** (1960). Ensemble Method in the Theory of Irreversibility. *The Journal of Chemical Physics*, 33(5), 1338. <https://doi.org/10.1063/1.1731409>
- Zwanzig, R.** (1961). Memory Effects in Irreversible Thermodynamics. *Physics Review*, 124(4), 983-992. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.983>



Artículo original

## Fenómenos interfaciales en multicapas y superredes magnéticas: revisión y perspectivas

### Interfacial phenomena in multilayers and magnetic superlattices: review and perspectives

✉ María Elena Gómez<sup>1,\*</sup>, Lorena Marín<sup>1</sup>, Carlos William Sánchez<sup>2</sup>, Juan Gabriel Ramírez<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física y Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Universidad del Valle, Cali, Colombia

<sup>2</sup> Grupo KHIMERA, Departamento de Ciencias Básicas, Fundación Universitaria Católica Lumen Gentium, Cali, Colombia

<sup>3</sup> Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

Artículo de posesión para la admisión de María Elena Gómez de Prieto como miembro de Número de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

#### Resumen

En las últimas ocho décadas la comprensión de los mecanismos físicos que ocurren en la superficie límite entre dos materiales diferentes ha estado en constante evolución. Su interés radica en la ruptura de la simetría cristalina y la reducción de la coordinación atómica, las cuales producen modificaciones en el tipo y la ocupación orbital de los átomos en la interfaz. El estudio de los fenómenos interfaciales dio inicio a la ciencia de superficies, cuyo avance ha sido significativo en la medida en que aparecen nuevas y sofisticadas herramientas, tanto para la fabricación controlada de interfaces, como para la caracterización en el rango de la monocapa atómica. El interés se ha centrado no solo en el estímulo científico si no en el tecnológico, sobre todo en el contexto de los dispositivos electrónicos y, más recientemente, en una amplia gama de aplicaciones interdisciplinarias, como las biointerfaces, los detectores y actuadores ultrasensibles de última generación y el mejoramiento de las propiedades tribológicas. En este trabajo presentamos, primero, un contexto histórico de los diferentes fenómenos interfaciales que han ido surgiendo y su influencia en las propiedades que exhiben donde quiera que hay una interfaz, como en el caso de juntas, multicapas y heteroestructuras. Presentamos, asimismo, los avances en los sistemas de superredes magnéticas de importancia en el mejoramiento de la densidad de información de los discos duros, y discutimos sobre los estados interfaciales electrónicos y magnéticos y las nuevas funcionalidades en las interfaces de heterojuntas basadas en óxidos complejos. Por último, resaltamos algunos avances y perspectivas en el campo de la ciencia de superficies.

**Palabras clave:** Efectos interfaciales; Óxidos complejos; Magnetorresistencia gigante; Interacción de intercambio entre capas; Polarización de intercambio; Materiales multiferroicos.

#### Abstract

For the past eight decades, understanding the physical mechanisms that occur at the interface between two different materials has been an open question driven by the breaking of crystalline symmetry and the reduction of atomic coordination, which modify the type and orbital occupation of atoms in the interface. Surface science began studying interface phenomena and has advanced significantly thanks to new and sophisticated tools for controlled fabrication and monolayer characterization. This focus has stimulated scientific and technological advancements, especially in the context of electronic devices and a wide range of interdisciplinary applications, such as biointerfaces, next-generation ultrasensitive detectors and actuators, and improved tribological properties. Here we provide a historical context of emerging interfacial phenomena and their influence on properties exhibited in

**Citación:** Gómez ME, Marín L, Sánchez CW, Ramírez JG. Fenómenos interfaciales en multicapas y superredes magnéticas: revisión y perspectivas. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):101-121, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/racefyn.1868>

**Editor:** Diógenes Campos Romero

**\*Correspondencia:**

María Elena Gómez;  
[maria.gomez@correounivalle.edu.co](mailto:maria.gomez@correounivalle.edu.co)

**Recibido:** 15 de febrero de 2023

**Aceptado:** 14 de marzo de 2023

**Publicado en línea:** 28 de marzo de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional



junctions, multilayers, and heterostructures. We discuss advances in magnetic superlattice systems that enhance the information density of hard drives. We also explore electronic and magnetic interface states, as well as new functionalities in interfaces within heterojunctions based on complex oxides. Finally, we highlight advances and perspectives in surface science.

**Key words:** Interfacial effects; Complex oxides; Giant magnetoresistance; Interlayer exchange interaction; Exchange bias; Multiferroic materials.

## Introducción

Para obtener una interfaz debemos poner en contacto a nivel atómico dos o más materiales diferentes y construir una juntura o una heteroestructura, de tal manera que la región de transición, o interfaz, desempeñe un papel esencial en las propiedades de los materiales en contacto. El origen microscópico de una interfaz se debe a la ruptura de la simetría traslacional del potencial cristalino; los átomos en la interfaz acusan la disminución de los sitios de coordinación de la red e interactúan con los átomos vecinos al otro lado de la interfaz; por ello, dado el entorno asimétrico, los átomos y los electrones en la interfaz no están en una configuración de volumen. Esto quiere decir que, a través de la interfaz, se logra construir fenómenos que no están presentes en los materiales en volumen, los cuales emergen debido a la simetría reducida, la dinámica de la red cristalina, la estructura electrónica y su fuerte interdependencia con propiedades magnéticas, así como las correlaciones que caracterizan a muchos materiales complejos, entre otras. Surge, entonces, el interés científico básico para la comprensión de la física asociada a esta región de transición, lo que ha tenido un papel fundamental en muchas aplicaciones tecnológicas, sobre todo en el contexto de los dispositivos electrónicos, como se evidencia en la revisión hecha por **Tokura** (2006). Citando a Kroemer, Premio Nobel de Física en el 2000, “*se puede decir que la interfaz es el dispositivo*” (**Kroemer**, 2001). Por ejemplo, la distribución de carga en la juntura (interfaz) entre dos materiales semiconductores diferentes, da lugar a las propiedades de rectificación de los diodos, cruciales en componentes de los computadores como la memoria de acceso aleatorio, la llamada RAM (*Random Access Memory*), la cual actúa como un banco de memorias a corto plazo desde donde se puede recuperar información rápidamente, y la memoria del disco duro, donde se almacena información. Desde entonces, como bien lo señalan **Vaz et al.** (2015), ha habido un fuerte incentivo tecnológico en la búsqueda de nuevas propiedades físicas, lo que ha permitido la formación de una comunidad interdisciplinaria en crecimiento que constituye una base poderosa para la investigación científica y la tecnología de fabricación.

Así, las propiedades electrónicas y magnéticas modificadas en las interfaces han dado como resultado nuevas características de transporte de carga, nuevos fenómenos físicos magnéticos y efectos magnetorresistivos, entre otros (**Vaz**, 2012). Detalles de estos fenómenos se pueden encontrar, por ejemplo, en las revisiones de **Dagotto et al.** (2001) y **Vaz et al.** (2015), a algunos de los cuales nos referiremos más adelante.

En esta revisión nos centramos en los fenómenos interfaciales que surgen cuando se depositan en forma de capa delgada dos materiales diferentes con interfaces atómicamente nítidas y coherentes. En primer lugar, presentamos un recuento histórico de las superficies y las interfaces; a continuación discutimos algunos conceptos fundamentales de las multicapas y las superredes y los fenómenos de transporte en los materiales magnéticos, incluida la conducción en multicapas ferromagnéticas; en seguida señalamos las características de los materiales óxidos complejos, subrayando que, dada la gama de óxidos que exhiben diferentes propiedades con un amplio espectro de aplicaciones, nos limitamos a algunos tipos de óxidos: los multiferroicos, las manganitas de lantano dopadas con Sr y Ca, el multiferroico ferrita de bismuto, y el ferroeléctrico titanato de bario. Posteriormente, nos centramos, primero, en los efectos de interfaz en las superredes magnéticas que exhiben el efecto de magnetorresistencia gigante y en sus propiedades fuertemente dependientes de la microestructura de la multicapa en sí y de la interfaz, y en segundo lugar, discutimos los

efectos de interfaz en óxidos complejos, tales como la polarización de intercambio y los compuestos multiferroicos artificiales, resaltando nuestras contribuciones en este campo. Por último, nos referimos a las perspectivas futuras de la ciencia de superficies e interfaces.

### ***Perspectiva histórica***

Las superficies y las interfaces se encuentran en sistemas tan simples como una pieza de metal en el vacío, y tan complejos como las células y los organismos vivos. Las superficies definen un límite con el entorno e influyen en las interacciones con ese entorno, manifestándose en fenómenos como la fricción, la lubricación, la corrosión, el desgaste, y otras propiedades tribológicas, cuyo estudio durante la primera mitad del siglo pasado contribuyó significativamente a ensanchar nuestra comprensión del mecanismo que gobierna estos fenómenos y permitió encontrar métodos para controlarlos, dando lugar a avances tecnológicos en la industria automotriz y de la fabricación de maquinaria (**Bowden & Tabor**, 1951). Bowden y Tabor consideraron la atracción molecular como el fenómeno fundamental de la fricción, en tanto que la lubricación ocurre cuando el espesor de la película lubricante es de dimensión molecular.

Podemos ubicar el nacimiento de la ciencia de superficies en la segunda mitad del siglo XX, cuando el interés en la física del estado sólido pasó de estudiar las propiedades de los materiales en bloque a escudriñar en las superficies; desde entonces se ha enfrentado a grandes desafíos, como la caracterización morfológica y estructural de la superficie de un material, posible al visualizar detalles atómicos y manipular moléculas de una superficie. El reto ha sido siempre estar seguros de sondear la superficie de un sólido y no el sólido como tal. El progreso de la ciencia de superficies fue impulsado al inicio por la confluencia de tres factores: la tecnología de ultra alto vacío, denominada UHV (*Ultra High Vacuum*), la tecnología de obtención de materiales monocristalinos en bloque y en forma de capa delgada (películas epitaxiales), y los nuevos conocimientos en la física de la interacción electrón sólido. Los ambientes de UHV permitieron crear y mantener superficies bien definidas (atómicamente planas) y estables y desarrollar nuevos materiales en configuraciones inusuales, como multicapas y superredes de materiales semiconductores, metálicos y magnéticos, todo lo cual contribuyó enormemente a la industria electrónica a partir de la década de 1960. Cabe mencionar aquí que en esa década aparecieron las primeras revistas científicas dedicadas a publicar los resultados de la investigación y los avances tecnológicos en física de superficies y vacío, que hoy ya suman la decena.

Hacia los 80 y 90, el interés en las multicapas y superredes metálicas tuvo un impacto significativo en la investigación del magnetismo, que aumentó enormemente desde el descubrimiento de la magnetorresistencia. Las ventajas que ofrece la presencia de la capa ferromagnética consiste en que sus propiedades son controlables a voluntad mediante un campo magnético externo y su resistividad es sensible a campos magnéticos débiles (incluso en valores pequeños de 50 Oe) a temperatura ambiente. Por esta razón, estas multicapas han sido importantes en la fabricación de sensores ultrasensibles y ultrarrápidos a escala nanométrica, por ejemplo, los biosensores inteligentes. La revisión de **Rizal et al.** (2016) ofrece mayores detalles.

Con base en los conceptos fundamentales de la física de la interacción radiación-materia, se desarrolló entre 1960 y 1980 un amplio y variado conjunto de herramientas de análisis y medición de las energías y las intensidades de la radiación dispersada elásticamente, como la espectroscopía de electrones e iones, y la espectroscopía de fotones en el rango de los rayos X, los infrarrojos, los ultravioleta y los ópticos, lo cual permitió extraer información cualitativa y cuantitativa de la estructura y la geometría atómicas de las superficies y de su composición atómica, por supuesto en superficies libres de contaminación y en condiciones de alto vacío. Una contribución importante que dio seguridad en cuanto a si se observaba o se medía la superficie, y no el volumen del material, provino de la difracción de electrones retrodispersados de baja energía (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED), es decir, en el rango de energía de 50 a 500 eV, y los de alta energía (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED) en el rango de

energía de 10 a 30 KeV, las cuales permiten determinar el estado cristalino de la superficie de un cristal, puesto que los haces retrodispersados son sensibles a la simetría traslacional de la superficie, y esta es diferente de la del volumen (**Duke**, 1996). En la década de los 70 del siglo pasado se estudió la dispersión inelástica de estos electrones, la cual dio información sobre las excitaciones colectivas de los electrones de valencia, resultado muy importante que permitió determinar, por ejemplo, que el camino libre medio de los electrones dispersados inelásticamente es del orden de décimas de nanómetro, por lo que los electrones que se dispersan elásticamente, o se emiten desde el material, provienen de las capas atómicas superiores, como lo plantea **Duke** (2003).

En el desarrollo de la ciencia de superficies y vacío, denominada ciencia de superficies ‘duras’, cuyos resultados y aplicaciones han dado lugar a tecnologías de computación y comunicación cada vez más rápidas, apareció el ensamblaje de superficies moleculares en la denominada ciencia de superficies ‘blandas’, ensamblaje relacionado con el comportamiento de moléculas orgánicas y polímeros. Ya para finales de la década de los 80 y comienzo de los 90, la investigación en las interfaces blandas abrió el camino al estudio de las interfaces biológicas, y se puso en marcha la “litografía blanda” para el modelado químico de superficies hasta el nivel de dimensiones submicrométricas, como lo señala **Duke** (2003). Asimismo, mediante métodos químicos se comenzó a controlar la precipitación de compuestos inorgánicos simples, lo que permitió crear cristallitos uniformes de tamaño nanométrico. Esta vía de desarrollo de nanopartículas y sus posibles usos y aplicaciones no se considera en esta revisión.

La era de las imágenes de materiales se inaugura en la ciencia de superficies e interfaces a través de la microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) y la de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), seguidas, unas décadas después, por la microscopía de sonda y por la de barrido de punta (*Scanning Probe Microscopy*, SPM), siendo la primera la microscopía de túnel de barrido (*Scanning Tunnel Microscopy*, STM). A comienzos de la década del 70, **Young et al.** (1971) encontraron electrones que fluyen a través del vacío entre los átomos en una punta metálica y una superficie sólida conductora cercana (**Duke**, 1969); años después se tuvo la capacidad de hacer barridos de voltaje entre la punta y la superficie mientras estaban en una posición, lo que dio lugar a la espectroscopia de túnel (**Feenstra**, 1994). A comienzos de los 80 se ideó el microscopio de efecto túnel, con el cual se obtiene información punto a punto cuando la punta hace un barrido bidimensional y se logran imágenes tridimensionales. Hacia la década de los 90 mediante estas técnicas de SPM se obtuvieron imágenes de resolución atómica de superficies macroscópicas y videos de la dinámica de efectos superficiales que nos permitieron comprender procesos de deposición y crecimiento, de grabado y de reacciones químicas en las superficies, entre otros.

La obtención de imágenes de superficies no conductoras vino unos años después con el microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), que emplea una punta similar a la de la STM, montada en un voladizo laminar elástico, un cantiléver, cuya desviación da una medida de la topografía superficial (**Quate**, 1994). Con este tipo de microscopía se abrió el camino a la observación de superficies de todo tipo de materiales, conductores o no conductores, y se avanzó muy rápidamente en el desarrollo de microscopios enfocados en la obtención de imágenes o mapas de superficies con diferentes propiedades, por ejemplo, el microscopio de fuerza magnética (*Magnetic Force Microscopy*, MFM), útil si la interacción entre punta y superficie de la muestra es entre dipolos magnéticos; el microscopio de fuerza lateral (*Lateral Force Microscopy*, LFM), para los casos en que se ejerce una fuerza lateral sobre el contorno de la punta que causa una torsión en el cantiléver, lo cual es útil para medir variaciones locales de fricción con alta resolución en el estudio de fenómenos tribológicos; la microscopía de fuerza electrostática (*Electrostatic Force Microscopy*, EFM); la microscopía óptica de barrido en campo cercano (*Near-Field Scanning Optical Microscopy*, NSOM), y la microscopía de fuerza química o electroquímica, entre otras. Podemos aseverar que para cada propiedad o interacción se ha diseñado un microscopio de barrido de punta específico.

Es importante recalcar que la interpretación de las imágenes de SPM, STM, AFM, MFM, etc., requiere un cuidado considerable, no solo por la forma de la punta, que debe ser, en principio, de tamaño atómico, sino por las propiedades del material de la superficie a estudiar y su topografía, por lo que debe complementarse con las otras espectroscopias ya mencionadas, que dan cuenta de la estructura cristalina superficial. Actualmente, las técnicas de crecimiento y de caracterización operan simultáneamente y la ciencia teórica de superficies ha avanzado desde el uso de modelos simples hasta la predicción cuantitativa de estructuras y propiedades superficiales.

En cuanto a la determinación precisa de las posiciones atómicas en la interfaz, la herramienta específica es la microscopía electrónica de transmisión con barrido y corrección de aberración transversal (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM), la cual ha permitido visualizar la magnitud de los desplazamientos atómicos a través de la interfaz (Varela *et al.*, 2005). Si, además, la acompañamos con la técnica de espectroscopia de pérdida de energía de electrones a nivel de núcleo (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*, EELS), la cual proporciona información química y electrónica local (columna por columna) (Egerton, 2009), podemos obtener información cuantitativa de la distribución atómica en las interfaces. En su revisión de las técnicas de microscopía de alta resolución, Guo *et al.* (2020) discuten cómo los avances en microscopía electrónica han permitido enriquecer el conocimiento en el campo de las interfaces. De todas maneras, son técnicas susceptibles de mejorar que siguen en desarrollo: por ejemplo, los diversos modos de imágenes de resolución atómica de elementos pesados y livianos, que se obtienen al reunir los electrones dispersados en diferentes ángulos, son hoy técnicas poderosas, sobre todo para los materiales óxidos, que permiten determinar los desplazamientos del átomo de oxígeno (Pennycook, 2012). Debe recalarse que existen hoy en día otras herramientas complementarias poderosas para estudiar interfaces, como la espectroscopia sincrotrónica de rayos X y la óptica no lineal.

En lo corrido de este siglo, la ciencia de superficies ha evolucionado hasta convertirse en un campo interdisciplinario de investigación: estudia interfaces líquido-sólido; analiza muestras biológicas frágiles, y es esencial en las tecnologías de fabricación en las escalas micro y nano, etc. También ha tenido un papel importante en el diseño de materiales estructurales y funcionales que ha conducido a numerosas aplicaciones prometedoras en los últimos 50 años. Se ha expandido a nuevas familias de materiales útiles en diferentes campos dinámicos, por ejemplo, las biointerfaces (Tamerler, 2015; Xia *et al.*, 2021). La ciencia teórica de superficies, acompañada del uso de cálculos de primeros principios y el aumento vertiginoso en el poder de cómputo para cálculos y simulaciones, se ha transformado. A partir del uso de modelos simples, se han llegado a predecir de manera cuantitativa estructuras y propiedades superficiales y se ha profundizado en los fenómenos que suceden en la interfaz y en el avance de tecnologías relevantes en campos tan diversos como la electrónica, la biología celular, y el desarrollo de sensores útiles en todos los aspectos de la vida diaria, desde la producción de energía hasta los implantes biomédicos (Allara, 2005). Por ello, hoy la ciencia de superficies se ocupa de campos que incluyen la producción de las plantillas de una nueva generación de chips para el control de máquinas y computadores; el control de la catálisis en reacciones biológicas altamente complejas a temperatura ambiente; el control de procesos electroquímicos en la conversión y almacenamiento de energía, y la comprensión de procesos y dispositivos bioinspirados de aplicación en la medicina regenerativa y restaurativa, el diagnóstico, la terapéutica e, inclusive, en la elaboración de textiles inteligentes. La discusión de estos avances puede consultarse en detalle en la revisión de Duke (2003) y en la presentación de Tamerler (2015).

Puede aseverarse que el control del estado correlacionado de la materia, que ha sido un propósito de la física de la materia condensada, ha permitido una mejor comprensión de los mecanismos subyacentes en las interfaces, del papel que desempeñan las correlaciones de electrones en la aparición de nuevos fenómenos físicos en heteroestructuras y nanoestructuras, y sus actuales y potenciales aplicaciones en dispositivos.

## Conceptos fundamentales

### *Multicapas y superredes*

El término superred alude a una multicapa en la que existe una coherencia estructural de largo alcance (mayor que el espesor de una bicapa) a lo largo de la dirección de crecimiento (Schuller, 1994). Esta geometría modifica las propiedades físicas de la superred y se relaciona con la estructura de cada capa y con la calidad de las interfaces. El desorden estructural tolerable depende de la escala de longitud que gobierna las propiedades físicas bajo estudio; éstas varían desde distancias interatómicas, como la interacción de intercambio (0,5 nm), hasta varios cientos de nanómetros, como en la interacción dipolar o la longitud de difusión de espín (alrededor de 70 nm). Los detalles sobre las escalas de longitud para diferentes magnitudes físicas y los rangos de validez de las técnicas de observación y medición las resumen Schuller *et al.* (1999).

Los fenómenos físicos en capas delgadas y superredes se pueden clasificar así: aquellos debidos a efectos de tamaño en las películas, es decir, la restricción geométrica de su espesor; los debidos a efectos de interfaz y de proximidad que ocurren por el contacto entre dos materiales diferentes, y los que se dan por efecto del acoplamiento magnético que ocurre en un material no magnético entre capas ferromagnéticas. Los efectos de superred en sí, se manifiestan en las reflexiones de superestructura en la difracción de rayos X (Schuller, 1980), en propiedades de transporte (Gallego *et al.*, 1994), en fenómenos como la anisotropía magnética perpendicular (PMA), superando la de superficie o interfaz a la anisotropía de forma (Carcia *et al.*, 1985), en el efecto de túnel en las estructuras ferromagneto/aislante/ferromagneto, en la magnetorreflectividad gigante (*Giant Magneto-Reflectivity*, GMRE) (Maksymov, 2016), etc. Es importante recalcar que la GMR y la PMA fueron observadas por primera vez en superredes.

Los principales tipos de imperfecciones estructurales presentes en las superredes son la rugosidad interfacial, o interdifusión, la cristalinidad imperfecta y la orientación cristalina. Una interfaz con rugosidad “parece” una interfaz homogénea, con una función de dispersión promedio dada por la proporción relativa de los constituyentes, siempre y cuando observemos la interfaz a escalas menores que la longitud de coherencia lateral de una sonda en particular. Este concepto es importante cuando queremos medir cuantitativamente la rugosidad interfacial. En un análisis estadístico de imágenes de microscopía de fuerza atómica en películas delgadas de materiales óxidos, se detectó la naturaleza fractal de las interfaces (Ramírez *et al.*, 2004; Ramírez *et al.*, 2006). El análisis cuantitativo de patrones de difracción requiere una comparación con patrones simulados de modelos que consideren, entre otros factores, la estructura de defectos cristalinos en la interfaz (Fullerton *et al.*, 1992).

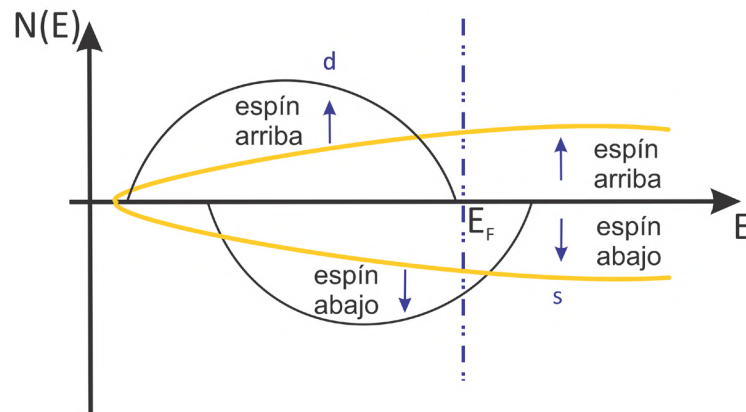
### *Fenómenos de transporte en materiales magnéticos*

*Conducción en metales ferromagnéticos.* La conductividad eléctrica en metales está controlada por la movilidad de portadores de carga en la banda de conducción (electrones libres). La teoría cuántica nos dice que la conductividad es proporcional a la densidad de portadores de carga e inversamente proporcional a la probabilidad de dispersión  $P_{dis}$ , la cual depende proporcionalmente de la densidad de centros dispersores (iones); es proporcional, asimismo, a la sección eficaz de dispersión, la cual, a su vez, depende de la temperatura (es decir, al cuadrado de la amplitud de la vibración térmica), y lo es también a la velocidad del electrón en la superficie de Fermi. La longitud promedio que recorre el electrón antes de dispersarse se denomina longitud del camino libre medio. Sin embargo, en películas metálicas muy delgadas los electrones son dispersados por las interfaces (con sustrato y superficie u otra capa) antes de ser dispersados por otras partículas atómicas o iones, lo que da como resultado un camino libre menor, e implica que es más difícil para los electrones de conducción viajar a través de películas de capas tan delgadas, lo cual resulta en una resistividad  $\rho$  más alta.

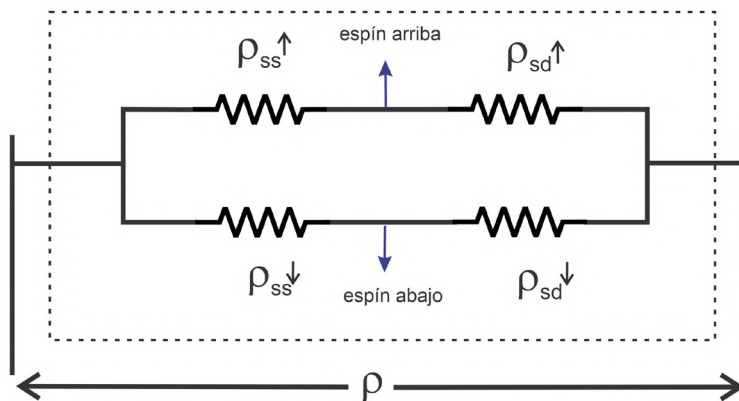


La conductividad eléctrica de metales ferromagnéticos (FM) se entiende al representar gráficamente (**Figura 1**) la densidad de los estados electrónicos,  $N(E)$ , comparada con la energía,  $E$ , para los electrones en las bandas 4s y 3d de los metales de transición ferromagnéticos 3d. Se observa en ambas bandas una división para electrones con espín hacia arriba,  $\uparrow$ , y para electrones con espín hacia abajo,  $\downarrow$ . Con el valor de la energía de Fermi,  $E_F$ , las bandas 4s son simétricas, lo que indica que la diferencia en la probabilidad de dispersión de los electrones 4s con espín  $\uparrow$  y 4s con espín  $\downarrow$  no tiene efecto en la  $N(E)$ . La  $N(E)$  para los electrones 3d con espín  $\uparrow$  está completamente llena y llega hasta el nivel de Fermi, en tanto que para los 3d con espín  $\downarrow$  está parcialmente llena y se extiende más allá de  $E_F$ , lo que indica que la dispersión de los electrones con espín  $\downarrow$  es más probable que la de los electrones con espín  $\uparrow$  debido al espacio disponible entre las bandas 4s  $\downarrow$  y 3d  $\downarrow$ . Esta asimetría de la banda 3d es la principal fuente de magnetismo en los metales de transición.

La conductividad en metales ferromagnéticos se explica muy bien con el modelo de dos corrientes dependientes de espín, conocido como modelo de Mott (**Figura 2**), el cual se basa en tres suposiciones: (a) conservación del número del espín, es decir, no se puede esperar ningún cambio en la orientación del espín debido a la dispersión; (b) los electrones s son casi exclusivamente responsables de la conducción; (c) los electrones 4s  $\uparrow$  y 3d  $\uparrow$ , y 4s  $\downarrow$  y 3d  $\downarrow$  contribuyen todos a la dispersión y, por lo tanto, a la resistividad  $\rho$  (**Thomson, 1857**). La  $\rho$  equivalente del material FM es la combinación paralela de las resistividades



**Figura 1.** Curva característica de la densidad de estados electrónicos  $N(E)$  en función de la energía  $E$  para metales de transición ferromagnéticos 3d



**Figura 2.** Ilustración del modelo de Mott de dos corrientes que explica la conductividad de los metales de transición ferromagnéticos

asociadas a los electrones con espín hacia abajo ( $\rho^\downarrow = \rho_{ss}^\downarrow + \rho_{sd}^\downarrow$ ) y espín hacia arriba ( $\rho^\uparrow = \rho_{ss}^\uparrow + \rho_{sd}^\uparrow$ ), dada por  $\rho^\downarrow \rho^\uparrow / (\rho^\downarrow + \rho^\uparrow)$ , siendo  $r_{ss}$  y  $r_{sd}$  las resistividades debidas a la dispersión de los electrones 4s y 3d, respectivamente. La simetría en la curva de la densidad de estados de los electrones **s** (**Figura 1**) implica que  $\rho_{ss}^\downarrow = \rho_{ss}^\uparrow$ . La rama inferior es aquella debida a las interacciones entre los electrones 4s $\downarrow$  y 3d $\downarrow$ , mientras que la rama superior es la debida a las interacciones entre sí de los electrones 4s $\uparrow$ .

*Conducción en multicapas ferromagnéticas.* En las superredes ferromagnéticas aparece el fenómeno de magnetorresistencia gigante (GMR), que como su nombre lo indica, es una resistencia cuyo valor cambia drásticamente cuando se le aplica un campo magnético; generalmente el cambio es mucho mayor (varios órdenes de magnitud en algunos casos) en comparación con el cambio que se observa normalmente en los metales ferromagnéticos y sus aleaciones. Es un efecto mecánico cuántico puro y se observa principalmente en multicapas de materiales ferromagnéticos, como Co, Fe, Ni, y metales no magnéticos, como Cu, Ag, Au, Cr (**Binasch et al.**, 1989). Desde el punto de vista de la física básica, las multicapas FM exhiben fuertes efectos mecánico-cuánticos tales como el acoplamiento espín-espín.

Cuando la capa NM se reemplaza por un aislante como MgO, la estructura así formada se conoce como juntura túnel magnética (*Magnetic Tunnel Junction*, MTJ) (**Ikeda et al.**, 2005), y exhiben el efecto conocido como magnetorresistencia túnel (*Tunnel Magneto Resistance*, TMR) (**Moodera et al.**, 1995). La resistencia eléctrica en estas MTJ varía drásticamente con la variación de la dirección relativa de **M** en la capa FM que, a su vez, es responsable del proceso túnel de electrones de conducción a través de la capa aislante. Las MTJ han sido ampliamente utilizadas como sensores de campo magnético en dispositivos de memoria no volátil y en cabezales de lectura.

Se tienen, asimismo, las juntas túnel basadas en un óxido ferroeléctrico entre electrodos metálicos no magnéticos, en las cuales la conductancia depende fuertemente de la dirección de la polarización ferroeléctrica, son estas las llamadas TER (*Tunnel Electro Resistance*) (**García et al.**, 2009). Nos encontramos aquí con un tipo de sistema interfacial que genera grandes cambios en las propiedades de transporte, originados en la dependencia del potencial eléctrico con respecto a la dirección de polarización ferroeléctrica (**Tsymbal et al.**, 2012). Un dispositivo lógico no volátil utiliza precisamente electrodos ferromagnéticos, como el llamado transistor Mott (**Inoue & Rozenberg**, 2008), en el que se tiene control electrostático de la transición aislante del metal haciendo uso de los grados de libertad ferroeléctrico y ferromagnético (**García & Bibes**, 2014). Las juntas túnel ferroeléctricas (*Ferroelectric Tunnel Junctions*, FTJ) fueron predichas teóricamente por **Esaki et al.** (1971), pero el desarrollo experimental se dio 30 años después, una vez se logró el crecimiento de películas ferroeléctricas de alta calidad con unas pocas celdas unitarias de espesor, lo que permitió la creación de dispositivos de túneles ferroeléctricos, de efecto de campo ferroeléctrico, de conmutación de bajo voltaje y de alta polarización. Una visión detallada sobre los avances recientes en los sistemas interfaciales ferroeléctricos, con énfasis en el control ferroeléctrico de las propiedades electrónicas de los dispositivos interfaciales con interfaces bien ordenadas (películas epitaxiales), lo presenta en su revisión **Vaz et al.** (2021).

### **Materiales óxidos complejos**

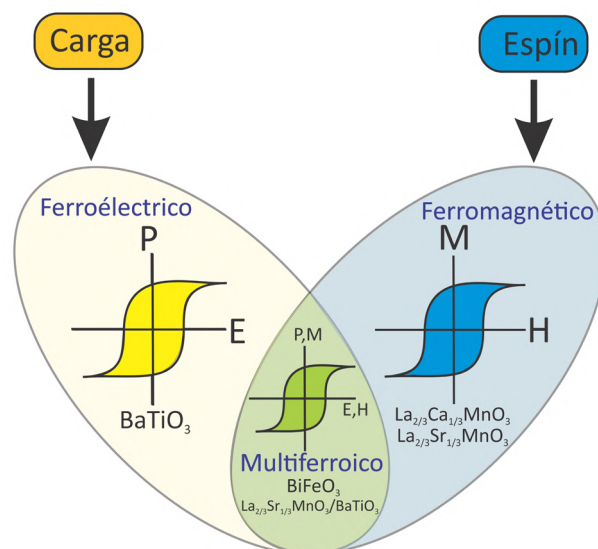
*Compuestos multiferroicos.* Los compuestos que son atractivos desde el punto de vista de la tecnología y la ciencia básica son los materiales multifuncionales, llamados así porque exhiben simultáneamente diferentes propiedades electrónicas potencialmente útiles para aplicaciones prácticas en diferentes dispositivos (**Schmid**, 1973).

Los electrones y los iones son responsables de los efectos de carga, mientras que los espines de los electrones gobiernan las propiedades magnéticas, sin embargo, estos dos grados de libertad se acoplan fuertemente en materiales aislantes. Este acople se remonta a Pierre Curie y lo mencionan Landau y Lifshitz en su libro de texto de física teórica (**Landau & Lifshitz**, 1959): puede existir un fuerte acoplamiento cruzado en los sólidos, es decir, la aparición de magnetización **M** en un campo eléctrico **E**, o el efecto inverso

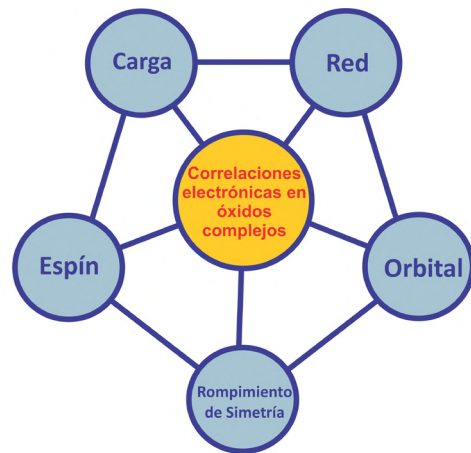
de la polarización eléctrica  $P$  generada por la aplicación de un campo magnético. En un material multiferroico (Schmid, 1994) coexisten los dos tipos de ordenamiento como se puede ver en el esquema de la **figura 3**: el ferromagnético, ordenamiento espontáneo de los momentos magnéticos orbitales y de espín, y la ferroelectricidad, el ordenamiento espontáneo de los momentos dipolares eléctricos. El acoplamiento entre estos dos parámetros de orden (carga y espín) conduce al efecto magnetoeléctrico lineal predicho por **Dzyaloshinskii** (1959), en otras palabras, hay una respuesta magnética a un campo eléctrico, o la modificación de la polarización por un campo magnético.

Las boracitas, ortoferritas y la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) son probablemente los multiferroicos más conocidos (Asher *et al.*, 1966). La  $\text{BiFeO}_3$  en forma de película delgada exhibe un mejoramiento sustancial de sus propiedades multiferroicas (Wang *et al.*, 2003), tema en el que hemos hecho contribuciones importantes (Caicedo *et al.*, 2008; Zapata *et al.*, 2008; Ordóñez *et al.*, 2012). Un nuevo tipo de material multiferroico consiste en heteroestructuras crecidas artificialmente, por ejemplo, combinaciones de óxidos ferromagnéticos con óxidos ferroeléctricos, en cuyas interfaces aparecen fuertes interacciones entre los grados de libertad de carga, de espín, de red, de orbitales y de rompimiento de simetría (Figura 4) según el esquema de Guo *et al.* (2020). En el esquema de Guo cabe resaltar que el estudio de esas interacciones ha sido posible gracias al avance en las diferentes técnicas de observación y de espectroscopia de alta resolución, algunas de ellas ya discutidas, como la microscopía electrónica STEM y la espectroscopia EELS, así como en técnicas ultrasensibles de medición de propiedades, en este caso, magnéticas, dieléctricas, de polarización eléctrica y de conducción, y en técnicas avanzadas de análisis de rayos X, como el sincrotrón, siempre acompañadas con estudios teóricos de cálculo de primeros principios o simulaciones. El desarrollo de las técnicas mencionadas ha contribuido al entendimiento de estas interacciones y su papel en las propiedades que exhiben las heteroestructuras basadas en materiales óxidos complejos.

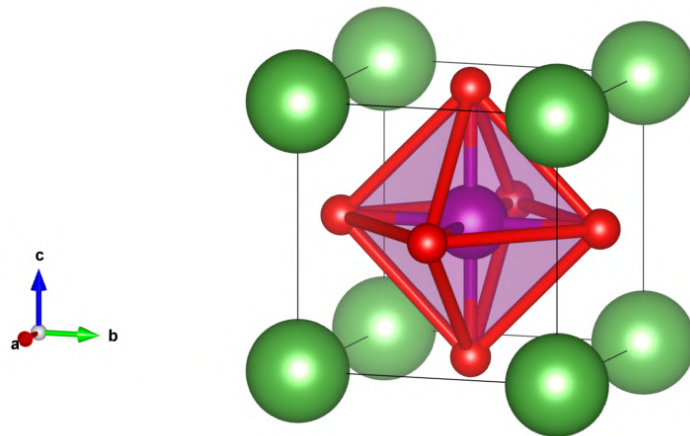
Los óxidos complejos que estamos analizando cristalizan en la estructura perovskita, de fórmula química  $\text{ABO}_3$ , donde A y B son dos cationes de tamaños muy diferentes ( $A > B$ ) y O es el anión oxígeno; la simetría es cúbica, en donde el catión B (en el vértice (0 0 0) tiene coordinación 6, y el catión A en el centro del cubo ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) tiene coordinación 12 y está rodeado por un octaedro de oxígenos (en posiciones del centro de las caras) (Figura 5).



**Figura 3.** Materiales multiferroicos: cruce del óvalo de materiales ferromagnéticos con el de materiales ferroeléctricos. Se indican los óxidos estudiados que exhiben dichas propiedades. Diagrama basado en **Khomskii** (2009)



**Figura 4.** Diagrama que muestra las interacciones electrónicas en óxidos complejos. En el caso de las heteroestructuras aparece, además, el rompimiento de simetría. Esquema basado en **Guo et al.** (2020)



**Figura 5.** Estructura cúbica de perovskita. Se observa un catione de mayor tamaño en los vértices ( $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ), uno de menor tamaño en el centro del cubo ( $\text{Mn}^{+3,+4}$ ), y aniones ( $\text{O}^{-2}$ ) en el centro de las caras. Se indican las posiciones octaédricas del O.

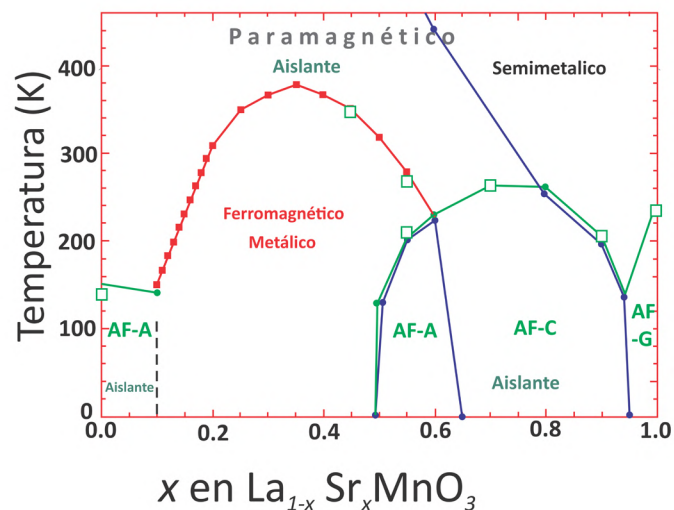
Dada la amplia gama de posibles tamaños de los cationes, la estabilidad estructural de esta simetría cúbica está dada por el factor de tolerancia  $t$ , que relaciona los tamaños de los cationes y del anión y debe estar entre 0,75 y 1 (**Goldschmidt**, 1926). Cualquier desviación de la cúbica ideal reduce el número de coordinación de los cationes, causa inclinación de los octaedros y da lugar a diferentes distorsiones de la red cristalina, por ejemplo, a tetragonal (como en el  $\text{BaTiO}_3$  a temperatura ambiente) o a romboédrica, como en la  $\text{BiFeO}_3$ .

*Manganita de lantano dopada*  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). La correlación de las estructuras electrónicas y cristalinas que aparecen en los óxidos complejos de metales de transición dota a estos materiales de una amplia gama de propiedades de transporte de carga, que fueron tema central de la investigación en la física de la materia condensada a mediados del siglo pasado, tales como el efecto de magnetorresistencia colosal (*colossal magnetoresistance*, CMR) asociado con la transición aislante-metal mediada por interacción de doble intercambio (**Zener**, 1951). Específicamente, los sistemas de manganitas dopadas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) con estructura cristalina de perovskita, ofrecen materiales ricos en propiedades electrónicas y magnéticas (**Jonker &**

van Santen, 1950) en función del dopaje químico del hueco  $x$  mediante la sustitución del lantano trivalente por átomos divalentes (Ca, Sr, Ba), tal como se ve en el diagrama de fases temperatura versus composición  $x$ , **figura 6**, para la manganita de lantano dopada con estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Allí se observa una fase aislante antiferromagnética ordenada ( $x = 0$ ),  $\text{LaMnO}_3$ ; un comportamiento aislante ferromagnético a bajos dopajes ( $0 < x < 0,2$ ); una región de fase metálica ferromagnética ( $0,2 < x < 0,5$ ), con un máximo en la temperatura crítica de 370 K para un dopaje de 0,3; una región de fase antiferromagnética tipo A metálica ( $0,5 < x < 0,6$ ); región antiferromagnética tipo C aislante ( $x > 0,6$ ), así como estados de carga ordenados (CO) y la coexistencia de estados fundamentales en competencia con el aislante antiferromagnético de tipos C y G a dopajes altos (separación de fases) (Moreo *et al.*, 1999; Tokura & Tomioka, 1999). La manganita de lantano dopada con calcio,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , exhibe un diagrama de fases similar, con regiones aislantes y metálicas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas, pero sus transiciones están en otro rango de temperatura.

La manganita de lantano dopada con 0,3 de estroncio (LSMO) exhibe una temperatura crítica relativamente alta y tiene una constante de red que permite la epitaxia con muchos otros óxidos, por lo que ha sido empleada ampliamente como capa magnética en estructuras de válvulas de espín de los tipos TMR y GMR. Así, manipulando el estado magnético del sistema se logra el control del transporte de carga, un efecto que ha sido aprovechado para múltiples aplicaciones en dispositivos.

*Ferrita de bismuto,  $\text{BiFeO}_3$ .* La  $\text{BiFeO}_3$  es un material multiferroico que se caracteriza por exhibir a temperatura ambiente un ordenamiento ferroeléctrico (con temperatura de transición  $T_{\text{EC}}$  de 1123 K) y uno antiferromagnético (Néel) (con temperatura de transición  $T_{\text{N}}$  de 643 K). Es un óxido complejo en el que dominan las interacciones magnéticas de superintercambio que dan lugar al ordenamiento antiferromagnético de tipo G; cada ión  $\text{Fe}^{3+}$  está rodeado por seis espines antiparalelos ligeramente inclinados, de manera que localmente se tiene un breve momento magnético que se enrolla en una cicloide de espín y conlleva una magnetización total neta de cero. Tiene una estructura de perovskita distorsionada a lo largo de la dirección (111); una alta polarización espontánea superior a  $\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (Lebeuglea *et al.*, 2007). Como la  $\text{BiFeO}_3$  tiene capas  $d$  parcialmente llenas en el sitio  $\text{Fe}^{3+}$  (y un momento de espín), su ferroelectricidad proviene de forma independiente de los cationes  $\text{Bi}^{3+}$ . A pesar del origen independiente de los órdenes ferroeléctrico y magnético, la interacción de intercambio también da lugar al acoplamiento magnetoeléctrico (Zheng *et al.*, 2006), aunque los cambios inducidos



**Figura 6.** Diagrama de fases de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  resaltando las fases ferromagnéticas y antiferromagnéticas y las fases aislantes y metálicas



por el campo eléctrico en la magnetización son débiles. Mediante voltajes eléctricos se ha podido controlar la resistencia del material y su polarización eléctrica en estructuras de tipo capacitor (Cardona *et al.*, 2019). Además, el acoplamiento magnetoeléctrico se ha podido explorar en heteroestructuras multiferroicas (Domínguez *et al.*, 2012) y en nanopartículas (Carranza-Celis *et al.*, 2019).

*Titanato de bario, BaTiO<sub>3</sub>.* El titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>), además de tener un papel en el origen de la polarización eléctrica espontánea en el estado sólido a temperatura ambiente, exhibe propiedades ferroeléctricas, piezoelectricas y optoelásticas de importancia tecnológica (Buscaglia *et al.*, 2020), tiene estructura cristalina tetragonal entre los 278 K y los 393 K, con su momento dipolar a lo largo del eje c; pasa a tener una estructura cristalina ortorrómbica entre los 193 K y los 278 K, con dirección de polarización a lo largo de la dirección [110]<sub>sp</sub>, la cual cambia a romboédrica a temperaturas por debajo de los 183 K, con polarización a lo largo de [111]<sub>ps</sub>, en tanto que por encima de los 393 K exhibe una fase paraeléctrica con estructura cristalina de perovskita cúbica centrosimétrica (Shebanov, 1981).

### ***Interfaces en superredes magnéticas: magnetorresistencia gigante***

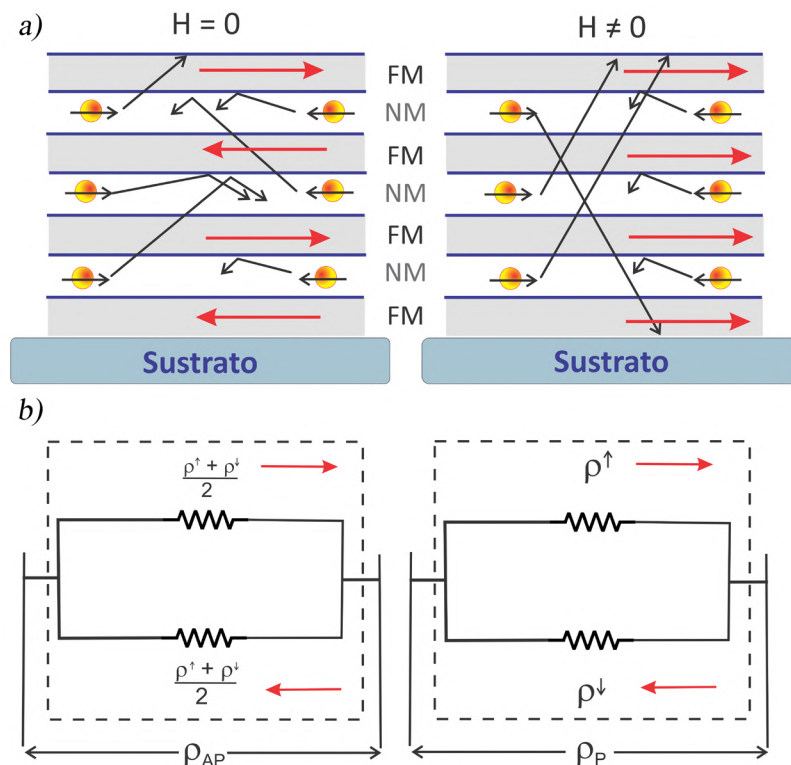
Esta sección se refiere a algunas multicapas metálicas de tipo ferromagnético/no magnético (FM/NM), cuyos efectos en cuanto a la dimensión, la anisotropía magnética asociada con la interfaz F/N, el acoplamiento magnético a través de la capa espaciadora no magnética y los mecanismos de la conductividad dependientes de espín, dependen en gran medida de la microestructura de la multicapa en sí y la de la de las interfaces. Los materiales FM y NM crecen alternativamente con espesores de unas pocas capas atómicas y forman una multicapa hasta alcanzar un grosor total de unos pocos nanómetros. El espesor de la capa NM es crucial para que la superred exhiba el efecto de GMR (Baibich *et al.*, 1988), el cual surge, principalmente, de la dispersión de electrones dependiente del espín en la interfaz FM-NM, y ocurre cuando el espesor de la capa NM es menor que la longitud de difusión del espín. El efecto GMR fue observado por primera vez en superredes de Fe/Cr donde las capas de Fe se acoplan antiferromagnéticamente, efecto que les mereció el Premio Nobel a Albert Fert y Peter Grünberg (Fullerton & Schuller, 2007) por las aplicaciones y avances que significó al aumentar la densidad de información en discos duros y conseguir la miniaturización de las cabezas lectoras.

El efecto de magnetorresistencia tiene un comportamiento oscilatorio con el espesor de la capa NM, cuya explicación en la GMR está relacionada con la dependencia oscilatoria del acoplamiento ferromagnético, o antiferromagnético, entre las capas ferromagnéticas cuando se varía sistemáticamente el espesor de la capa NM, efecto éste conocido como acoplamiento magnético de Ruderman-Kittel-Katsuya-Yoshida (RKKY) (Bruno & Chappert, 1992), el cual se ha observado en diferentes tipos de superredes magnéticas. El modelo que inicialmente se propuso décadas antes para el acoplamiento de intercambio indirecto de momentos atómicos nucleares mediado por electrones de conducción (Ruderman & Kittel, 1954; Kasuya, 1956), se extendió a las multicapas FM/NM. En todo caso, una cuestión clave en el mecanismo de conducción es que tanto la dispersión de los electrones en el volumen como en la interfaz contribuyen a la resistencia. La probabilidad de dispersión de los electrones de conducción en este caso depende en gran medida de la relación entre la orientación del espín de los electrones de conducción 4-s en la capa NM y la dirección del espín magnético de los electrones 3-d en la capa FM.

El efecto GMR consiste en una fuerte disminución de la resistencia cuando se aplica un campo magnético; aparece cuando la interacción de intercambio entre capas conduce a una alineación antiferromagnética de las capas FM de la superred. En la **figura 7a** la dirección de magnetización está representada por las flechas rojas; los espines 4s espín abajo (↓) y espín arriba (↑) (en el esquema serían espín a la izquierda y espín a la derecha) de los electrones de conducción 4s de la capa NM, se ven dispersados por los momentos magnéticos de la capa FM (trayectorias en línea negra), dando lugar a una resistividad  $\rho^{\uparrow}$  y  $\rho^{\downarrow}$ . En el campo  $H=0$  (cuando la magnetización de las capas ferro es antiparalela), la

resistividad equivalente de la superred, denominada  $\rho_{AP}$  es la combinación en paralelo de dos resistividades iguales, cada una expresada como  $(\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow})/2$  (**Figura 7b**). Cuando se aplica un campo externo  $H$  (**Figura 7a**), los espines magnéticos de las capas FM adyacentes se alinean en paralelo entre sí; los electrones con espín antiparalelo a los espines magnéticos sufren dispersión; los electrones 4s con espín paralelo pasan sin dispersión a través de la capa FM, y la resistividad equivalente  $\rho_p$  es la de  $\rho^{\uparrow}$  y  $\rho^{\downarrow}$  en paralelo (**Figura 7b**). Esto conduce a una disminución de la resistencia que puede llegar a ser hasta de dos órdenes de magnitud. La magnetorresistencia se mide porcentualmente como el cambio  $\Delta\rho$  cuando se aplica el campo, es decir,  $\Delta\rho/\rho_p = (\rho_{AP} - \rho_p)/\rho_p$ . Así, la magnitud del efecto GMR depende de la diferencia de las resistividades entre los electrones de espín hacia abajo ( $\downarrow$ ) y los de espín hacia arriba ( $\uparrow$ ).

La mayoría de los estudios de magneto transporte en superredes metálicas magnéticas se ha realizado con la corriente paralela a las interfaces o corriente en el plano (*current in plane*, CIP). Sin embargo, la geometría en la que la corriente fluye perpendicular a las interfaces, o corriente perpendicular al plano (*current perpendicular to plane*, CPP), ofrece mayor confianza para estudios teóricos, pero las medidas de transporte son difíciles de establecer experimentalmente. En un estudio detallado en superredes de Fe/Cr se busca correlacionar la estructura, la magnetización y el magneto-transporte en geometría CPP indicando que la rugosidad está correlacionada y aumenta acumulativamente a través de la pila de la superred, sin cambios significativos en el acoplamiento antiferromagnético (**Cyrille et al., 2000**): la magnetorresistencia gigante se origina en la dispersión interfacial (**Santamaría et al., 2001**), es decir, la resistividad de saturación está determinada por la longitud de correlación lateral de la rugosidad interfacial, en tanto que la magnetorresistencia gigante está determinada por el ancho de la interfaz, lo que significa que las propiedades de superredes magnéticas están íntimamente relacionadas con la rugosidad interfacial.



**Figura 7. a.** Esquema de dispersión de electrones en una superred FM/NM en el campo  $H=0$  cuando la alineación es antiparalela y en el campo  $H$ . **b.** Esquema de la conducción en una superred FM/NM cuando la alineación entre capas ferro es antiparalela y cuando es paralela

Varios modelos teóricos se han propuesto para describir la estructura electrónica en las superredes y explicar el origen del efecto GMR en las configuraciones CIP y CPP y los mecanismos de la dispersión dependientes de espín en la interfaz FM-NM, pero ninguno ha podido describir el mecanismo completo de los efectos GMR en estas superredes. Sin embargo, el modelo de dos corrientes para metales magnéticos (discutido previamente) aún constituye una base sólida para cuantificar el efecto GMR en multicapas magnéticas. Los detalles del modelo se discuten ampliamente en la revisión de **Rizal et al.** (2016).

### ***Interfaces en óxidos complejos: polarización de intercambio***

Las interfaces de óxidos complejos con el ingrediente crucial de la ruptura de la simetría de inversión en la interfaz provee un nuevo escenario para explorar funcionalidades novedosas (**Coll et al.**, 2019) como efecto de la polarización de intercambio (*exchange bias*, EB), entre ellas, el gas de electrones bidimensionales en la interfaz entre dos aislantes y las reconstrucciones reticulares u orbitales en la interfaz entre dos materiales con diferentes simetrías cristalinas.

El fenómeno de interacción de intercambio EB se origina en la presencia de una interfaz entre un material ferromagnético y uno antiferromagnético. Fue descubierto en los años 50 del siglo pasado en nanopartículas de un material ferromagnético (Co) en contacto atómico con los átomos de la capa de material antiferromagnético (óxido de cobalto) que las cubría (**Meiklejohn & Bean**, 1956), pero se ha detectado posteriormente en multicapas de metales de transición ferromagnéticos (Fe, Ni, Co) con sus aleaciones antiferromagnéticas (Fe/MnF<sub>2</sub>, Fe/FeF<sub>2</sub>, Ni/NiO Co/CoO). El fenómeno en sí se manifiesta con el corrimiento del cero del ciclo de histéresis magnética a lo largo del eje del campo aplicado y se debe a una anisotropía unidireccional creada en la interfaz entre el material ferromagnético (F) y el antiferromagnético (AF) por una interacción de intercambio de los espines FM con los espines AF cuando se enfría hasta por debajo de la temperatura de Néel (T<sub>N</sub>) del material AF en un campo magnético aplicado. Los detalles sobre este fenómeno se encuentran en varias revisiones (**Nogues & Schuller**, 1999; **Radu & Zabel**, 2007; **Blachowicz & Ehrman**, 2021) referidos a heteroestructuras FM/AF. En general, también el fenómeno se manifiesta con un aumento del campo coercitivo.

Este efecto ha tenido importancia en la física de la materia condensada y en la industria de dispositivos GMR como los cabezales de lectura de los discos duros, en los cuales la interacción de intercambio FM/AF se ha utilizado para controlar la inversión en las superredes magnéticas FM/N/FM.

Los sistemas de manganita de lantano dopada con Ca (Sr), La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>), la cual exhibe las fases ferromagnética y antiferromagnética con la misma estructura cristalina, son ideales para el crecimiento epitaxial de superredes FM/AF (**Moutis et al.**, 2001). En estudios realizados en superredes epitaxiales de la fase AF La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> y la ferromagnética La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (**Prieto et al.**, 2004), se observó que el efecto de la ruptura de simetría es doble, pues al desencadenar nuevas interacciones (la interacción de intercambio) se originan cambios en la estructura magnética de la superred (**Campillo et al.**, 2005), con indicios de que la magnetización y la estructura morfológica y estructural están correlacionadas (**Campillo et al.**, 2006; **Gómez et al.**, 2007), lo que indica que la magnetización de saturación se extiende más allá del límite dado por la interfaz. Sin embargo, las medidas de reflectometría de neutrones polarizados (**Hoffman et al.**, 2009) indican que se desarrolla una capa adicional con una magnetización neta dentro de la primera capa antiferromagnética La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> en su interfaz con el sustrato SrTiO<sub>3</sub>.

En un estudio de las interacciones de intercambio en la interfaz de la manganita de lantano dopada con calcio al poner en contacto la fase ferro con la antiferromagnética (**Marín et al.**, 2010), se evidenció que las propiedades magnéticas, tales como la magnetización de saturación y el campo coercitivo, son influenciadas por el estrés de las películas generado durante el crecimiento y las interacciones magnéticas en la interfaz. Además, se encontró una fuerte dependencia del fenómeno de EB con la relación de volumen de la capa ferro y de la antiferromagnética que conforman la bicapa (**Prieto et al.**, 2012). En todo caso, siguen

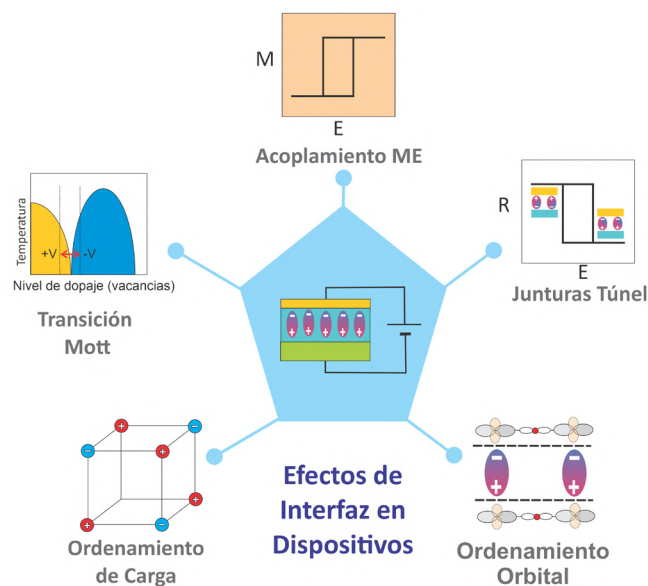
abiertas las preguntas sobre la estructura interfacial en multicapas y superredes basadas en óxidos magnéticos complejos y su efecto sobre propiedades como la polarización de intercambio observada en diferentes sistemas de las manganitas de lantano dopadas.

### Interfaces en compuestos multiferróicos

Los fenómenos interfaciales también han permitido el control de las propiedades multiferróicas mediante el acoplamiento de diferentes grados de libertad en las interfaces de materiales disímiles (Moreo *et al.*, 1999). Un ejemplo de tales interacciones son los fenómenos de acoplamiento magnetoelectrico entre materiales ferro o antiferromagnéticos (Vaz *et al.*, 2015) y materiales metálicos. Estas estructuras de tipo capacitor han permitido explorar nuevos efectos que involucran el transporte de vacancias de oxígeno a través de sus interfaces, lo que permite un control de la resistencia eléctrica de la capa ferroeléctrica. Este tipo de dispositivos, conocidos como memristores (Strukov *et al.*, 2008), constituyen en la actualidad un área de investigación intensiva en la línea de dispositivos para computación neuromórfica (Del Valle *et al.*, 2018). Un ejemplo típico de este control se ha observado en capas de Au/BFO/STO:Nb, donde, mediante la aplicación de pulsos eléctricos, se modula la carga en la interfaz y el número de vacancias en el BFO, lo que resulta en cambios persistentes de resistencia de hasta 40 k.

Otros tipos de acoplamiento interfacial se dan mediante el acoplamiento de órdenes de libertad estructurales vía transiciones de fase de primer orden. Estos pueden modificar significativamente un material ferromagnético en su interfaz a nanoescala (De la Venta *et al.*, 2014), logrando cambios en la magnetización de saturación y el campo coercitivo de hasta un 300 %. La figura 8 (tomada de Vaz *et al.*, 2021) presenta ejemplos de los tipos de acoplamiento encontrados en interfaces de materiales óxidos. Los acoplamientos magnetoelectricos son de particular interés, dadas sus aplicaciones en memorias y dispositivos de control magnético vía campos eléctricos. Según Vaz *et al.* (2015), para lograr este tipo de interacciones se deben tener en cuenta tanto las características de la interfaz como el mecanismo de acoplamiento que se resume a continuación:

- Acoplamiento magnetoelectrico mediado por tensión o deformación: este se obtiene generando cambios en la anisotropía magnética o en la polarización ferroeléctrica mediante la deformación generada por el efecto piezoeléctrico de un material



**Figura 8.** Esquema ilustrativo de las propiedades originadas en fenómenos interfaciales en dispositivos basados en materiales óxidos complejos. Reproducido de Vaz *et al.* (2021) con permiso de AIP Publishing (Reproduced from Vaz *et al.* (2021) with the permission of AIP Publishing)

ferroeléctrico, o a través del efecto de magnetostricción de materiales magnéticos, respectivamente. La interfaz juega el papel crucial de establecer y transmitir la tensión elástica de un subsistema al otro (**Chen et al.**, 2019).

- Acoplamiento magnetoeléctrico mediado por carga: en este contexto, la sensibilidad a la densidad de carga de las propiedades electrónicas y magnéticas de los materiales de óxidos complejos (**Dagotto**, 2005) ha sido prometedora para el control electrostático de los comportamientos magnéticos y electrónicos, por ejemplo, en capas de manganita dopadas en contacto con un ferroeléctrico, en las cuales el cambio en la configuración magnética interfacial produce cambios en el momento magnético y en las sensibilidades magnetoeléctricas.
- Acoplamiento magnetoeléctrico mediado por interacción de intercambio en heteroestructuras multiferroicas: en este se da el acoplamiento de intercambio de los espines antiferromagnéticos de  $\text{BiFeO}_3$  con los espines ferromagnéticos de una capa ferromagnética a través del efecto de polarización de intercambio. Así, por ejemplo, el control del magnetismo con campos eléctricos se origina en el acoplamiento de espín que surge en la interfaz de  $\text{BiFeO}_3$  con LSMO (**Ramesh**, 2014).
- Reconstrucción electrónica orbital o polarización orbital: se da cuando en la interfaz se modifica la ocupación orbital con respecto a su valor en bloque, o cuando los desplazamientos iónicos no pueden caer bruscamente a cero en una interfaz de un material ferro-eléctrico con uno magnético, lo que abre la posibilidad de acoplamientos multiferróicos.

Las manganitas dopadas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) son particularmente interesantes en este contexto porque se puede lograr un control fino de sus propiedades electrónicas mediante el acoplamiento a un material ferroeléctrico. Las heteroestructuras basadas en una capa ferroeléctrica de  $\text{BaTiO}_3$  (BTO), depositada sobre una película ferromagnética de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (F-LSMO) BTO/F-LSMO, constituye un sistema multiferróico artificial con aplicaciones potenciales en dispositivos espintrónicos. Sin embargo, hay que tener siempre presente que sus propiedades estructurales y magnéticas están fuertemente correlacionadas. Se ha estudiado el sistema BTO/F-LSMO y la dependencia de sus propiedades estructurales y magnéticas con la estructura cristalina depositándolo sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  con tres orientaciones cristalinas diferentes (001), (110) y (111) y sobre diferentes sustratos: titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ), LSAT ( $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0.7}$ ) y aluminato de lantano ( $\text{LaAlO}_3$ ), todos con la misma orientación pseudocúbica (001) (**Ordóñez et al.**, 2020). En el caso de las bicapas crecidas sobre STO, se observó que la estructura cristalina del BTO estaba influenciada por la orientación del sustrato STO (**Ordóñez et al.**, 2019), lo cual modificó, a su vez, sus propiedades magnéticas, específicamente, el exponente crítico  $\beta$  (cerca del punto crítico) varió de 0,244 para una LSMO/(001)STO a  $\beta=0,283$  para BTO/LSMO/ (001)STO, valor cercano al del multiferróico en bloque  $\text{YMnO}_3$  con  $\beta = 0,271$ , el cual exhibe efecto magnetoeléctrico (**Gibbs et al.**, 2011). Esta variación del exponente  $\beta$  no se observó en las orientaciones (110) y (111) del sustrato, mientras que las bicapas BTO/F-LSMO/LAO se deformaron por compresión, las BTO/F-LSMO/LSAT se deformaron débilmente por compresión, y las BTO/F-LSMO/STO por tracción. Magnéticamente, la capa de F-LSMO pasa de una simetría biaxial a una uniaxial en la bicapa BTO/F-LSMO/STO, que se deforma por tracción. Esto indica posibles modificaciones en el acoplamiento magnetoeléctrico en este sistema.

## Conclusiones y perspectivas

Los estudios de superficies e interfaces han logrado avances impactantes en el campo científico y tecnológico, lo que ha significado que hoy se tenga la capacidad de hacer crecer, manipular y caracterizar materiales de todo tipo (metales, óxidos, orgánicos) a nivel atómico. Es muy probable que en los próximos años podamos acercarnos a conocer a nivel molecular y atómico el efecto de las correlaciones de electrones y tener control sobre su comportamiento en dimensiones confinadas. También se avizora el mejoramiento de la



medición de las magnitudes físicas que son más débiles, lo que permitirá vislumbrar otras aplicaciones. Sigue siendo un reto encontrar materiales, mecanismos y condiciones para que algunos de los efectos que ya se conocen ocurran a temperatura ambiente, así como entender y, si es posible, descubrir fenómenos interfaciales en materiales orgánicos. La ciencia siempre estará tras la búsqueda de nuevas tecnologías con impacto en las industrias electrónica, de computación, de energía, de equipos para el tratamiento y diagnóstico médico y, en general, de otras tecnologías disruptivas.

En cuanto a las multicapas ferromagnéticas, se continúa avanzando en materiales con magnetorresistencia gigante a temperatura ambiente y fuerte anisotropía magnética en el plano, o perpendicular al plano, en campos magnéticos débiles. Así, estas estructuras y dispositivos basados en multicapas ferromagnéticas continúan siendo de interés para la próxima generación de desarrolladores de tecnologías espintrónicas e, incluso, de ultrasensores y dispositivos biomagnéticos rápidos y ultrasensibles para la detección de cáncer y de muchas enfermedades causadas por bacterias dañinas.

En la familia de las manganitas, las propiedades electrónicas y magnéticas modificadas en las interfaces han dado lugar tanto teórica como experimentalmente a nuevas propiedades de transporte; sin embargo, aún quedan pendientes de una mejor comprensión el mecanismo de acoplamiento entre la carga y espín y su comportamiento en las diferentes fases magnéticas.

Con respecto a las interfaces ferroeléctricas, ha habido un progreso en el control del estado correlacionado de la materia, lo cual ha permitido comprender mejor a nivel fundamental el papel de las interacciones de los electrones en la determinación de las propiedades electrónicas de los materiales. Sigue siendo un reto el lograr nuevas funcionalidades útiles en dispositivos electrónicos capaces de realizar funciones complejas, como interruptores lógicos de baja potencia, operaciones lógicas, memorias lógicas a escala nanométrica y elementos de memorias con comportamiento similar a las neuronas (*neuron-like*).

En cuanto a dispositivos ferroeléctricos, también continúa siendo un reto el transistor de efecto de campo ferroeléctrico, propuesto en una patente por primera vez en la década de 1950, el cual aún debe ajustarse para evitar el filtrado de la polarización de la superficie ferroeléctrica y así estabilizar la ferroelectricidad y la orientación de la polarización ferroeléctrica, como lo discuten en detalle **Vaz et al.** (2021).

Un campo en el que ha habido grandes avances es el de las heteroestructuras basadas en materiales bidimensionales (2D), como el grafeno, los dicalcogenuros y los tricalcogenuros de metales de transición interconectados con ferroeléctricos (**Chu et al.**, 2021). Estas heteroestructuras exhiben una amplia gama de propiedades físicas y químicas, como el pseudoespín en el caso del grafeno (**Meunier et al.**, 2016), así como propiedades magnéticas, ferroeléctricas y ópticas (**Zhao et al.**, 2015; **Li et al.**, 2020; **Samal et al.**, 2020), entre otras.

El diseño de dispositivos multifuncionales con memoria selectiva o autoejecutable está orientado a operaciones más complejas (con las que se busca no competir con la operación de lógica binaria), que permitan simular redes neuronales para la inteligencia artificial o controlar el entrelazamiento cuántico para la computación cuántica. Por ejemplo, se investiga cómo lograr interconectar millones de neuronas y sinapsis artificiales con dispositivos memristores, esto es, óxidos de metales de transición que muestran histéresis en la resistividad (**Coll et al.**, 2019)

En los países en vía de desarrollo, como los latinoamericanos, la investigación en el campo de las multicapas, las superredes y las interfaces para el desarrollo de heteroestructuras, incluidas las bidimensionales, basadas en óxidos complejos, inclusive el grafeno, así como el diseño de dispositivos, tiene un gran potencial en varios laboratorios de investigación que no cabe mencionar aquí. Sin embargo, el desarrollo de propiedades físicas, químicas y estructurales de alta resolución requiere de la colaboración de laboratorios avanzados.

## Agradecimientos

Esta revisión recoge los resultados de las investigaciones llevadas a cabo por profesores y estudiantes del Grupo de Investigación de Películas Delgadas de la Universidad del Valle

a lo largo de más de tres décadas. Va para ellas y ellos nuestro agradecimiento. Dichas investigaciones se realizaron en el marco de proyectos financiados por la Universidad del Valle y Colciencias, hoy Ministerio de Ciencia y Tecnología. Agradecemos también a los y las colegas de otros laboratorios avanzados en Colombia y en el exterior, que nos ayudaron a obtener resultados relevantes, algunos de ellos publicados en revistas especializadas y mencionados en esta revisión.

## Contribución de los autores

Todos los autores participaron en la concepción del manuscrito y en su elaboración, diseño y escritura.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflictos de intereses.

## Referencias

- Allara, D.L. (2005). A perspective on surfaces and interfaces. *Nature*, 437, 638-639
- Asher, E., Rieder, H., Schmid, H., Stossel, H. (1966). Some properties of ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I. *Journal of Applied Physics*, 37, 1404
- Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., van Dau, F.N., Petroff, F., Ettiène, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61, 2742.
- Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39, 4828.
- Blachowicz, T., Ehrman, A. (2021). Exchange bias in Thin Films—An Update. *Coatings*, 11, 122.
- Bowden, F. P., Tabor, D. (1951). *The Friction and Lubrication of Solids* (1era ed.). New York: Oxford University Press.
- Bruno, P., Chappert, C. (1992). Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling. *Physical Review B*, 46, 261.
- Buscaglia, V., Buscaglia, M.T., Canu, G. (2020). BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics: fundamentals, properties and applications. En B. W. Wessels, *Encyclopedia of Materials: Technical ceramics and glasses* (pág. 1). Elsevier.
- Caicedo, J.M., Zapata, J.A., Gómez, M.E., Prieto, P. (2008). Magnetoelectric coefficient in BiFeO<sub>3</sub> compounds. *Journal of Applied Physics*, 103, 07E306.
- Campillo, G., Gómez, M.E., Berger, A., Hoffmann, A., Escudero, R., Prieto, P. (2006). Influence of ferromagnetic thickness on structural and magnetic properties of exchange-biased manganite superlattices. *Journal of Applied Physics*, 99, 08C106.
- Campillo, G., Hoffmann, A., Gómez, M.E., Prieto, P. (2005). Exchange bias and magnetic structure in modulation-doped manganite superlattices. *Journal of Applied Physics*, 97, 10K104.
- Carcia, P.F., Meinhaldt, A.D., Sunna, A. (1985). Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures. *Applied Physics Letters*, 47, 178.
- Cardona, A., Arango, I.C., Gómez, M.F., Domínguez, C., Trastoy, J., Urban, C., Sulekar, S., Nino, J. C., Schuller, I.K., Gómez, M.E., Ramírez, J.G. (2019). Resistive switching in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Films: Ferroelectricity vs vacancy migration. *Solid State Communications*, 288, 38.
- Carranza-Celis, D., Cardona, A., Narváez, J., Moscoso, O., Muraca, D., Knobel, M., Ornelas-Soto, N., Reiber, A., Ramírez, J.G. (2019). Control of multiferroic properties in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Scientific Reports*, 9, 3182.
- Chen, A., Su, Q., Han, H., Enriquez, E., Jia, Q. (2019). Metal Oxide Nanocomposites: A Perspective from Strain, Defect, and Interface. *Advanced Materials*, 31, 1803241.
- Chu, J., Wang, Y., Wang, X., Hu, K., Rao, G., Gong, C., Wu, C., Hong, H., Liu, K., Gao, C., Xiong, J. (2021). 2D Polarized Materials: Ferromagnetic, Ferrovalley, Ferroelectric Materials, and Related Heterostructures. *Advanced Materials*, 33, 2004469.
- Coll, M., Fontcuberta, J., Althammer, M., Bibes, M., Boschker, H., Calleja, A., Cheng, G., Cuoco, M., Dittmann, R., Dkhil, B., El Baggari, I., Fanciulli, M., Fina, I., Fortunato, E., Frontera, C., Fujita, S., Garcia, V., Goennenwein, S.T.B., Granqvist, C.G., Grollier, J. (2019). Toward oxide electronics: A road map. *Applied Surface Science*, 482, 1.

- Cyrille, M.C., Kim, S., Gómez, M. E., Santamaria, J., Krishnan, K. M., Schuller, I. K.** (2000). Enhancement of perpendicular and parallel giant magnetoresistance with the number of bilayers in Fe/Cr superlattices. *Physical Review B*, 62, 3361.
- Khomskii, D.** (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2, 20.
- Dagotto, E.** (2005). Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems. *Science*, 309, 257.
- Dagotto, E., Hotta, T., Moreo, A.** (2001). Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, 344, 1.
- De la Venta, J., Wang, S., Ramírez, J. G., Erekhinsky, M., Valmianaski, I., Schuller, I. K.** (2014). Coupling of magnetism and structural phase transitions by interfacial strain. *Journal of Materials Research*, 29, 2353.
- Del Valle, J., Ramírez, J.G., Rosenberg, M., Schuller, I.K.** (2018). Challenges in materials and devices for Resistive-Switching-based Neuromorphic Computing. *Journal of Applied Physics, Special Topic: New Physics and Materials for Neuromorphic*, 124, 211101.
- Domínguez, C., Ordóñez, J.E., Gómez, M.E.** (2012). Interfacial coupling in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> and ferromagnetic La<sub>2</sub>/3Sr<sub>1</sub>/3MnO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 935, 012029.
- Duke, C.B.** (1969). *Tunneling in Solids*. New York: Academic Press.
- Duke, C.B.** (1996). Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds. *Chemical Review*, 96, 1237-1259.
- Duke, C.B.** (2003). The birth and evolution of surface science: Child of the union of science and technology. *Proceedings of National Academy of Science*, 100, 3858.
- Dzyaloshinskii, I. E.** (1959). On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 10, 628.
- Egerton, R.F.** (2009). Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports on Progress in Physics*, 72, 016502.
- Esaki, L., Laibowitz, R., Stiles, P.J.** (1971). Polar Switch. *IBM. Technical Disclosure Bulletin*, 13, 2161.
- Feenstra, R.M.** (1994). Scanning tunneling spectroscopy. *Surface Science*, 299/300, 965-979.
- Fullerton, E.E. & Schuller, I.K.** (2007). The 2007 Nobel Prize in physics: Magnetism and transport at the nanoscale. *American Chemical Society Nano*, 1, 384.
- Fullerton, E.E., Schuller, I.K., Vanderstraeten, H., Bruynseraede, Y.** (1992). Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction. *Physical Review B*, 45, 9292.
- Gallego, J.M., Lederman, D., Moran, T.J., Schuller, I.K.** (1994). Large magnetoresistance with low saturation fields in magnetic/magnetic superlattices. *Applied Physics Letters*, 64, 2590.
- García, V., Bibes, M.** (2014). Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing. *Nature Communications*, 5, 4289.
- García, V., Fusil, S., Bouzehouane, K., Enouz-Vedrenne, S., Mathur, N. D., Barthelémy, A., Bibes, M.** (2009). Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states. *Nature*, 460, 81.
- Gibbs, A.S., Knight, K.S., Lightfoot, P.** (2011). High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 83, 094111.
- Goldschmidt, V.** (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, 14, 477.
- Gómez, M.E., Campillo, G., Ramírez, J.G., Hoffmann, A., Guimpel, J.** (2007). Detailed magnetic and structural properties of exchange-biased La<sub>1-x</sub>CaxMnO<sub>3</sub>. *Physica status solidi (c)*, 4, 4181.
- Guo, H., Saghayezhian, M., Wang, Z., Zhu, Y., Zhang, J., Plummer, W.** (2020). Visualizing quantum phenomena at complex oxide interfaces: an atomic view from scanning transmission electron microscopy. *Frontiers of Physics*, 15, 13401.
- Hoffmann, A., May, S.J., Te Velthuis, S.G., Park, S., Fitzsimmons, M.R., Campillo, G., Gómez, M.E.** (2009). Magnetic depth profile of a modulation-doped La<sub>1-x</sub>CaxMnO<sub>3</sub> exchange-biased system. *Physical Review B*, 80, 052403.
- Ikeda, S., Hayakawa, J., Lee, Y.M., Sasaki, R., Meguro, T., Matsukura, F., Ohno, H.** (2005). Dependence of tunnel magnetoresistance in MgO based magnetic tunnel junctions on Ar pressure during MgO sputtering. *Japanische Journal of Applied Physics*, 44, 1442.
- Inoue, I.H. & Rozenberg, M. J.** (2008). Taming the Mott Transition for a Novel Mott Transistor. *Advanced Functional Materials*, 18, 2289.
- Jonker, G.H., van Santen, J.H.** (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16, 337.
- Kasuya, T.** (1956). A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model. *Progress of Theoretical Physics*, 16, 45.

- Kroemer, H.** (2001). Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks. *Reviews of Modern Physics*, 73, 783.
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M.** (1959). *Electrodynamics of continuous media*. Moscú: Fizmatgiz.
- Lebeuglea, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M.** (2007). Very large spontaneous electric polarization in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. *Applied Physics Letters*, 91, 022907.
- Li, Y., Chen, C., Li, W., Mao, X., Liu, H., Xiang, J., Nie, A., Liu, Z., Zhu, W., Zeng, H.** (2020). Orthogonal Electric Control of the Out-Of-Plane Field-Effect in 2D Ferroelectric  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Advanced Electronic Materials*, 6, 2000061.
- Maksymov, I.S.** (2016). Magneto-plasmonic nanoantennas: Basics and applications (Review). *Reviews in Physics*, 51, 36.
- Marín, L., Ramírez, J.G., Gómez, M.E.** (2010). On the magnetic properties of F/AF Ca-doped lanthanum manganite bilayers: Approach to interface effects. *Journal of Physics: Conference Series*, 200, 07206.
- Meiklejohn, W.H., Bean, C.P.** (1956). New Magnetic Anisotropy. *Physical Review*, 102, 1413.
- Meunier, V., Souza-Filho, A.G., Barros, E.B., Dresselhaus, M.S.** (2016). Physical properties of low-dimensional sp<sup>2</sup>-based carbon nanostructures. *Review of Modern Physics*, 88, 025005.
- Moodera, S., Kinder, L.R., Wong, T.M., Meservey, R.** (1995). Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. *Physical Review Letters*, 74, 3273.
- Moreo, A., Yunoki, S., Dagotto, E.** (1999). Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials. *Science*, 283, 2034.
- Moutis, N., Christides, C., Panagiotopoulos, I., Niarchos, D.** (2001). Exchange-coupling properties of La<sub>1-x</sub>CaxMnO<sub>3</sub> ferromagnetic/antiferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 64, 094429.
- Nogues, J., Schuller, I.K.** (1999). Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192, 203.
- Ordóñez, J.E., Gómez, M.E., Lopera, W.** (2019). Effect of induced strain by substrate orientation on magnetic properties in BaTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> bilayers. *Materials Today: Proceedings*, 14, 62.
- Ordóñez, J.E., Marín, L., Rodríguez, L.A., Algarabel, P.A., Pardo, J.A., Guzmán, R., Morellon, L., Magen, C., Snoeck, E., Gómez, M.E., Ibarra, M.R.** (2020). Observation of unexpected uniaxial magnetic anisotropy in La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> films by a BaTiO<sub>3</sub> overlayer in an artificial multiferroic bilayer. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11, 651.
- Ordóñez, J.E., Narváez, J., Gómez, M.E., Lopera, W.** (2012). Angular dependence of the magnetoelectric coefficient on multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin film. *Revista Mexicana de Física*, 58, 97.
- Pennycook, S.J.** (2012). Seeing the atoms more clearly: STEM imaging from the Crewe era to today. *Ultramicroscopy*, 123, 28.
- Prieto, P., Gómez, M. E., Campillo, G., Berger, A., Baca, E., Escudero, R., Morales, F., Guimpel, J., Haberkorn, N.** (2004). Exchange-coupling effect and magnetotransport properties in epitaxial La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> superlattices. *Physica status solidi (a)*, 201, 2343.
- Prieto, P., Marín, L., Díez, S.M., Ramírez, J.G., Gómez, M.E.** (2012). Influence of Layer Thickness Ratio on Magnetic Properties in F-La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/AF-La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> Bilayers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25, 2193.
- Quate, C.F.** (1994). The AFM as a tool for surface imaging. *Surface Science*, 299/300, 980-995.
- Radu, F., Zabel, H.** (2007). Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterostructures. En *Magnetic Heterostructures* (Vol. 227, págs. 97-184). Springer Tracts in Modern Physics Book Series.
- Ramesh, R.** (2014). Electric field control of ferromagnetism using multi-ferroics: the bismuth ferrite story. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 372, 20120437.
- Ramírez, J.G., Cortés, A., Lopera, W., Gómez, M.E., Prieto, P.** (2006). Scaling Laws in PZT Thin Films Grown on Si (001) and Nb-Doped SrTiO<sub>3</sub>(001) Substrates. *Brazilian Journal of Physics*, 36, 1066.
- Ramírez, J.G., Pérez, F., Gómez, M.E., Prieto, P.** (2004). Statistical study of AFM images on manganite thin films. *Physica Status Solidi C*, 1, S13.
- Rizal, C., Moa, B., Niraula, B.** (2016). Ferromagnetic Multilayers: Magnetoresistance, Magnetic Anisotropy, and Beyond. *Magnetochemistry*, 2, 22.

- Ruderman, M.A., Kittel, C.** (1954). Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review* 96, 99.
- Samal, R., Sanyal, G., Chakraborty, B., Rout, C.S.** (2021). Two-dimensional transition metal phosphorous trichalcogenides (MPX<sub>3</sub>): a review on emerging trends, current state and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 2560.
- Santamaría, J., Gómez, M.E., Cyrille, M.C., Leighton, C., Krishnan, K.M., Schuller, I. K.** (2001). Interfacially dominated giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices. *Physical Review B*, 65, 012412.
- Schmid, H.** (1973). On a magnetoelectric classification of materials. *International Journal of Magnetism and Electromagnetism*, 4, 337.
- Schmid, H.** (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162, 317.
- Schuller, I.K.** (1980). New Class of Layered Materials. *Physical Review Letters* 44, 1597.
- Schuller, I.K.** (1994). Recent issues in metallic superlattices. *Solid State Communications*, 92, 141.
- Schuller, I.K., Kim, S., Leighton, C.** (1999). Magnetic superlattices and multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 571.
- Shebanov, L.A.** (1981). X-ray temperature study of crystallographic characteristics of Barium Titanate. *Physica Status Solidi (a)*, 65, 321.
- Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R., Williams, R.S.** (2008). The missing memristor found. *Nature*, 453, 80.
- Tamerler, C.** (2015). Surfaces and Their Interfaces Meet Biology at the Bio-interface. *The Member Journal of The Minerals, Metals & Materials Society JOM* 67, 2480
- Thomson, W.** (1857). On the electrodynamic qualities of metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of Nickel and Iron. *Proceedings of the Royal Society of London*, 8, 546.
- Tokura, Y.** (2006). Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Reports on Progress in Physics*, 69, 797.
- Tokura, Y., Tomioka, Y.** (1999). Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 1.
- Tsybalyk, E.Y., Gruverman, A., García, V., Bibes, M., Barthelemy, A.** (2012). Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions. *Materials Research Society Bulletin*, 37, 138.
- Varela, M., Lupini, A.R., van Bentem, K., Borisevich, A.Y., Chisholm, M.F., Shibata, N., Abe, E., Pennycook, S.J.** (2005). Materials characterization in the aberration-corrected scanning transmission electron microscope. *Annual Review of Materials Research*, 35, 539.
- Vaz, C.A.** (2012). Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 333201.
- Vaz, C.A., Shin, Y. J., Bibes, M., Rabe, K. M., Walker, F.J., Ahn, C.H.** (2021). Epitaxial ferroelectric interfacial devices. *Applied Physical Review*, 8, 041308.
- Vaz, C.A., Walker, F.J., Ahn, C.H., Ismail-Beigi, S.** (2015). Intrinsic interfacial phenomena in manganite heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 123001.
- Wang, J., Neaton, J.B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S.B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D.G., Waghmare, U.V., Spalding, N.A., Rabe, K. M., Wuttig, M., Ramesh, R.** (2003). Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, 299, 1719.
- Xia, D., Li, Q., Zhang, S., Dong, M.** (2021). Editorial: Material Surfaces and Interfaces at the Nanoscale: From Theory to Application. *Frontiers in Chemistry*, 9, 656661.
- Young, R., Ward, J., Scire, F.** (1971). Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region. *Physical Review Letters*, 27, 922-924.
- Zapata, J., Narváez, J., Lopera, W., Mendoza, G.A., Prieto, P.** (2008). Electric and Magnetic Properties of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> and YMnO<sub>3</sub> Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetism*, 44, 2895.
- Zener, C.** (1951). Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, 82, 403.
- Zhao, W., Ribeiro, R. M., Eda, G.** (2015). Electronic Structure and Optical Signatures of Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Accounts on Chemical Research*, 48, 91.
- Zheng, H., Straub, F., Zhan, Q., Yang, P.L., Hsieh, W.K., Zavaliche, F., Chu, Y.H., Dahmen, U., Ramesh, R.** (2006). Self-Assembled Growth of BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures. *Advanced Materials*, 18, 2747.



Artículo original

## Área climática adecuada para tres especies de *Phlegmariurus* (Lycopodiaceae) en Cuba: distribución potencial y áreas prioritarias para la conservación

### Suitable climatic area for three species of *Phlegmariurus* (Lycopodiaceae) in Cuba: potential distribution and priority areas for conservation

✉ Ramón Salazar-Quevedo\*, ✉ Asiel Cabrera-Guerrero, ✉ Rogelio Roberto Muñoz-Li, ✉ Abdiel Jover-Capote

Departamento de Biología y Geografía, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

#### Resumen

El cambio climático constituye una amenaza para la biodiversidad. La distribución geográfica y la dimensión de sus efectos sobre los individuos y ecosistemas son inciertas, siendo los montañosos los más sensibles al clima. En la presente investigación se determinó el área climática potencial adecuada para *Phlegmariurus acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus*, especies que habitan en bosques subtropicales húmedos y muy húmedos y ostentan alguna categoría de amenaza debido a la fragmentación del hábitat y la disminución continua de sus poblaciones. Se elaboraron modelos de nicho climático con el programa MaxEnt empleando datos de ocurrencia y variables bioclimáticas. Los modelos resultantes fueron proyectados geográficamente de acuerdo con las condiciones climáticas actuales. Las proyecciones evidenciaron que las condiciones climáticas adecuadas para las especies se distribuyen en las montañas de Cuba oriental. El nicho climático potencial tuvo una probabilidad de presencia alta, así: de 250,66 km<sup>2</sup> para *P. acerosus*, 393,42 km<sup>2</sup> para *P. taxifolius*, y 232,40 km<sup>2</sup> para *P. reflexus*. Las áreas protegidas consideradas prioritarias para la conservación son nueve para *P. acerosus* y *P. reflexus*, y cinco para *P. taxifolius*. Las proyecciones realizadas se determinaron a partir de la elevación y la temperatura estacional. A su vez, las áreas prioritarias para la conservación de las especies correspondieron a las áreas protegidas en los macizos montañosos de Nipe-Sagua-Baracoa y la Sierra Maestra, siendo este último el de mayor importancia para los taxones.

**Palabras claves:** Pteridofitas; Clima; Modelación de nicho climático; Distribución; Especies amenazadas.

#### Abstract

Climate change constitutes a threat to biodiversity. The geographical distribution and dimension of the effects of climate change on individuals and ecosystems are uncertain, being the mountainous ecosystems more sensitive to climate. In this study, we determined the suitable potential climatic area for *Phlegmariurus acerosus*, *P. taxifolius*, and *P. reflexus*, which inhabit humid and very humid subtropical forests and have some category of threat due to habitat fragmentation and the continuous decrease in populations. We developed climate niche models in the MaxEnt software using occurrence data and bioclimatic variables. We projected the resulting models geographically according to current climatic conditions. The projections showed that the climatic conditions suitable for the species are distributed in the mountains of eastern Cuba. The potential climatic niche has a high probability of presence: 250.66 km<sup>2</sup> for *P. acerosus*, 393.42 km<sup>2</sup> for *P. taxifolius*, and 232.40 km<sup>2</sup> for *P. reflexus*. The protected areas considered a priority for conservation are nine for *P. acerosus* and *P. reflexus*, and five for *P. taxifolius*. Our projections were determined by elevation and seasonal temperature. The priority areas for conservation of the species corresponded to the protected areas present in the Nipe-Sagua-Baracoa and Sierra Maestra Mountain ranges, the latter being the most important for the taxa.

**Keywords:** Pteridophytes; Climate; Climate niche modeling; Distribution; Threatened species.

**Citación:** Salazar-Quevedo R, *et al.* Área climática adecuada para tres especies de *Phlegmariurus* (Lycopodiaceae) en Cuba: distribución potencial y áreas prioritarias para la conservación. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):122-134, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyfyn.1719>

**Editor:** Carolina Romero Hernández

**\*Correspondencia:**

Ramón Salazar Quevedo;  
ramon.salazar@uo.edu.cu

**Recibido:** 28 de junio de 2022

**Aceptado:** 3 de enero de 2023

**Publicado en línea:** 8 de febrero de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

## Introducción

La modificación en los patrones de precipitación y el aumento de la temperatura pueden afectar la distribución, el tamaño, la estructura y la abundancia de las poblaciones de las especies (Schaefer *et al.*, 2008). Aunque el aumento promedio de la temperatura del planeta se limitara a 2 °C, se estima que en el futuro muchos sitios de prioridad perderán una proporción significativa de sus especies, ya que el clima se volverá inadecuado para ellas (WWF, 2018) y muchas no serán capaces de adaptarse a cambios climáticos pronunciados en periodos cortos (Araújo & New, 2007).

Existen evidencias de que el cambio climático antropogénico afecta la fisiología, la fenología y la distribución de muchas especies y se espera que en un futuro próximo este fenómeno se intensifique (Morueta-Holme *et al.*, 2010). La respuesta biótica al cambio climático se ha estudiado en varios niveles de organización, desde la fenología de los organismos hasta los rangos de las poblaciones y los ensamblajes de las comunidades, y considerando el cambio climático como factor importante en la extinción de especies (Wilson *et al.*, 2007).

Los cambios en los rangos de distribución se deben a cambios en las condiciones climáticas adecuadas que generan la expansión o la reducción del área de distribución de las especies (García *et al.*, 2014). Aunque son varios los factores que determinan la presencia de una especie en una determinada región, el nicho ecológico de las plantas adultas se ha interpretado ampliamente en términos de clima, un factor importante que condiciona las respuestas fisiológicas y la ecología de las especies a escalas espaciotemporales amplias y resoluciones gruesas (Peterson *et al.*, 2011).

Se han utilizados varios algoritmos para modelar la distribución potencial de especies, entre ellos el DOMAIN, el BIOCLIM, el GARP y el MaxEnt, este último con un método de mayor rendimiento y confiabilidad que el de otros (Elith *et al.*, 2006). La modelación de idoneidad de hábitat constituye una buena alternativa, ya que los parámetros climáticos, geológicos y de vegetación se extrapolan con la ocurrencia conocida de las especies para así determinar el hábitat donde una especie no ha sido registrada, pero es probable que ocurra. Además, es útil para estimar cómo responde la distribución de poblaciones naturales ante el cambio de las variables bioclimáticas en un periodo de tiempo determinado (Martínez-Quintero *et al.*, 2017).

Ante un aumento de la temperatura, los ecosistemas se desplazan integralmente y se verifica la reestructuración y relocalización de las especies capaces de adaptarse. El bosque siempreverde mesófilo estaría entre las formaciones vegetales con poca variación ante el cambio climático. Se espera que el bosque pluvial montano amplíe su área de distribución a medida que las formaciones colindantes desaparezcan. El bosque nublado es muy vulnerable al cambio de temperatura y un desplazamiento vertical de 200 m podría reducir su extensión y dar lugar a extinciones locales (Cejás *et al.*, 2007). Estas formaciones vegetales son el hábitat fundamental de las especies de pteridofitas en Cuba.

Lycopodiaceae P. Beauv. ex Mirb. (en Lam. y Mirb) está compuesta por tres subfamilias, de las cuales Huperzioideae Wagner y Beitel ex B. Øllg. tienen tres géneros, siendo *Phlegmariurus* (Herter) Holub uno de los más representados en regiones tropicales (Øllgaard, 2012). En Cuba se han registrado diez especies del género, y el 90 % ostenta alguna categoría de amenaza (Sánchez, 2021). Algunos taxones no se han recolectado en años, por ejemplo, *P. taxifolius* ( $\equiv$  *Huperzia cubana*, Herter) se conoce solamente de la recolección tipo en Loma del Gato, Sierra del Cobre, Santiago de Cuba (Caluff *et al.*, 2008). *P. acerosus* (Sw.) B. Øllg., *P. taxifolius* (Sw.) Å. Löve y D. Löve, de hábito epífita, y *P. reflexus* (Lam.) B. Øllg., de hábito terrestre, están catalogados en las categorías de “Peligro Crítico”, “Amenazado” y “Vulnerable”, respectivamente, por poseer un área de ocupación fragmentada y una disminución continua de sus poblaciones (Sánchez, 2021).

En el presente estudio se caracterizó por primera vez la distribución potencial del nicho climático para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* en condiciones de insularidad. Además, se ofrece información para la determinación de áreas prioritarias de implementación de estrategias de conservación.

## Materiales y métodos

### Registros de ocurrencia

Para la obtención de los datos de ocurrencia y distribución de *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* se consultó la base en línea de la Global Biodiversity Information Facility (GBIF, 2022) y se revisaron las colecciones del Herbario del Jardín Botánico Nacional, La Habana, Cuba (HAJB-Pteridophyta) (Morejón *et al.*, 2020); del Herbario de la Academia de Ciencias, La Habana, Cuba (HAC-Pteridophyta) (Cezón, 2018); del Natural History Museum (London) Collection Specimens (Natural History Museum, 2022); del The New York Botanical Garden Herbarium (NY) (Ramírez *et al.*, 2021); del NMNH Extant Specimen Records (USNM, US) (Orrell, 2021); del Field Museum of Natural History (Botany) Pteridophyte Collection (Grant & von Konrat, 2020); de Tropicos Specimen Data (Solomon & Stimmel, 2021); del Marie-Victorin Herbarium (MT) - Plantes vasculaires (Brouillet & Sinou, 2021); del Auckland Museum Botany Collection (Cameron & Auckland Museum, 2022), y del Herbarium Berolinense, Berlin (B) (Botanic Garden & Botanical Museum Berlin, 2017).

### Variables ambientales

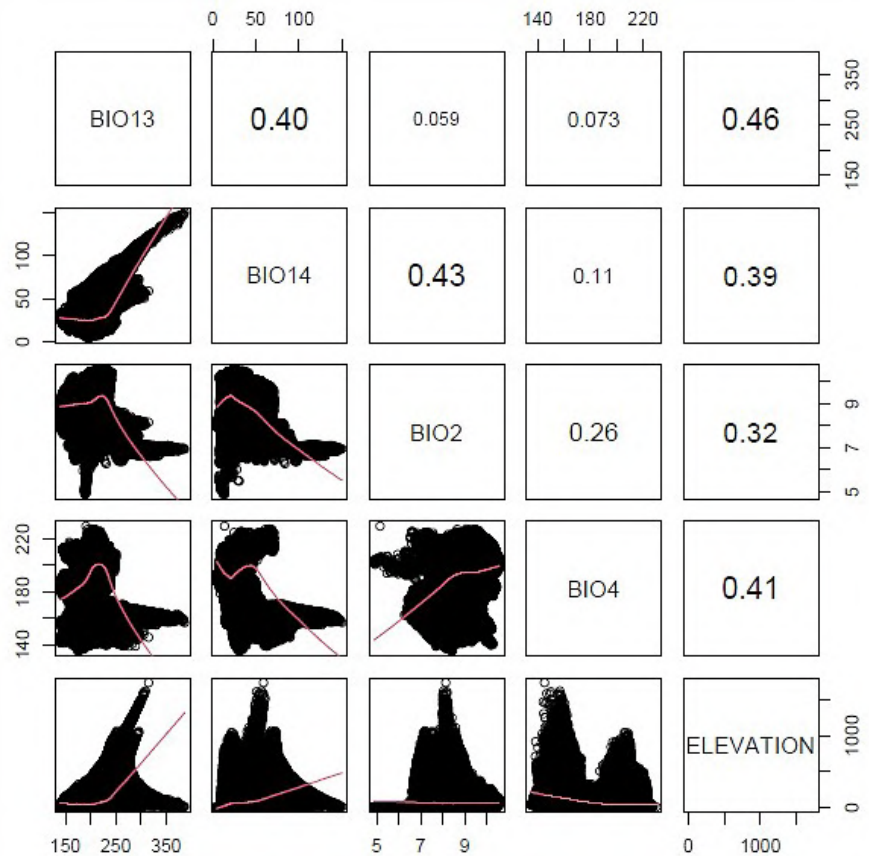
Se tomaron 19 variables bioclimáticas estándar y la elevación (Tabla 1), con una resolución espacial de 30 segundos (~1 km<sup>2</sup>), disponibles en [www.worldclim.org](http://www.worldclim.org). Las variables bioclimáticas se derivan de los valores mensuales de temperatura y precipitación para generar variables biológicamente más significativas que se utilizan a menudo en el modelado de distribución de especies y técnicas de modelado ecológico, ya que representan tendencias anuales, estacionalidad y factores ambientales limitantes (Fick & Hijmans, 2017b).

### Modelación del nicho climático

Se redujeron las variables utilizadas para la modelación desechando las que presentaban un elevado grado de correlación de Spearman (Figura 1) mediante el programa R 3.4.4 (R Core Team, 2018) y seleccionando aquellas con un coeficiente de correlación <0,75 (Vásquez-Morales *et al.*, 2014). Las variables menos correlacionadas se analizaron con el *Variance Inflation Factor* (VIF) y se tomaron las que tuvieran valores <5 para reducir la colinealidad entre las variables de predicción (Aroca-Gonzalez *et al.*, 2021).

**Tabla 1.** Variables ambientales seleccionadas y porcentaje de contribución e importancia en el modelo de distribución potencial actual de áreas climáticas adecuadas para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus*

Variable	Especie	Contribución (%)	Importancia (%)
Elevación	<i>P. acerosus</i>	45,7	40,0
	<i>P. reflexus</i>	43,7	32,5
	<i>P. taxifolius</i>	82,3	73,6
Temperatura estacional (BIO4)	<i>P. acerosus</i>	54,3	60,0
	<i>P. reflexus</i>	5,7	65,4
	<i>P. taxifolius</i>	2,9	2,3
Precipitación del mes más seco (BIO14)	<i>P. reflexus</i>	2,7	2,1
		7,3	2,0
Precipitación del mes más húmedo (BIO13)	<i>P. taxifolius</i>	4,1	6,5
Media del rango diario de la temperatura (BIO2)		3,4	15,5



**Figura 1.** Resultado de la correlación de Spearman para las variables Ambientales. Se muestran las variables con coeficiente de correlación <0,75.

Se utilizó el programa MaxEnt 3.4.1 (Phillips, 2005) para la modelación del nicho climático. Este es un algoritmo utilizado para realizar predicciones o inferencias a partir de información incompleta estimando la distribución de especies a través de la búsqueda de la distribución probable de máxima entropía (Phillips *et al.*, 2006). Se eligió este programa porque supera a la mayoría de los algoritmos de modelación de nicho en cuanto a la precisión de la predicción (Elith *et al.*, 2006) y, además, produce modelos con capacidad predictiva aceptable a partir de un número bajo de registros de presencia (Pearson *et al.*, 2007). Los datos de ocurrencia se dividieron en dos conjuntos: prueba (25 % de los datos) y entrenamiento (75 % de los datos) (Phillips *et al.*, 2006). La configuración de los modelos se realizó en función logística, lo que brinda un estimado de entre 0 y 1 de probabilidad de presencia (Phillips, 2005), y se hicieron diez réplicas para los modelos actuales. Se utilizó la modalidad de *bootstrap* en la que se reponen las muestras utilizadas en la prueba aleatoria. Las predicciones continuas de los modelos se transformaron en binarias utilizando el umbral basado en diez percentiles de los datos (Liu *et al.*, 2005). Se evitó que MaxEnt extrapolara o aplicara la opción de sujeción para evitar una sobreestimación (Vásquez-Morales *et al.*, 2014).

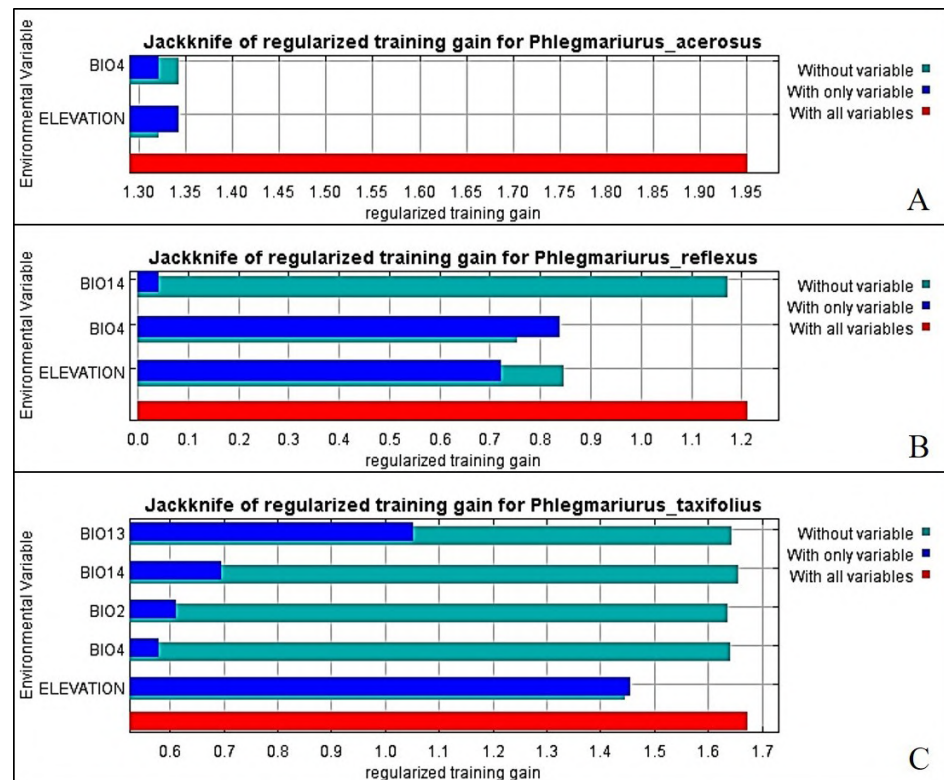
Para evaluar la capacidad predictiva de los modelos generados se utilizó el área bajo la curva (*area under curve*, AUC) (Phillips *et al.*, 2006) de la característica operativa del receptor (*receiver operating characteristic*, ROC) (Hanley & McNeil, 1982), que se usa para la comprobación de modelos predictivos y las comparaciones entre diferentes metodologías (Phillips *et al.*, 2006). Se considera que un AUC de 0,5 indica que la capacidad predictiva del modelo no es mejor que una predicción realizada al azar; entre

0,7 y 0,9 corresponde a una predicción buena, y mayor de 0,9, a una predicción muy buena (Peterson *et al.*, 2011). Para evaluar los modelos se empleó la siguiente clasificación:  $AUC < 0,8$ : pobre;  $0,8 < AUC < 0,9$ : medio;  $0,9 < AUC < 0,95$ : bueno;  $0,95 < AUC < 1$ : muy bueno (Thuiller *et al.*, 2005). La contribución relativa de cada variable para predecir la distribución potencial de las condiciones climáticas adecuadas se evaluó mediante una prueba de *Jackknife* (Figura 2), la cual permite conocer las variables que predicen de manera efectiva la distribución de los datos de ocurrencia (Phillips *et al.*, 2006).

Los datos obtenidos se representaron cartográficamente utilizando el programa QGIS 3.24.0 (QGIS Development Team, 2017) para determinar los rangos de distribución de las variables climáticas. Los valores promedios de las réplicas de las salidas logísticas se reclasificaron en mapas binarios de presencia – ausencia (áreas idóneas=1, no idóneas=0). Se empleó el renderizador unibanda pseudocolor, los valores de presencia se tomaron continuos, y la probabilidad se clasificó de acuerdo a las siguientes categorías:  $\leq 0,44$  (nula),  $\leq 0,5$  (baja),  $\leq 0,8$  (media) y  $\leq 1$  (alta) (Aroca-Gonzalez *et al.*, 2021). Los mapas de las áreas protegidas de Cuba fueron descargados de [www.protectedplanet.net](http://www.protectedplanet.net) (UNEP-WCMC & IUCN, 2022).

### Análisis de los datos

Empleando la calculadora ráster y el algoritmo “Informe de valores únicos de capa ráster” en el QGIS, se calculó el número total y el área de cada valor único de cada capa ráster y se calculó el área climática adecuada modelada para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* considerando que el área de un pixel es 0,83 km<sup>2</sup>. La representatividad de las condiciones climáticas idóneas para las especies se obtuvo solapando los mapas de cada modelo de predicción con el mapa de la división político-administrativa (ANPP, 2010) y el mapa de áreas protegidas del SNAP.



**Figura 2.** Los resultados de la prueba *Jackknife* de importancia variable para *P. acerosus* (A), *P. reflexus* (B) y *P. taxifolius* (C). Los valores que se muestran son promedios sobre ejecuciones replicadas.



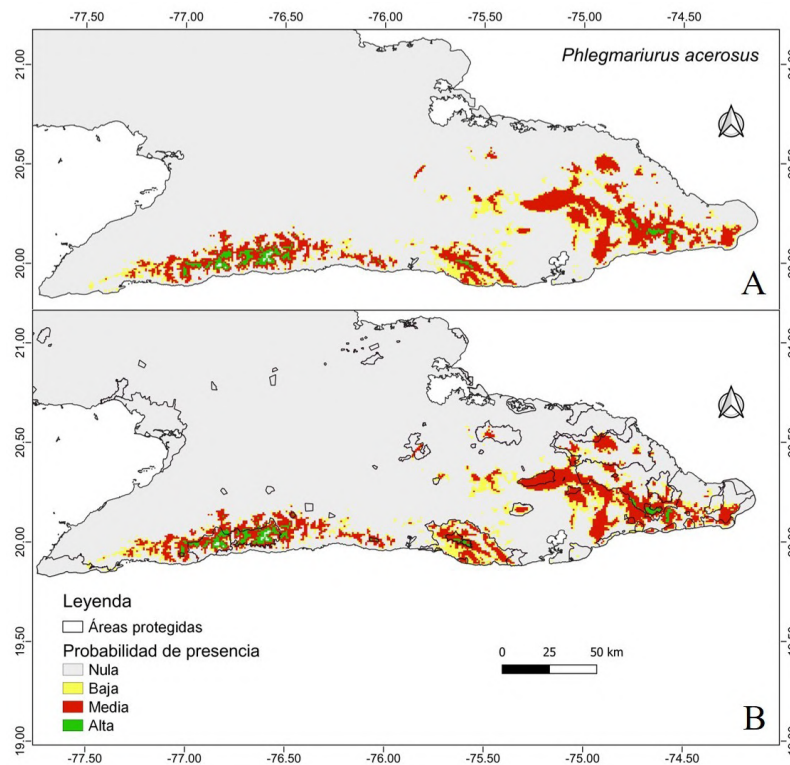
## Resultados

### *Precisión y aporte de las variables a los modelos*

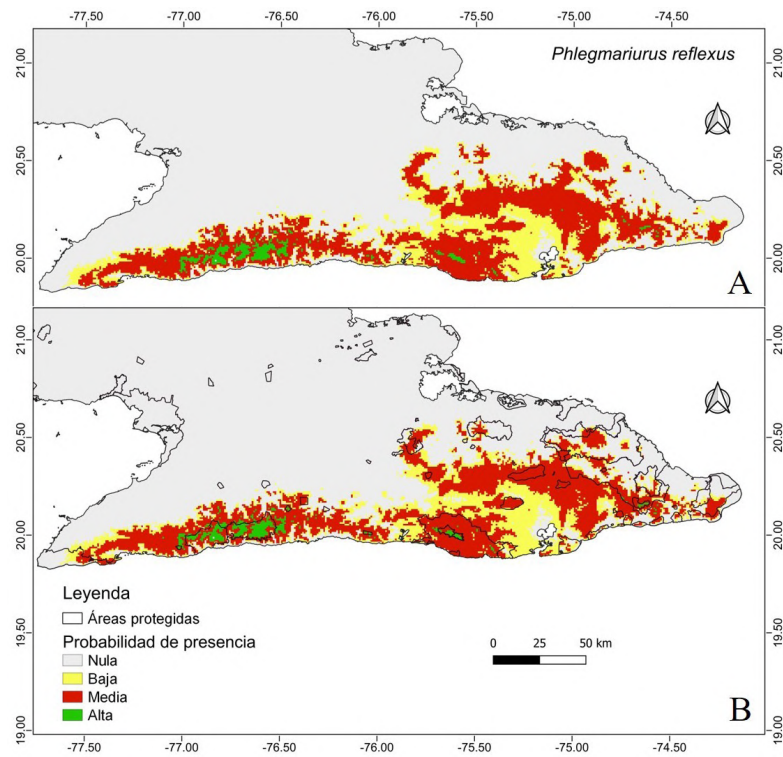
El modelo de distribución potencial actual de nicho climático para *P. acerosus* es “muy bueno”, con un AUC de  $0,960 \pm 0,030$ . Los modelos para *P. taxifolius* y *P. reflexus* son “buenos”, con un AUC de  $0,936 \pm 0,013$  y  $0,935 \pm 0,021$ , respectivamente. Los modelos se elaboraron empleando entre dos y cinco de las 19 variables bioclimáticas, con una correlación de  $<0,75$  y un VIF  $<5$  (**Tabla 1**). Las variables contribuyen en diferentes porcentajes a la explicación de los modelos. Para *P. acerosus*, la temperatura estacional aportó el 54,3 % y la elevación el 45,7 %. En *P. reflexus* la temperatura estacional contribuyó con el 53,7 %, la elevación con el 43,7 % y la precipitación del mes más seco con un 2,7 %, en tanto que para *P. taxifolius* la elevación contribuyó con el 82,3 %, y en menor medida aportaron las variables de la precipitación del mes más seco, la precipitación del mes más húmedo, la media del rango diurno de la temperatura y la temperatura estacional. Los resultados del análisis *Jackknife* evidenciaron que para *P. acerosus* y *P. taxifolius* la variable ambiental con mayor ganancia cuando se usa aisladamente y que más disminuye la ganancia cuando se omite es la elevación, y para *P. reflexus* es la temperatura estacional; estas variables parecen tener la información más útil por sí misma y la mayor cantidad de información ausente en las otras variables.

### *Modelo actual del nicho climático potencial*

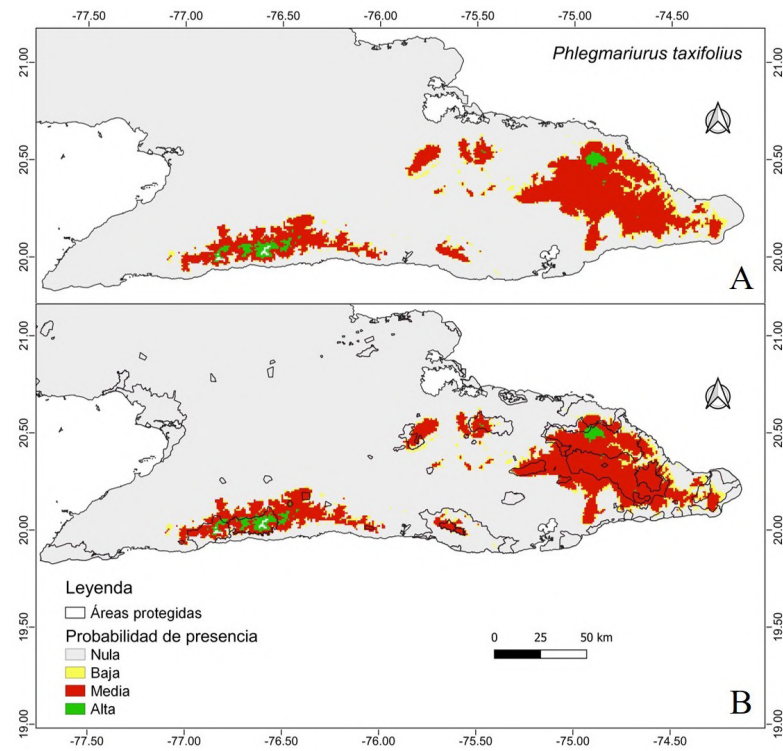
La modelación en MaxEnt reveló que el patrón de distribución se encuentra principalmente en Cuba oriental, en los distritos de los sectores Maesticum (Sierra Maestra) y Moanicum (macizo Nipe-Sagua-Baracoa) (**Figuras 3A, 4A, 5A**) y, en menor medida, *P. taxifolius* en los distritos del sector Trinidadicum (Alturas de Guamhuaya) (**Figura 6A**). La distribución potencial del nicho climático para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus*



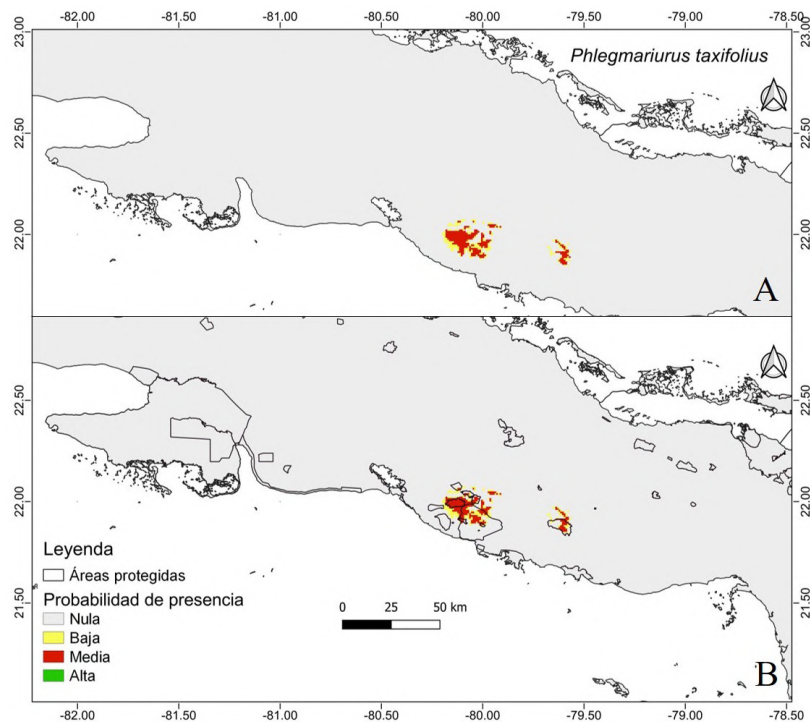
**Figura 3.** Mapa de distribución actual de nicho climático potencial (A) y cobertura brindada por el SNAP (B) para *P. acerosus* en Cuba



**Figura 4.** Mapa de distribución actual de nicho climático potencial (A) y cobertura brindada por el SNAP (B) para *P. reflexus* en Cuba



**Figura 5.** Mapa de distribución actual de nicho climático potencial (A) y cobertura brindada por el SNAP (B) para *P. taxifolius* en Cuba oriental



**Figura 6.** Mapa de distribución actual de nicho climático potencial (A) y cobertura brindada por el SNAP (B) para *P. taxifolius* en Cuba central

no se corresponde con los distritos fitogeográficos en los que han sido reportadas las especies. Para *P. acerosus*, la distribución potencial fue alta en los distritos Purialense, Turquinense y Piedraense, y media en Cristalense, Moaense, Yaterense y Guantanamense. Para *P. taxifolius* fue alta en los distritos Moaense y Turquinense, y media en Trinidadense, Spirituense, Nipense, Cristalense, Yaterense, Baracoense, Purialense y Guantanamense. Para *P. reflexus* fue alta en los distritos Purialense, Turquinense y Piedraense, y media en Nipense, Cristalense, Moaense, Yaterense y Guantanamense.

Según el área climática adecuada modelada para la actualidad, la probabilidad de presencia de *P. acerosus* es alta en 250,66 km<sup>2</sup> y media en 3.129 km<sup>2</sup>; la de *P. taxifolius* es alta en 232,4 km<sup>2</sup> y media en 4.355 km<sup>2</sup>, y la de *P. reflexus* es alta en 393,42 km<sup>2</sup> y media en 6.073,11 km<sup>2</sup>. El nicho climático para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* en la actualidad está mayormente influenciado por la elevación (con alturas máximas de 1.465 m s.n.m., 1.440 m s.n.m. y 1.618 m s.n.m., respectivamente), en tanto que para *P. acerosus* y *P. reflexus* por la temperatura estacional, que en el rango de adecuación ambiental va de 140 a 230.

#### Áreas de nicho climático prioritarias para la conservación

Actualmente en Cuba oriental hay 13 áreas protegidas para *P. acerosus* y *P. reflexus* que presentan condiciones climáticas adecuadas (Figuras 3B y 4B). Las áreas con probabilidad de presencia media se encuentran en el Parque Nacional Mensura-Pilotos, el Parque Nacional Pico Cristal, el Parque Nacional Alejandro de Humboldt y la Reserva Florística Manejada Sierra Canasta. Las áreas climáticas prioritarias para estas dos especies, con probabilidad de presencia alta, se encuentran en la Reserva Ecológica Pico Caracas, el Parque Nacional Turquino, el Parque Nacional Pico Bayamesa, la Reserva Ecológica El Gigante, la Reserva Ecológica Loma del Gato-Monte Líbano, el Paisaje Natural Protegido Gran Piedra, la Reserva Ecológica Pico Mogote, la Reserva de la Biósfera Baconao y el Área Protegida Cuchillas del Toa.

Para *P. taxifolius* hay condiciones climáticas adecuadas en 17 áreas protegidas (**Figuras 5B y 6B**). Las áreas con probabilidad de presencia media se encuentran en la Reserva Ecológica Pico San Juan, la Reserva Ecológica Lomas de Banao, el Paisaje Natural Protegido Hanabanilla, el Paisaje Natural Protegido Topes de Collantes, la Reserva Ecológica Pico Caracas, la Reserva Ecológica Loma del Gato-Monte Líbano, el Paisaje Natural Protegido Gran Piedra, la Reserva Ecológica Pico Mogote, la Reserva de la Biósfera Baconao, el Parque Nacional Mensura-Pilotos, el Parque Nacional Pico Cristal y la Reserva Florística Manejada Sierra Canasta. Las áreas prioritarias para esta especie, con probabilidad de presencia alta se encuentran en el Parque Nacional Turquino, el Parque Nacional Pico Bayamesa, la Reserva Ecológica El Gigante, el Parque Nacional Alejandro de Humboldt y el Área Protegida Cuchillas del Toa. Sin embargo, parte del área climática potencial para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* no se encuentra bajo cobertura de las áreas protegidas del SNAP.

## Discusión

### *Distribución potencial de nicho climático*

Los modelos predicen que el nicho climático para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* según la fitorregionalización de **Borhidi & Muñiz** (1986) coinciden con los distritos que según el criterio de **Caluff *et al.*** (2008) tienen mayor riqueza de la pteridoflora: Turquinense, Piedraense, Purialense, Yaterense y Trinidadense. Una especie no siempre se encuentra en todas las áreas potenciales de distribución, como se explica en el diagrama de BAM de **Soberón & Peterson** (2005) y de **Broennimann *et al.*** (2006), ya que los resultados de una modelación de nicho ecológico idóneo y la amplitud de distribución de las especies son probabilísticas (**Durán Puga *et al.***, 2018). La presencia o ausencia de una especie en un espacio depende de limitaciones históricas que determinan su distribución geográfica (**Maciel-Mata *et al.***, 2015). Se considera que parte del macizo Sagua-Baracoa (Sierra de Nipe y Moa-Baracoa-Asunción-Sierra del Purial) permanece emergido por lo menos desde la parte media del Cretácico Superior. A fines del Cretácico y principios del Paleoceno existían territorios emergidos que actualmente forman parte de la Sierra Maestra (**Reyes**, 2012). En ambos grupos montañosos se encuentran las mayores áreas climáticas adecuadas que ofrece el modelo de distribución del nicho climático potencial para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus*, especialmente en la Sierra Maestra, donde se encuentra el 16,6 % de la pteridoflora del archipiélago cubano (**Caluff *et al.***, 2008).

Las áreas climáticas adecuadas para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* se corresponden con las formaciones vegetales húmedas de montaña. El bosque siempreverde mesófilo se desarrolla a partir de los 400 m s.n.m. hasta colindar con el bosque pluvial montano, que crece desde los 800 hasta los 1.400 m s.n.m., seguido por el bosque nublado que se desarrolla como vegetación zonal a partir de los 1.500 m s.n.m. (**Capote & Berazaín**, 1984; **Reyes**, 2011). Los distritos Moaense, Baracoense y Purialense en general poseen elevaciones medias o bajas, pero la muy elevada pluviosidad en estos territorios actúa como un factor compensador que posibilita que muchos elementos de alta montaña proliferen allí, por ejemplo, las especies de Lycopodiaceae (**Caluff *et al.***, 2008). En Cuba el 5 % de la flora vascular es epífita en cualquiera de sus variantes (**Hechavarría *et al.***, 2002) y se distribuye fundamentalmente en los bosques pluviales y nublados de los principales complejos orográficos del país (**Cuéllar**, 2001).

La geología de la región define grandes diferencias entre los tipos de vegetación debido al suelo y sus condiciones (**Reyes**, 2011). Las características edáficas en los sectores Maesticum y Moanicum son similares, con abundancia de suelos ácidos, serpentinosos ferralíticos o fersialíticos (**Caluff *et al.***, 2008). Para que una población se establezca en un determinado lugar, las diásporas deben haberse dispersado a una zona donde interactúen todas las variables tanto ambientales como biológicas requeridas para la existencia y reproducción de la especie (**Shiple *et al.***, 2013). Dado que la modelación se hizo solamente con las variables ambientales, las áreas que realmente o probablemente habitan las



especies deben ser más reducidas de lo que proyectan los modelos realizados en MaxEnt, pues diversos factores como las interacciones con otras especies y la presión generada por las actividades antropogénicas pueden limitar la ocupación de las áreas ambientalmente adecuadas para las especies (Peterson *et al.*, 2011).

Los requerimientos climáticos de mayor importancia en la distribución de las áreas climáticas adecuadas para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* son la elevación y la temperatura estacional. En los estudios de distribución potencial de Armenta-Montero *et al.* (2015) las tres variables que mejor explicaron la presencia de *Phlegmariurus* fueron la precipitación en el mes más lluvioso, la altitud y la temperatura media del trimestre más lluvioso. La pluvisilva montana es la formación vegetal donde más abunda *Phlegmariurus*; esta se presenta en el bioclima termoxerochiménico sin período seco (ecuatorial húmedo) (Ricardo *et al.*, 2009). En los distritos de los sectores Maesticum (Sierra Maestra) y Moanicum (macizo Nipe-Sagua-Baracoa) se encuentran las mayores elevaciones y las condiciones climáticas que permiten la existencia de los bosques pluviales montanos con condiciones de humedad relativa, temperatura y pluviosidad ideales para las pteridofitas terrestres y epífitas (Caluff *et al.*, 2008).

### Áreas prioritarias del nicho climático

Los modelos de distribución actual del nicho climático para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* tienen afinidad con las áreas protegidas que coinciden con los grandes macizos montañosos de la Sierra Maestra Occidental. Las áreas protegidas a nivel global han sido diseñadas para proteger características naturales específicas, especies y comunidades *in situ*, y no se han tenido en cuenta los posibles cambios en la distribución y composición del ecosistema por efectos del cambio climático, como plantean Gaston *et al.* (2008).

Aunque existen áreas potenciales que no se encuentran dentro de la demarcación de las áreas protegidas, esto solo implica que las condiciones ambientales necesarias para que habite la especie persistirán en las zonas que actualmente se consideran prioritarias para su conservación y en donde se realizan acciones de conservación. No obstante, las amenazas antropogénicas como la tala selectiva, la actividad agropecuaria y el cambio de uso de suelos pueden afectar tanto a los bosques donde habitan *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* y las especies claves de las pluvisilvas, ubicados dentro de dichas áreas protegidas, como a los que se encuentran en zonas no protegidas, por lo que es imprescindible tomar ambos factores en cuenta para garantizar la conservación de las especies (Molina *et al.*, 2018).

La planificación de la conservación debe basarse en las previsiones de las condiciones climáticas futuras y prestar especial atención a las zonas muy vulnerables (WWF, 2018). La conservación de *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* dependerá de su capacidad para adaptarse al cambio climático en el futuro (Alsos *et al.*, 2009) y de su capacidad para colonizar nuevas áreas, o de su capacidad de desplegar las modificaciones fisiológicas para adaptarse al nuevo entorno (Chown *et al.*, 2010). Los estudios sobre el tamaño y la tendencia de las poblaciones serían beneficiosos para trazar acciones de conservación.

## Conclusiones

Las áreas climáticas adecuadas para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* están determinadas por la elevación y la temperatura estacional, lo que permite afirmar que la especie tiene áreas de condiciones climáticas con alta probabilidad de presencia en Cuba oriental.

Las áreas prioritarias para la conservación de *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* están en correspondencia con las áreas protegidas en los macizos montañosos de Nipe-Sagua-Baracoa y la Sierra Maestra, siendo este último el de mayor importancia para los taxones.

Por último, se recomienda modelar el nicho ecológico para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* a nivel local en las áreas protegidas empleando variables topográficas, de uso y tipos de suelo y de interacciones bióticas para crear modelos más precisos de distribución potencial a esta escala. Se hace necesario promover acciones de restauración



y conservación *in situ* para *P. acerosus*, *P. taxifolius* y *P. reflexus* en función de estos resultados y sus proyecciones como parte del programa de gestión de riesgo y cambio climático en los planes operativos y de manejo en las áreas protegidas.

## Contribución de los autores

Conceptualización: RSQ y AJC, Visualización: RSQ y ACG, Curación de los datos y Software: RSQ, ACG y RML, Supervisión: AJC, Metodología, redacción y revisión del manuscrito: Todos los autores.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflictos de intereses.

## Referencias

- Alsos, I. G., Alm, T., Normand, S., Brochmann, C.** (2009). Past and future range shifts and loss of diversity in dwarf willow (*Salix herbacea* L.) inferred from genetics, fossils and modelling. *Global Ecology and Biogeography*, 18, 223-239. <https://doi.org/10.1111/j.1466-8238.2008.00439.x>
- ANPP.** (2010). Ley No. 110 “Modificativa de la Ley No. 1304 de 3 de julio de 1976 de la División Político-Administrativa”, de fecha 1 de agosto de 2010. Gaceta Oficial de La República de Cuba, (Extraordinaria: 139-140), de fecha 2 de septiembre de 2010.
- Araújo, M.B., New, M.** (2007). Ensemble forecasting of species distributions. *Trends in Ecology & Evolution*, 22, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2006.09.010>
- Armenta-Montero, S., Carvajal-Hernández, C.I., Ellis, E.A., Krömer, T.** (2015). Distribution and conservation status of *Phlegmariurus* (Lycopodiaceae) in the state of Veracruz, Mexico. *Tropical Conservation Science*, 8(1), 114-137.
- Aroca-González, B.D., Gradstein, R., González-Nieves, L.M.** (2021). ¿En peligro o no? Distribución potencial de la hepática *Pleurozia paradoxa* en Colombia. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 45(174), 260-271.
- Borhidi, A., Muñiz, O.** (1986). The phytogeographic survey of Cuba. II. Floristic relationships and phytogeographic subdivision. *Acta Botanica Hungarica*, 32(1), 3-48.
- Botanic Garden, Botanical Museum Berlin.** (2017). Herbarium Berolinense, Berlin (B).
- Broennimann, O., Thuiller, W., Hughes, G., Midgley, G. F., Alkemade, J. M. R., Guisan, A.** (2006). Do geographic distribution, niche property and life form explain plants vulnerability to global change? *Global Change Biology*, 12, 1079-1093.
- Brouillet, L., Sinou, C.** (2021). Marie-Victorin Herbarium (MT) - Plantes vasculaires. Université de Montréal Biodiversity Centre.
- Caluff, M.G., Sánchez, C.V., Shelton, G.** (2008). Helechos y plantas afines (Pteridophyta) de Cuba. I. Fitogeografía. *Revista Del Jardín Botánico Nacional*, 21-49.
- Cameron, E., Auckland Museum AM.** (2022). Auckland Museum Botany Collection. Auckland War Memorial Museum. Occurrence Dataset. <https://doi.org/10.15468/mnjkvv> accessed via GBIF.org on 2022-04-15.
- Capote, R.P., Berzaín, R.** (1984). Clasificación de las formaciones vegetales de Cuba. *Revista Del Jardín Botánico Nacional*, 5, 27-75. <https://doi.org/10.2307/42596743>
- Cejas, F., Novua, O., Pérez, J.** (2007). Modelación del comportamiento de formaciones vegetales cubanas ante un aumento de la temperatura. *Acta Botánica Cubana*, 198, 21-29.
- Cezón, K.** (2018). CUBA: Herbario de la Academia de Ciencias, La Habana, Cuba: HAC-Pteridophyta.
- Chown, S., Hoffmann, A., Kristensen, T., Angilletta M J, J., Stenseth, N., Pertoldi, C.** (2010). Adapting to climate change: a perspective from evolutionary physiology. *Clim Res*, 43, 3-15. <https://doi.org/10.3354/cr00879>
- Cuéllar, N.** (2001). Caracterización del epifitismo vascular de la Región Oriental de Cuba. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba.
- Durán-Puga, N., Loya-Olguín, J.L., Ruiz-Corral, J.A., González-Eguiarte, D.R., García-Paredes, J.D., Martínez-González, S.** (2018). Impactos del cambio climático en la distribución potencial de *Morus alba* L. en México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 13, 2511. <https://doi.org/10.29312/remexca.v0i13.475>

- Elith, J., H. Graham, C., P. Anderson, R., Dudík, M., Ferrier, S., Guisan, A., Hijmans, R.J., Huettmann, F., Leathwick, J. R., Lehmann, A., Li J, Lohmann, L.G., Loiselle, B.A., Manion, G., Moritz, C., Nakamura, M., Nakazawa, Y., Overton, J. McC. M., Townsend Peterson, A., Phillips, S.J., ... Zimmermann, N.E.** (2006). Novel methods improve prediction of species' distributions from occurrence data. *Ecography*, 29, 129-151. <https://doi.org/10.1111/j.2006.0906-7590.04596.x>
- Fick, S.E., Hijmans, R.J.** (2017). WorldClim 2: new 1-km spatial resolution climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology*, 37(12), 4302-4315.
- García, R.A., Cabeza, M., Rahbek, C., Araújo, M.B.** (2014). Multiple dimensions of climate change and their implications for biodiversity. *Science*, 344. <https://doi.org/10.1126/science.1247579>
- Gaston, K.J., Jackson, S.F., Nagy, A., Cantú-Salazar, L., Johnson, M.** (2008). Protected areas in Europe: Principle and practice. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1134, 97-119. <https://doi.org/10.1196/annals.1439.006>
- GBIF.org.** (2022). Página de Inicio de GBIF. Fecha de consulta: 21 de marzo de 2022. Disponible en: <https://www.gbif.org>.
- Grant, S., von Konrat, M.** (2020). *Field Museum of Natural History (Botany) Pteridophyte Collection*. Fecha de consulta: 21 de marzo de 2022. Disponible en: <https://doi.org/10.15468/4nodxs>
- Hanley, J.A., McNeil, B.J.** (1982). The meaning and use of the area under a receiver operating characteristic (ROC) curve. *Radiology*, 143(1), 29-36.
- Hechavarría, L., Oviedo, R., Holst, B. K.** (2002). Epiphytic angiosperms of Cuba. *Selbyana*, 23(2), 224-244.
- Liu, C., Berry, P.M., Dawson, T.P., Pearson, R.G.** (2005). Selecting thresholds of occurrence in the prediction of species distributions. *Ecography*, 28(3), 385-393.
- Maciel-Mata, C.A., Manríquez-Morán, N., Octavio-Aguilar, P., Sánchez-Rojas, G.** (2015). El área de distribución de las especies: revisión del concepto. *Acta Universitaria*, 25(2), 3-19. <https://doi.org/10.15174/au.2015.690>
- Martínez-Quintero, B., Echeverri Rubio, A., Gaviria, F.** (2017). Potential distribution of *Oxysternon conspicillatum* (Weber, 1801) in different climate change scenarios in Colombia. *Boletín Científico del Centro de Museos*, 21(2),. <https://doi.org/10.17151/bccm.2017.21.2.13>
- Molina, C., Castillo, A., Samaniego, H.** (2018). Evaluación del nicho ambiental de *Lycalopex fulvipes* (zorro de Darwin) y la incidencia del cambio climático sobre su distribución geográfica. *Gayana*, 82(1). <https://doi.org/10.4067/s0717-65382018000100065>
- Morejón, R., Sánchez, C., Regalado, L., Hernández, A., Daniel, A.** (2020). *CUBA: Herbario del Jardín Botánico Nacional, La Habana, Cuba: HAJB-Pteridophyta*. <https://doi.org/10.15468/5gpcoo>
- Morueta-Holme, N., Fløjgaard C., Svenning, J.C.** (2010). Climate change risks and conservation implications for a threatened small-range mammal Species. *PLoS ONE*, 5(4), 1-12.
- Natural History Museum.** (2022). *Natural History Museum (London) Collection Specimens*. <https://doi.org/10.5519/0002965>
- Øllgaard, B.** (2012). New combinations in neotropical Lycopodiaceae. *Phytotaxa*, 57, 10-22.
- Orrell T.** Informatics Office. (2021). *NMNH Extant Specimen Records (USNM, US)*. <https://doi.org/10.15468/hnhrg3>
- Pearson, R.G., Raxworthy, C. J., Nakamura, M., Peterson, A.T.** (2007). Predicting species distributions from small numbers of occurrence records: a test case using cryptic geckos in Madagascar. *Journal of Biogeography*, 34(1), 102-117.
- Peterson, A., Soberon, J., Pearson, R.G., Anderson, R.P., Martínez-Meyer, E., Nakamura, M., Bastos-Araujo, M.** (2011). Ecological niches and geographic distributions. *Choice Reviews Online*, 49(11), 49-6266-49-6266. <https://doi.org/10.5860/choice.49-6266>
- Peterson, A.T., Soberón, J., Pearson, R.G., Anderson, R.P., Martínez-Meyer, E., Nakamura, M., Araújo, M. B.** (2011). *Ecological niches and geographic distributions (MPB-49)*. Princeton University Press.
- Phillips, S. J.** (2005). A brief tutorial on Maxent. *AT&T Research*, 190(4), 231-259.
- Phillips, S.J., Anderson, R.P., Schapire, R.E.** (2006). Maximum entropy modeling of species geographic distributions. *Ecological Modelling*, 190, 231-259. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.03.026>
- QGIS Development Team.** (2017). Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation Project.
- R Core Team.** (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria.

- Ramírez, J., Tulig, M., Watson, K., Thiers, B.** (2021). *The New York Botanical Garden Herbarium (NY)*. <https://doi.org/10.15468/6e8nje>
- Reyes, O.J.** (2011). Clasificación de la vegetación de la Región Oriental de Cuba. *Revista Del Jardín Botánico Nacional*, 32-33, 59-71.
- Reyes, O.J.** (2012). Zonas emergidas en Cuba Oriental, su influencia en la flora cubana. *Revista Del Jardín Botánico Nacional*, 32-33, 73-78.
- Ricardo, N., Herrera, P.P., Cejas, F., Bastart, J.A., Regalado, T.** (2009). Tipos y características de las formaciones vegetales de Cuba. *Acta Botánica Cubana*, 203, 1-42.
- Ryan Shipley, J., Contina, A., Batbayar, N., Bridge, E.S., Peterson, A.T., Kelly, J.F.** (2013). Niche conservatism and disjunct populations. *The Auk*, 130(3), 476-486. <https://doi.org/10.1525/auk.2013.12151>
- Sánchez, C.** (2021). Inventario de los licófitos y helechos de Cuba: sinonimia, distribución y estado de conservación. *Revista Del Jardín Botánico Nacional*, 42, 1-53.
- Schaefer, H.C., Jetz, W., Böhning-Gaese, K.** (2008). Impact of climate change on migratory birds: Community reassembly versus adaptation. *Global Ecology and Biogeography*, 17, 38-49. <https://doi.org/10.1111/j.1466-8238.2007.00341.x>
- Soberón, J., Peterson, A.** (2005). Interpretation of Models of Fundamental Ecological Niches and Species' Distributional Areas. *Biodiversity Informatics*, 2 (January). <https://doi.org/10.17161/bi.v2i0.4>
- Solomon, J., Stimmel, H.** (2019). Tropicos Specimen Data. *Missouri Botanical Garden*. <https://doi.org/10.15468/hja69f>
- Thuiller, W., Thuiller, W., Richardson, D., Pysek, P., Midgley, G., Hughes, G., Rouget, M.** (2005). Niche-based modelling as a tool for predicting the risk of alien plant invasions at a global scale. *Global Change Biology*, 11, 2234-2250. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2005.01018.x>
- UNEP-WCMC, IUCN.** (2022). Protected Planet: The World Database on Protected Areas (WDPA) [Online]. *The World Bank*. <http://protectedplanet.net/>
- Vásquez-Morales, S.G., Téllez-Valdés, O., Pineda-López, M. del R., Sánchez-Velásquez, L.R., Flores-Estevez, N., Viveros-Viveros, H.** (2014). Effect of climate change on the distribution of *Magnolia schiedeana*: a threatened species. *Botanical Sciences*, 92(4), 575-585.
- Wilson, R.D., Trueman, J.W.H., Williams, S.E., Yeates, D.K.** (2007). Altitudinally restricted communities of Schizophoran flies in Queensland's Wet Tropics: Vulnerability to climate change. *Biodiversity and Conservation*. 16, 3163–3177. <https://doi.org/10.1007/s10531-007-9170-x>
- WWF.** (2018). La vida silvestre en el calentamiento global. Recuperado en marzo de 2018 de [wwf.org.uk/wildlife-warming-world](http://wwf.org.uk/wildlife-warming-world)

Artículo original

## Primer registro de la estrella quebradiza *Hemipholis cordifera* (Echinodermata: Ophiuroidea) en Colombia, con algunas notas ecológicas

### First record of brittle star *Hemipholis cordifera* (Echinodermata: Ophiuroidea) for Colombia, with some ecological notes

✉ Carlos Nisperuza-Pérez<sup>1</sup>, ✉ Giomar Borrero-Pérez<sup>2</sup>, ✉ Jorge Quirós-Rodríguez<sup>3,\*</sup>,  
✉ Tania Pineda-Enríquez<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Biotecnología (GRUBIODEQ), Universidad de Córdoba, Montería, Colombia

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (INVEMAR), Santa Marta, Colombia

<sup>3</sup> Grupo de Investigación Química de los Productos Naturales (PRONAT), Universidad de Córdoba, Montería, Colombia

<sup>4</sup> Department of Biology, Florida Museum of Natural History, University of Florida, Gainesville, Florida, Estados Unidos

<sup>5</sup> Natural History Museum of Los Angeles County, Los Angeles, California, Estados Unidos

## Resumen

Se reporta por primera vez en Colombia la estrella quebradiza *Hemipholis cordifera* (Bosc, 1802) de la familia Ophiactidae. Los especímenes fueron recolectados en aguas poco profundas de la bahía de Cispatá (Córdoba). Se incluye una breve descripción de la especie y anotaciones sobre su ecología y rango de distribución.

**Palabras clave:** Distribución; Infauna; Nuevos registros; Ofiuros; Taxonomía.

## Abstract

*Hemipholis cordifera* (Bosc, 1802) from the family Ophiactidae is reported here for the first time in Colombia. The specimens were collected from shallow waters at Cispatá Bay (Córdoba). In this study, we include a brief description of the species and annotations on its ecology and range of distribution.

**Keywords:** Distribution; Infauna; New records; Ophiuroids; Taxonomy.

## Introducción

Ophiuroidea Gray, 1840 es una de las clases de equinodermos más diversa e incluye aproximadamente 2.128 especies de ofiuros o estrellas quebradizas (Stöhr *et al.*, 2023), distribuidas en diversos hábitats marinos entre los polos y el ecuador desde los arrecifes intermareales hasta profundidades abisales (Smith *et al.*, 1995; O'Hara *et al.*, 2017). Sus representantes son miembros conspicuos de los ecosistemas bentónicos y participan en el reciclado de nutrientes (Christensen *et al.*, 2017). En general, las estrellas quebradizas ocupan nichos ecológicos importantes y son uno de los grupos más específicos de todas las clases de equinodermos (Galaska *et al.*, 2019).

En Colombia, la clase Ophiuroidea, con 81 especies registradas, es una de las más diversas en comparación con otros grupos de equinodermos (Benavides-Serrato *et al.*, 2013; Manrique-Rodríguez & Borrero-Pérez, 2017). En la familia Ophiactidae solo se han reportado cuatro especies: *Histampica duplicata* (Lyman, 1875), *Ophiactis savignyi* (Müller & Troschel, 1842), *O. simplex* (LeConte, 1851) y *O. plana* Lyman, 1869. Ophiactidae se caracteriza por tener el disco cubierto de escamas y espinas o escamas y

**Citación:** Nisperuza-Pérez C, Borrero-Pérez G, Quirós-Rodríguez J, *et al.* Primer registro de la estrella quebradiza *Hemipholis cordifera* (Echinodermata: Ophiuroidea) en Colombia, con algunas notas ecológicas. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):135-140, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1778>

**Editor:** Jaime Ricardo Cantera

**\*Correspondencia:**

Jorge A. Quirós Rodríguez;  
jquiros@correo.unicordoba.edu.co

**Recibido:** 26 de septiembre de 2022

**Aceptado:** 19 de enero de 2023

**Publicado en línea:** 6 de febrero de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

gránulos, con escudos radiales de más de la mitad del radio del disco. La mandíbula está compuesta por una papila apical seguida por escamas bucales, espina del escudo adoral y osículo de Lyman. Las espinas braquiales son cortas, punteadas, erectas y no adpresas a los brazos (Paterson, 1985; Benavides-Serrato *et al.*, 2011; Goharimanesh *et al.*, 2021).

Ljungman (1867) consideró el género *Hemipholis* como parte de la familia Amphiuroidae, pero después Fell (1960) lo transfirió a la familia Ophiactidae. Sin embargo, en los últimos años se ha discutido la validez de algunas especies de este género. Según Hendler *et al.* (2011), los únicos ofiuroides del género *Hemipholis* que se reconocen son: *H. cordifera* y *H. gracilis*, los primeros distribuidos en el Atlántico occidental y los segundos en el Pacífico oriental.

En este estudio se registra por primera vez a *H. cordifera* en Colombia a partir de mues-tras recolectadas en fondos someros de la bahía de Cispatá (Córdoba), lo que amplía la distribución del género. Se evidencia la necesidad de seguir fortaleciendo los inventarios taxonómicos de la clase Ophiuroidea, en especial de las especies de ofiuuros con hábitos infaunales, ya que muchas de las zonas someras donde pueden vivir estos organismos todavía no se han explorado en el país.

## Materiales y métodos

Se recolectaron 26 individuos de *H. cordifera* en tres localidades de la bahía de Cispatá, La Ahumadera, Banco de Arena y Punta Bonita (Figura 1), durante salidas de campo realizadas en los meses de marzo, junio y julio de 2021. Los individuos se recogieron en profundidades desde los 0,5 hasta los 1,5 m utilizando dragas y corazonadores. Los especímenes se separaron y después se relajaron con sulfato de magnesio y se fijaron en etanol al 70%. Además, se tomaron muestras de sustrato (1 kg) en cada localidad para hacer la caracterización granulométrica.

Los especímenes se transportaron al laboratorio de biología molecular de la Universidad de Córdoba, donde fueron fotografiados e identificados siguiendo las descripciones de Hendler *et al.* (2011). Dos de los ejemplares se utilizaron como material de referencia y se encuentran depositados en el Museo de Historia Natural Marina de Colombia

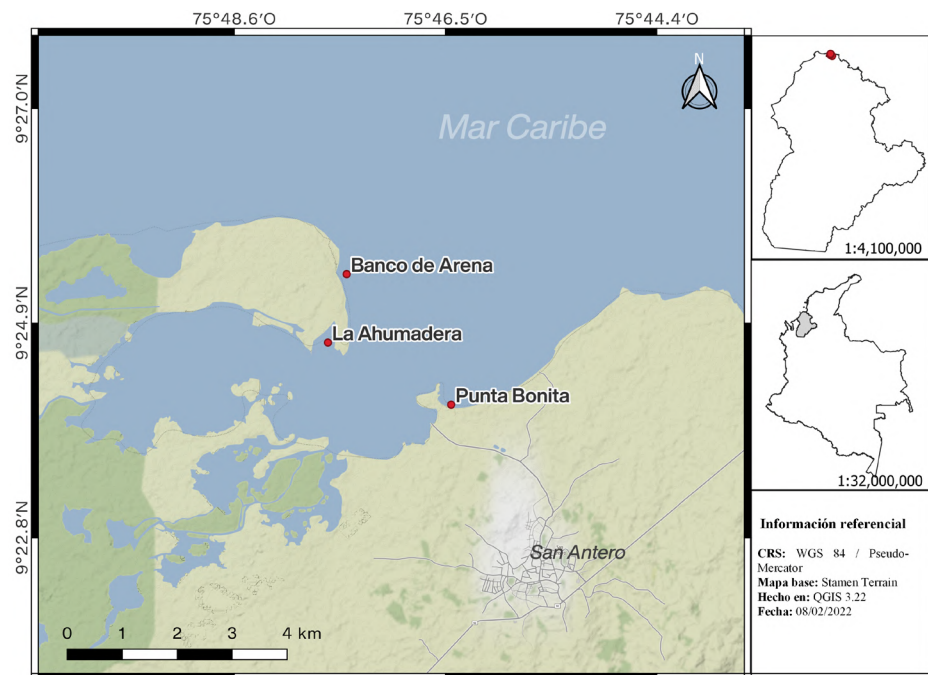


Figura 1. Mapa de las localidades donde se registró *Hemipholis cordifera* en Colombia



(MHNMC) del INVEMAR (INV EQU5146). El resto de los individuos permanece en las instalaciones de la Colección Zoológica de la Universidad de Córdoba (CZUC-ECH 026-028). Asimismo, se midieron las siguientes estructuras anatómicas de cada uno de los organismos: longitud del brazo, diámetro del disco, ancho y largo del escudo radial, y ancho y largo de la segunda placa del brazo ventral (**Tabla 1**). Todas las mediciones se obtuvieron con el software Pixel Pro 3.1 utilizando un microscopio estereoscópico Luxeo 6Z con cámara digital incorporada.

Por otra parte, las muestras de sustrato recolectadas se transportaron al laboratorio de suelos de la Universidad de Córdoba para su análisis y clasificación según la denominación de Folk (1974) teniendo en cuenta la proporción de sus componentes.

## Resultados

### Taxonomía

**Clase** Ophiuroidea Gray, 1840

**Orden** Amphilepidida O'Hara, Hugall, Thuy, Stöhr & Martynov, 2017

**Familia** Ophiactidae Matsumoto, 1915

**Género** *Hemipholis* Lyman, 1865

*Hemipholis cordifera* (Bosc, 1802) (**Figura 2**)

### Material examinado

INV EQU5146, 2 ejemplares; Banco de Arena, bahía de Cispatá (09°25'10" N y 75°47'22" W); 20 de marzo de 2021. CZUC-ECH 026, 16 ejemplares, Banco de Arena, bahía de Cispatá, 17 de junio de 2021. CZUC-ECH 027, 7 ejemplares, La Ahumadera, bahía de Cispatá (09°24'45" N y 75°47'45" W); 31 de julio de 2021. CZU-ECH 028, 1 ejemplar, Punta Bonita, bahía de Cispatá (09° 24' 13" N - 75° 46' 30" W), 30 de julio de 2021.

### Descripción

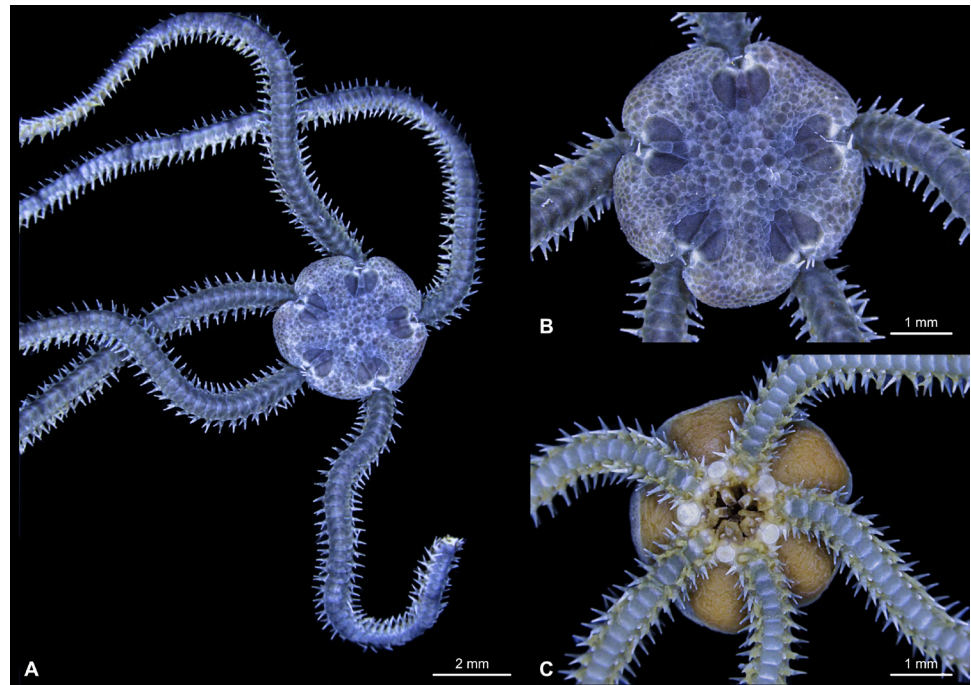
Se recolectaron individuos con cinco brazos largos dispuestos alrededor de un disco central. El diámetro del disco osciló entre 2,52 y 5,43 mm (**Tabla 1**) y el color era gris en la parte dorsal y amarillo en la región ventral. La forma del disco varió de acuerdo con el tamaño de los especímenes: redondeada en los organismos juveniles y en forma de roseta en los adultos. Los escudos radiales presentaban forma de cuña, separados por escamas (**Figura 3A**). La longitud de estos escudos osciló entre 507,55 y 1.275,45  $\mu\text{m}$  y su ancho entre los 366,7 y los 723,95  $\mu\text{m}$  (**Tabla 1**). Las placas primarias evidentes aparecían rodeadas de escamas redondas (**Figura 3A**). Las escamas estaban ausentes en el lado oral y en cada placa braquial de los brazos se evidenciaban tres espinas de distinto tamaño (**Figura 3C**).

### Granulometría del sedimento

El sustrato en el cual se encontraron los especímenes de *H. cordifera* corresponden a dos tipos de textura. La Ahumadera y Punta Bonita presentan sustrato arenoso. En Banco de Arena el sustrato es fangoso-arenoso. La proporción de arena en las tres localidades estuvo por encima del 80 %.

**Tabla 1.** Datos morfométricos de los especímenes de *Hemipholis cordifera* recolectados en la bahía de Cispatá, Colombia

Medidas	Mínimo	Máximo	Promedio $\pm$ DE
Longitud del brazo (mm)	23,00	58,00	46,25 $\pm$ 9,13
Diámetro del disco (mm)	2,52	5,43	4,19 $\pm$ 0,88
Ancho del escudo radial ( $\mu\text{m}$ )	366,7	723,95	539,44 $\pm$ 108,95
Longitud del escudo radial ( $\mu\text{m}$ )	507,55	1275,45	896,61 $\pm$ 230,76
Longitud de la segunda placa del brazo ventral ( $\mu\text{m}$ )	223,96	484,35	368,19 $\pm$ 57,83
Ancho de la segunda placa del brazo ventral ( $\mu\text{m}$ )	264,56	586,73	447,74 $\pm$ 81,84



**Figura 2.** Individuo adulto de *Hemipholis cordifera*: **A.** Especímen con los brazos extendidos. **B.** Disco, vista dorsal donde se evidencian los escudos radiales. **C.** Disco, vista ventral donde se aprecia la ausencia de escamas.

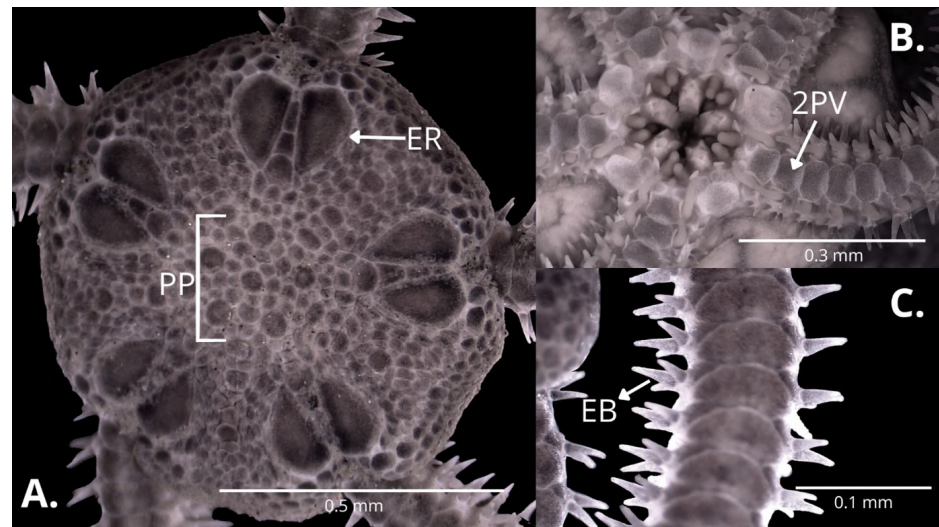
## Discusión

*Hemipholis* está conformado por dos especies, *H. cordifera* y *H. gracilis*. Sin embargo, su historia taxonómica ha sido problemática. **Hendler** (2011) realizó una exhaustiva revisión de dicho género y encontró que *H. cordifera* se caracteriza por poseer escudos radiales más anchos proximalmente, las espinas de los brazos tienden a ser más romas (**Figura 3C**), y la segunda placa ventral del brazo es más larga y menos ancha en comparación con *H. gracilis*.

*Hemipholis cordifera* ha sido reportada en Estados Unidos, México, Panamá, Venezuela, Brasil, Cuba y Puerto Rico (**Hendler et al.**, 1995; **Borges & Amaral**, 2005, **Alvarado & Solís-Marín**, 2013). El presente reporte constituye el primer registro del género *Hemipholis* y de la especie *H. cordifera* en Colombia. Esta especie puede encontrarse asociada a arrecifes de coral, esponjas, fondos fangosos, arenosos, rocosos y algas a profundidades que oscilan entre 1 y 18 m (**Alvarado & Solís-Marín**, 2013; **Bueno**, 2015).

Las localidades donde se encontró a *H. cordifera* se caracterizan por tener fondos fangosos y arenosos en los cuales hay presencia de vegetación marina. Banco de Arena posee céspedes multiespecíficos de algas, en tanto que Ahumadera y Punta Bonita presentan praderas de *Thalassia testudinum* y *Syringodium filiforme*, respectivamente (**Quirós-Rodríguez**, 2015; **Nisperuza-Pérez et al.**, 2018).

Los fondos característicos de estos sitios pueden albergar una importante biocenosis, incluidos grupos de equinodermos, principalmente de la clase Ophiuroidea, por ser especies de hábitos excavadores y tamaño reducido (**Clark**, 1968, **Hendler et al.**, 1995). Asimismo, la presencia de *H. cordifera* en dichas localidades puede estar relacionada con la vegetación, ya que estos hábitats sirven como microhábitats y nichos para estos organismos, además de absorber o mitigar en cierta medida los impactos ambientales atenuando la corriente y facilitando la sedimentación y estabilización del fondo, lo que permite el establecimiento de diferentes invertebrados (**Rodríguez**, 1972).



**Figura 3.** Individuo juvenil de *Hemipholis cordifera* con el detalle de algunas estructuras de interés taxonómico. **A.** Escudos radiales (ER) y placas primarias (PP). **B.** Zona oral donde se muestra la mandíbula y la segunda placa ventral (2PV). **C.** Brazo con las espinas braquiales (EB)

Este nuevo registro permite ampliar el rango de distribución de *H. cordifera* a lo largo del Caribe y aporta información relevante a nivel ecológico y morfológico, que puede ser de importancia para futuras investigaciones. Se destaca la necesidad de estudios que permitan caracterizar las comunidades de ofiuros infaunales en Colombia para aumentar así el conocimiento de la biodiversidad a nivel de las especies de este grupo taxonómico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad de Córdoba (Colombia) por la financiación de este trabajo (código FCB-15-19). Un reconocimiento especial merecen Ramón Hernández, Andrés Cogollo y la Asociación de Caimaneros, ASOCAIMAN, por su apoyo en la logística de la fase de campo, y Daniel Ricardo y Juan Vergara por la edición de las fotografías. Agradecemos asimismo a los evaluadores y al Comité Editorial por sus valiosos aportes.

### Contribución de los autores

CNP redactó el manuscrito, recolectó los especímenes de *Hemipholis cordifera* y realizó las medidas morfométricas; JQR colaboró en la redacción del manuscrito y tomó las fotografías; GBP y TPE identificaron el material recolectado y colaboraron en la redacción del manuscrito.

### Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

### Referencias

- Alvarado, J., Solís-Marín, F.A. (2013). *Echinoderm research and diversity in Latin America*. Springer.
- Benavides-Serrato, M., Borrero-Pérez, G.H., Cantera K, J.R., Cohen-Rengifo, M., Neira, R. (2013). Echinoderms of Colombia. In Alvarado, J., Solís-Marín, F. A. (Ed.), *Echinoderm research and diversity in Latin America* (pp. 145-182). Springer.
- Benavides-Serrato, M., Borrero-Pérez, G., Díaz-Sánchez, C.M. (2011). *Equinodermos del Caribe colombiano I: Crinoidea, Asteroidea y Ophiuroidea*. Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras-INVEMAR. Santa Marta, Colombia: Serie de Publicaciones Especiales de INVEMAR 22.

- Borges, M. & Amaral, A.C.** (2005). Classe Ophiuroidea. In: Amaral, A.C., Rizzo, A.E., Arruda, E.P. (Ed.), *Manual de identificação dos invertebrados marinhos da região sudeste-sul do Brasil* (pp. 238- 272). Edusp – Editora da Universidade de São Paulo (USP).
- Bueno, M.D.** (2015). Biodiversidade dos Echinodermata na porção sul do Embaiamento Sul Brasileiro. [Tese de mestrado em Biologia animal]. Universidade Estadual De Campinas, Instituto De Biologia.
- Christensen, A.B., Radivojevič, K.O., Pyne, M.I.** (2017). Effects of CO<sub>2</sub>, pH and temperature on respiration and regeneration in the burrowing brittle stars *Hemipholis cordifera* and *Microphiopholis gracillima*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 495, 3-23. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022098117300382>
- Clark, H.L.** (1968). *Starfishes and their relations*. British Museum (Natural History).
- Fell, H.B.** (1960). *Synoptic keys to the genera of Ophiuroidea*. Zoology Publications from Victoria University of Wellington. Disponible en: <http://nzetc.victoria.ac.nz/tm/scholarly/tei-Vic26Zool-t1-body-d4.html>
- Folk, R.L.** (1974). *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill Publishing Co.
- Galaska, M.P., Li, Y., Kocot, K.M., Mahon, A.R., Halanych, K.M.** (2019). Conservation of mitochondrial genome arrangements in brittle stars (Echinodermata, Ophiuroidea). *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 130, 115-120. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1055790318303877>
- Goharimanesh, M., Stohr, S., Mirshamsi, O., Ghassemzadeh, F., Adriaens, D.** (2021). Interactive identification key to all brittle star families (Echinodermata; Ophiuroidea) leads to revised morphological descriptions. *European Journal of Taxonomy*, 766, 1-63. Disponible en: <https://doi.org/10.5852/ejt.2021.766.1483>
- Hendler, G.** (2011). New light on the nomenclature, taxonomy, and biology of *Hemipholis* species (Echinodermata: Ophiuroidea: Ophiactidae). *Zootaxa*, 3048 (1), 44-52. Disponible en: <https://www.biotaxa.org/Zootaxa/article/view/zootaxa.3048.1.2>
- Hendler, G., Miller, J., Pawson, D., Porter, M.** (1995). *Echinoderms of Florida and the Caribbean. Sea star, sea urchins and allies*. Smithsonian Institution.
- Ljungman, A.** (1867) Ophiuroidea viventia huc usque cognita enumerate. *Öfversigt af Kongliga Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar*, 23 (9), 303–336.
- Manrique-Rodríguez, N., Borrero-Pérez, G.H.** (2017). First record of brittle-star *Schizostella bifurcata* (Echinodermata: Ophiuroidea) in the Colombian caribbean. *Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras-INVEMAR*, 46 (1), 205-209. Disponible en: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0122-97612017000100205](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-97612017000100205)
- Nisperuza-Pérez, C.A., Padilla Cantero, J., Quirós-Rodríguez, J.A.** (2018). Densidad poblacional y estructura de talla del pepino de mar *Holothuria (Halodeima) grisea* (Aspidochirotida: Holothuriidae) en aguas someras del sur del golfo de Morrosquillo, Caribe Colombiano. *Revista de Biología Tropical*, 66 (2), 776-787. Disponible en: <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/rbt/article/view/33408/32880>
- O'Hara, T.D., Hugall, A.F., Thuy, B., Stöhr, S., Martynov A.V.** (2017). Restructuring higher taxonomy using broad-scale phylogenomics: the living Ophiuroidea. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 107, 415-430. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1055790316304067>
- Paterson, G.L.** (1985). The deep-sea Ophiuroidea of the north Atlantic Ocean. *Bulletin British Museum (Natural History), Zoology series*, 49 (28), 76-80. Disponible en: <https://archive.org/details/biostor-48/mode/1up>
- Quirós-Rodríguez, J.A.** (2015). Equinodermos en fondos someros del sector La Ahumadera, Bahía de Cispatá, Córdoba, Caribe Colombiano. *Acta Biológica Colombiana*, 20 (1), 101-108. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/61299>
- Rodríguez, G.** (1972). Comunidades bentónicas. En: Castellvi, J (ed.), *Ecología marina* (pp. 1-712). Fundación La Salle de Ciencias Naturales.
- Smith, A.B., Paterson, G.L., Lafay, B.** (1995). Ophiuroid phylogeny and higher taxonomy: morphological, molecular and palaeontological perspectives. *Zoological Journal of the Linnean Society*, 114 (2), 213–243. Disponible en: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00412964>
- Stöhr, S., O'Hara, T., Thuy B.** (2023). World Ophiuroidea Database. Disponible en: <http://www.marinespecies.org/ophiuroidea>, recuperado en enero de 2023.
- Tommasi, L.R.** (1970). Os ofiuróides recentes do Brasil e de regiões vizinhas. *Contribuições Avulsas do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo Série Oceanografia Biológica*, 20, 1-146.



Original article

## Study of non-ionizing radiation emissions in two zones of Xochimilco, México City

### Estudio de las emisiones de radiación no ionizante en dos zonas de Xochimilco, Ciudad de México

✉ Fernando Antonio Álvarez-Ortiz<sup>1,\*</sup>, ✉ Juan Azorín-Nieto<sup>2</sup>,  
✉ Jesús Leonardo Soto-Sumuano<sup>3,4</sup>, ✉ Alfonso Esquivel-Herrera<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento “El hombre y su medio ambiente”, Universidad Autónoma Metropolitana - Xochimilco, México

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, México

<sup>3</sup>Departamento de Sistemas de Información - CUCEA, Universidad de Guadalajara, Zapopán, México

<sup>4</sup>División de Investigación Médica, Unidad Médica de Alta Especialidad-UMAE, Hospital de Pediatría CMNO, IMSS, Guadalajara, Jalisco, México

#### Abstract

The objective of this study was to estimate electromagnetic pollution by radio frequency (RF) and magnetic field (CM) over one year by measuring the intensity near schools, hospitals, business premises, and homes in a commercial and a residential zone of Xochimilco, México City. The RF and the CM were measured using an EXTECH® EMF450 meter. We compared the values of non-ionizing radiation (NIR) found in the environment with the levels reported to affect the biological systems of both humans and animals. We also compared these values with the limits established both nationally and internationally. The highest average CM and RF values in the central zone were 6.38  $\mu\text{T}$  and 1316  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ , respectively, while in the housing area, they were 5.08  $\mu\text{T}$  and 66  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ . The values we registered were below the permissible limits both nationally and internationally. However, they were above the reported threshold that could trigger adverse health effects according to some authors. These values are within the limits established by the International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (ICNIRP). Further studies are required as there is still nothing conclusive regarding this type of radiation and its effects.

**Key words:** Biological effects; Electromagnetic pollution; Magnetic field; Radiofrequency.

#### Resumen

El objetivo de este estudio fue estimar la contaminación electromagnética de radiofrecuencia (RF) y campo magnético (CM) durante un año registrando su intensidad cerca de escuelas, hospitales, locales comerciales y viviendas en una zona comercial y en otra residencial de Xochimilco, Ciudad de México. La RF y el CM se midieron utilizando un medidor EXTECH® EMF450. Los valores obtenidos de radiación no ionizante (RNI) en el medio ambiente se compararon con aquellos que, según algunos autores, afectan los sistemas biológicos tanto en humanos como en animales. Asimismo, se compararon los valores con los límites establecidos a nivel nacional e internacional. Los valores promedio más altos de CM y de RF en la zona comercial fueron de 6.38  $\mu\text{T}$  y de 1316  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ , respectivamente, en tanto que en el área residencial fueron de 5.08  $\mu\text{T}$  y 66  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ . Los valores registrados estuvieron por debajo de los límites permisibles a nivel nacional e internacional, sin embargo, se encontraron por encima del umbral que, según reportes de algunos autores, podría desencadenar efectos adversos en la salud, aunque estaban dentro de los límites establecidos por la *International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection* (ICNIRP). Es necesario investigar más al respecto, ya que aún no hay nada concluyente sobre este tipo de radiación y sus efectos.

**Palabras clave:** Efectos biológicos; Contaminación electromagnética; Campo magnético; Radiofrecuencia.

**Citation:** Álvarez-Ortiz FA, Azorín-Nieto J, Soto-Sumuano JL, Esquivel-Herrera A. Study of non-ionizing radiation emissions in two zones of Xochimilco, México City. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. 47(182):141-150, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/racefyn.1864>

**Editor:** Gabriel Tellez

**\*Corresponding autor:**

Fernando Antonio Álvarez-Ortiz;  
faao322@gmail.com

**Received:** February 13, 2023

**Accepted:** March 10, 2023

**Published on line:** March 17, 2023



This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.



## Introduction

Every day we are more exposed to non-ionizing electromagnetic radiation (NIR) of anthropogenic origin (Djuric *et al.*, 2011; Dode *et al.*, 2011; Vian *et al.*, 2016; Buckus *et al.*, 2017). Electromagnetic pollution (electropollution or electrosmog) is defined as the types of irradiated signals that can damage living organisms or affect natural processes in an ecosystem (Balmori, 2009; Cobzaru, 2015). The rapid development of electronic and telecommunications technologies has led to significant changes in the general population's exposure to electromagnetic fields (EMF), particularly the massive use of wireless electronic devices in modern society inevitably implies exposure to electromagnetic waves (Kim *et al.*, 2019) from cell phones, communication towers, wireless devices, wireless internet (Wi-Fi) and power lines (Mortazavi, 2015). This situation is alarming as constant exposure to NIR in the form of radiofrequency (RF) and extremely low frequency (ELF) radiation has been associated with adverse health effects including immune system disorders, arrhythmias, vascular problems, depressive disorders, memory problems, behavioral disorders, learning problems, hearing problems, free radical production, and DNA breakdown (Bayat *et al.*, 2017; Chauhan *et al.*, 2017; Da Silva *et al.*, 2015; Kelfkens, 2017; Khurana *et al.*, 2010; Paulraj & Behari, 2006). Likewise, the relationship between chronic RF exposure and subfertility (Forgács *et al.*, 2006), brain tumors (Persson *et al.*, 1997; Salford *et al.*, 2003), and other types of non-cerebral cancers (Richter *et al.*, 2000; Velizarov *et al.*, 1999) has been reported.

Mexico City (CDMX) is one of the fastest-growing megacities in the world, especially in the southern zone, specifically in Xochimilco (Aguilar *et al.*, 2022; Wigle, 2010). Urban growth leads to the development of electrical and telecommunications infrastructure derived from the increasing demand for energy and communication services every year. This infrastructure is distributed ubiquitously across urban areas and is the main emitting source and most relevant contributor to artificial NIR (Jalilian *et al.*, 2019; Khurana *et al.*, 2010). In this context, the objective of our study was to evaluate contamination by NIR in two locations of Xochimilco, CDMX.

## Materials and methods

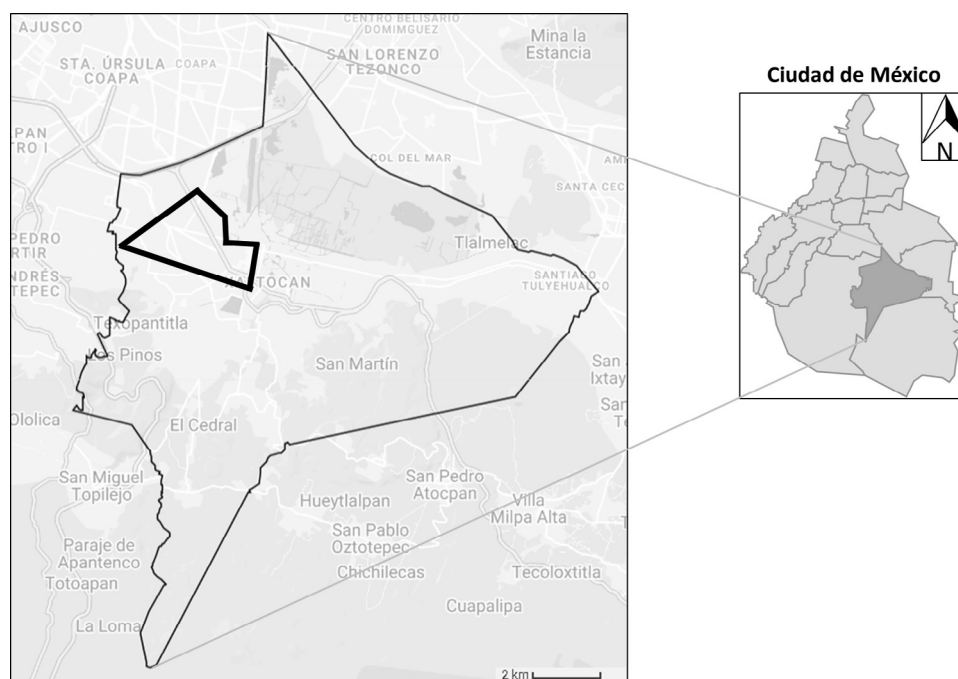
### Study area

The study area (Figure 1) is located to the south of México City, in northeast Xochimilco, and comprises a portion of the metropolitan area of the city. Measurements were taken in two zones: The first one corresponded to a fraction of the urban center of Xochimilco and the second was a residential area of the Ampliación Tepepan neighborhood, specifically Avenida de las Torres (towers), so named because the avenue is crossed longitudinally by high voltage lines with a telecommunications base station at each end of the avenue.

### Measurements

Nineteen critical points were selected considering their infrastructure or the activities taking place in their vicinity. We included schools, hospitals, commercial premises, and houses. Measurements were taken twice a month on Tuesdays and Thursdays over one year from April 2016 to April 2017 and from 9:30 to 11:30 am and 19:00 to 21:00 pm to compare their variation. The measurements were taken following the methods of the International Agency for Research on Cancer (IARC, 2002; 2011), i.e., at the locations where individuals spend most of their time both at home and at work, such as bedrooms, living rooms, desks, etc. All measurements were taken within 400 m of one or more cellphone base stations.

An Extech® EMF450 meter was used to measure the electric and magnetic fields and the RF within a magnetic field-measurement range of 0.01 to 200 microteslas ( $\mu\text{T}$ ) and 1 to 2000 volts per meter (V/m) for both MFs and EFs on the frequency range of 50/60 Hz. The frequency range for RF was 50 MHz to 3.5 GHz with a measurement range between 0.02 microwatt per square meter ( $\mu\text{W}/\text{m}^2$ ) and 554.6 milliwatt per square meter ( $\text{mW}/\text{m}^2$ ). For



**Figure 1.** Polygon of the study area located in the northwest part of Xochimilco municipality (México City) characterized by its fast population and telecommunications infrastructure growth

the analyses we used the Shapiro-Wilk normality test, the Kruskal-Wallis non-parametric ANOVA, and the Dunn test using R version 3.4.3 (**R Development Core Team, 2014**) of the Dunn's test package (**Dinno, 2017**).

## Results

The magnetic field measurements in the central zone of Xochimilco and the corresponding sampling sites are shown in **table 1**. The magnetic field maximum average value recorded during the morning was  $6.38 \mu\text{T}$  in market 1 (first section) while during the evening it was  $5.9 \mu\text{T}$  in market w (second section). No electric field emissions were detected in the central area of Xochimilco. Regarding radio frequencies, the minimum average values ( $13.46$  and  $19.93 \mu\text{W}/\text{m}^2$ ) were recorded in two business premises while the maximum ones were registered in an elementary school ( $1016.03 \mu\text{W}/\text{m}^2$ ) and in the Children's Hospital ( $1316.03 \mu\text{W}/\text{m}^2$ ), with the highest value.

The sampling sites and magnetic field measurements in Ampliación Tepepan are shown in **table 2**. During the morning the minimum magnetic field average value was  $0.14 \mu\text{T}$  (culture house) while the maximum was  $5.08 \mu\text{T}$  (public playground); the highest average and maximum values ( $5.13$  and  $5.54 \mu\text{T}$ ) were recorded in the evening in the public playground. Regarding the electric field, only in the exercise equipment and the public playground (sites 1 and 6, respectively) we recorded mode values of  $2000 \text{ V}/\text{m}$ , which corresponded to the maximum limit of the meter used. In the case of radio frequencies, the average value ( $18.15 \mu\text{W}/\text{m}^2$ ) was estimated in a domestic room while the maximum value ( $111.35 \mu\text{W}/\text{m}^2$ ) was recorded in a business premise.

The statistical analysis showed that there was no significant difference between morning and evening emissions within the same location or in either of the two locations. In general, there were no significant differences in the measurements between the downtown area of Xochimilco and Ampliación Tepepan ( $p > 0.05$  in every test). It is worth mentioning that during the measurement, pulses of up to  $10 \text{ W}/\text{m}^2$  were recorded outside the sampling points since the meter was left turned on while moving from one sampling point to another.

**Table 1.** Average and maximum values of magnetic field obtained in the morning and the evening and radio frequency values registered in the central area of Xochimilco (See the text for site correspondence)

Central area Site	Magnetic field ( $\mu\text{T}$ )				Radio frequency ( $\mu\text{W}/\text{m}^2$ )	
	Day avg.	Day max.	Night avg.	Night max.	Avg.	Max.
Market 1	2.90	6.38	2.10	4.99	21.11	34.50
Market 2	1.66	3.88	2.03	5.90	52.53	155.33
Health Center	0.11	0.22	ND	0.84	20.65	26.70
Business premise	0.68	0.86	0.31	1.10	19.93	28.00
Business premise	0.80	4.80	0.23	0.37	23.30	41.06
Business premise	1.20	2.92	1.80	5.10	129.32	254.93
Business premise	1.52	0.15	1.52	2.71	13.46	18.56
Secondary school	0.07	0.18	1.35	1.72	185.02	428
Primary school	0.05	0.10	0.26	0.62	1035.16	1962.00
Kindergarden	0.02	0.03	0.02	0.05	200.23	427.56
Children Hospital	0.04	0.13	ND	ND	1316.03	2050.00

ND: not detected; Avg: average value; max: maximum value

**Table 2.** Average and maximum values of magnetic field during the morning and the evening and radio frequency values in the Ampliación Tepepan residential area (See the text for site correspondence)

Residential area Site	Magnetic field ( $\mu\text{T}$ )				Radio frequency ( $\mu\text{W}/\text{m}^2$ )	
	Day avg.	Day max.	Night avg.	Night max.	Avg.	Max.
Public exercise equipment	3.60	4.36	4.33	5.02	31.38	42.70
Primary school	1.33	1.86	1.36	2.01	43.90	66.95
Culture House	0.14	0.19	0.18	0.35	18.38	19.90
Yoga center	0.48	1.10	0.17	0.33	22.33	25.97
House	1.65	2.37	1.36	1.91	18.15	49.90
Public playground	4.00	5.08	5.13	5.54	66.06	82.27
Business premise	2.64	3.40	2.46	2.91	63.22	111.35
Health center	1.16	1.36	1.06	1.21	21.65	24.95

Avg: average value; max: maximum value

## Discussion

We had no access to the premises of the elementary school, the kindergarden, the secondary school, or domestic spaces, so the readings obtained corresponded only to the outside areas of these places.

The general MF average values recorded in the present study were  $0.95 \mu\text{T}$  in the central zone and  $1.94 \mu\text{T}$  in the residential zone, which are equivalent to the values obtained in similar studies in other cities around the world, for example, Tehran, Iran (Zazouli *et al.*, 2013). The overall average RF values were lower than those from the studies conducted in Minas Gerais, Brazil:  $19800 \mu\text{W}/\text{m}^2$  (Dode *et al.*, 2011) and Greece:  $7900 \mu\text{W}/\text{m}^2$  (Gotsis *et al.*, 2008), but close to those obtained in Łódź, Poland:  $1700 \mu\text{W}/\text{m}^2$  (Bortkiewicz *et al.*, 2012), Selbitz, Germany:  $1200 \mu\text{W}/\text{m}^2$  (Eger & Jahn, 2009), and Rimbach, Germany:  $76.9 \mu\text{W}/\text{m}^2$  (Buchner & Eger, 2011). Marinescu & Poparlan (2016) recorded a wide

interval of RF power density values, from 65 to 18650  $\mu\text{W}/\text{m}^2$ , within the range of 100-500 m of the mobile phone base stations in Craiova city, Romania. It should be noted that the RF EMF power density was affected both by the distance to the source and having a clear line of sight (Marinescu & Poparlan, 2016). On the other hand, a systematic review of studies in Europe done by Jalilian *et al.* (2019) reported a mean RF-EMF exposure between 4.24 to 1532.09  $\mu\text{W}/\text{m}^2$  inside houses, schools, and offices and mean exposure values between 12.99 a 4278.24  $\mu\text{W}/\text{m}^2$  outdoors, which represents a notably higher range of exposure outdoors.

Regarding the magnetic field, most of the values obtained in the morning and evening in the residential area were above 0.3  $\mu\text{T}$ , which is relevant because children's residential exposure to intensities above this level has been linked to the development of different types of acute leukemia (AL) (Ferris *et al.*, 2010; Kelfkens, 2017), particularly the lymphoblastic and myeloid types (Tlacuilo-Parra *et al.*, 2017). In four of the five business premises where readings were taken, we registered values above 1  $\mu\text{T}$  reported as enough to trigger sleep disorders (Dyche *et al.*, 2012).

On the other hand, Buchner & Eger (2011) have reported that RF intensities close to 100  $\mu\text{W}/\text{m}^2$  are sufficient to trigger alterations in the secretion of stress-associated neurotransmitters, such as phenylethylamine, adrenaline, norepinephrine, and dopamine. In more extreme cases, a correlation between reception at intensities above 1000  $\mu\text{W}/\text{m}^2$  and mortality due to neoplasia has been reported (Dode *et al.*, 2011).

Our results suggest that Xochimilco residents are at potential risk of developing some of the conditions related to chronic exposure to NIR, particularly behavioral problems associated with the proximity (less than 500 meters) to cellphone base stations within the signal beam that may be related to the appearance of emotional, behavioral, and interpersonal relationship problems, and even to the increase in the number of children diagnosed with attention deficit hyperactivity disorders (ADHD) (Thomas *et al.*, 2010). Although some studies discard a relation between RF-EMF low power flux densities and sleep disorders (Mohler *et al.*, 2010), others affirm that this relation exists within 16  $\text{mW}/\text{m}^2$  (Lebedeva *et al.*, 2000; Hinrikus *et al.*, 2021), but the electro hypersensitivity of exposed subjects may also be an important factor (Hinrikus *et al.*, 2021), as well as the so-called idiopathic environmental intolerance attributed to electromagnetic fields (Rubin *et al.*, 2010), although this is still subject to debate (Dömötör, Ruzsa, *et al.*, 2022; Dömötör, Szabolcs, *et al.*, 2022; Rössli *et al.*, 2021) this conclusion was drawn from environmental and experimental studies that are not without methodological limitations. In the current study, as part of a complex biopsychosocial approach, an ecological momentary assessment (EMA).

Despite the substantial evidence on the biological effects of NIR on living organisms (Balmori, 2006, 2009, 2010; Bandara, 2016; Hardell, 2017; Bandara & Carpenter, 2018; Kostoff *et al.*, 2020), the issue is still discussed. In this respect, it should be noted that many studies are conducted under experimental conditions and that the result of NIR exposures under real-life conditions is rarely reflected (Buchner & Eger, 2011; Kostoff *et al.*, 2020). While some countries have taken precautionary measures to protect the public from NIR (Dhami, 2012), the international limits established by the ICNIRP (Table 3) remain well above the threshold associated with adverse effects (Table 4). Currently, in México there is no regulation on the limits of exposure to NIR for the general public, although the General Law of Ecological Balance and Environmental Protection (LGEEPA) mentions that the prevention and control of electromagnetic radiation emissions fall under federal, state, and municipal regulatory authority (General Law of Ecological Balance and Environmental Protection, 2012). Only the NOM-013-STPS-1993 is available, which applies solely to the planning, organization, and operation of workplaces where non-ionizing electromagnetic radiation is generated (Farell, 1993).

**Table 3.** National (NOM-013) and international (ICNIRP) NIR exposure limits

Occupational						
ICNIRP		NOM-013		ICNIRP		NOM-013
EF	MF	EF	MF	RF/MW		
25 Hz-300 Hz		-	-	400 – 2000 MHz; 2 – 300 GHz		-
(V/m)	( $\mu$ T)	(V/m)	( $\mu$ T)	(W/m <sup>2</sup> )		
5000	1000	200	0.6	40	50	100
General public						
50 – 400 Hz		-	-	400 – 2000 MHz; 2 – 300 GHz		-
2500	200	-	-	10	10	-

EF: electric field; MF: magnetic field; RF/MW: radio frequency/microwaves

**Table 4.** Frequency (GHz) and intensity (W and  $\mu$ W/m<sup>2</sup> for RF;  $\mu$ T for MF) value threshold of NIR RF and MF and its associated negative effects reported in the literature. Note that these effects are reported for long-term chronic exposure and the mechanism of action is yet to be clarified.

Reference	Frequency (GHz)	Intensity (W/m <sup>2</sup> )	Effects
Paulraj & Behari, 2006	2.45	1 – 3	DNA breakage
Chauhan <i>et al.</i> , 2017	2.45	2	Free radicals production (e. g. LPOs)
Bayat <i>et al.</i> , 2017	0.9	0.9	Extend durations of some infections
Lebedeva <i>et al.</i> , 2000; Hinrikus <i>et al.</i> , 2021	0.3 - 5	0.016 – 0.6	Sleep disorders
Forgacs <i>et al.</i> , 2006	1.8	0.2	Subfertility
Persson <i>et al.</i> , 1997; Salford <i>et al.</i> , 2003	0.9 - 1.8	0.01 – 0.2	Brain tumors
Velizarov <i>et al.</i> , 1999; Richter <i>et al.</i> , 2000	0.5 - 3	0.05 – 1	Cancers other than brain cancer
Khurana <i>et al.</i> , 2010	0.3 - 5	0.001	Arrhythmias, vascular problems
		( $\mu$ W/m <sup>2</sup> )	
Thomas <i>et al.</i> , 2010	0.9 – 2.4	100	Behavioral disorders
Buchner & Eger, 2011	1.8	100	Hormonal disorders
Thomas <i>et al.</i> , 2010; Hardell <i>et al.</i> , 2016	0.9 – 1.8	1 - 6	Behavioral disorders
	(Hz)	( $\mu$ T)	
Kelfkens & Pruppers, 2017	50 - 60	0.3	Childhood acute leukemia

### Conclusions

According to the literature, the NIR highest average values obtained in the field: 2.9  $\mu$ T MF in market 1; 1035 and 1316  $\mu$ W/m<sup>2</sup> RF in the primary school and the Children’s Hospital, respectively, and 4  $\mu$ T MF in the public playground are high enough to trigger symptoms such as anomia, focusing difficulty, memory, learning, and behavior problems, as well as sleep and immune system disorders. They are also related to severe conditions such as acute childhood leukemia. It is important to emphasize that the adverse effects reported occur under long-term chronic exposure conditions and their mechanism of action is yet to be clarified. The fact that the values obtained in the present study are below the limits allowed by the ICNIRP explains why in México only the local legal norm is applied regardless of the regulations and standards valid internationally.



There are especially vulnerable groups (children and adolescents) within the population that are susceptible to specific problems (behavioral problems and acute childhood leukemia), and it is precisely in the study locations where these population groups gather that we found the highest exposure values (playground, elementary school, Children's Hospital). In this sense, actions should be taken to minimize people's exposure to NIR until its effect on health is clearly demonstrated.

Further research is required regarding the effects of NIR on health, as well as continuous emission monitoring to avoid health problems such as neoplasms or acute childhood leukemia. Finally, it is recommended to apply the precautionary principle to this public health problem considering that there are other pollution problems of different origins that may interact synergistically with NIR to generate adverse health effects.

## Acknowledgments

To the *Universidad Autónoma Metropolitana* for its support through its scholarship program and especially to the people of Xochimilco, México City.

## Conflicts of interest

The authors declare no conflicts of interest.

## Author contributions

FAAO conceived the research, performed the measurements in the field, and analyzed the data; JAN, JLSS, and AEH contributed with the bibliography, assisted in writing the manuscript, and directed and advised during the research.

## References

- Balmori, A.** (2006). Efectos de las radiaciones electromagnéticas de la telefonía móvil sobre los insectos. *Ecosistemas*, *1*(1), 1-11.
- Balmori, A.** (2009). Electromagnetic pollution from phone masts. Effects on wildlife. *Pathophysiology*, *16*(2009), 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.pathophys.2009.01.007>
- Balmori, A.** (2010). Mobile phone mast effects on common frog (*Rana temporaria*) tadpoles: The city turned into a laboratory. *Electromagnetic Biology and Medicine*, *29*, 31-35. <https://doi.org/10.3109/15368371003685363>
- Bandara, P.** (2016). Mobile phone use and the brain cancer incidence rate in Australia. *Cancer Epidemiology*, *44*, 110-111.
- Bandara, P., Carpenter, D. O.** (2018). Planetary electromagnetic pollution: it is time to assess its impact. *The Lancet Planetary Health*, *2*(12). [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(18\)30221-3](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(18)30221-3)
- Bayat, M., Hemati, S., Solemani-Estyar, R., Shahin-Jafari, A.** (2017). Effect of long-term exposure of mice to 900 MHz GSM radiation on experimental cutaneous candidiasis. *Saudi Journal of Biological Sciences*, *24*, 907-914 <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.12.005>
- Bortkiewicz, A., Gadzicka, E., Szyjowska, A., Politański, P., Mamrot, P., Szymczak, W., Zmysłony, M.** (2012). Subjective complaints of people living near mobile phone base stations in Poland. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, *25*, 31-40. <https://doi.org/10.2478/s13382-012-0007-9>
- Buchner, K., Eger, H.** (2011). Changes of clinically important neurotransmitters under the influence of modulated RF fields - A long term study under real-life conditions. *Umwelt Medizin Gesellschaft*, *24*(1), 44-57.
- Buckus, R., Strukčinskienė, B., Raistenskis, J., Stukas, R., Šidlauskienė, A., Čerkauskienė, R., Isopescu, D. N., Stabryla, J., Cretescu, I.** (2017). A technical approach to the evaluation of radiofrequency radiation emissions from mobile telephony base stations. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *14*(244), 1-18. <https://doi.org/10.3390/ijerph14030244>
- Cobzaru, A.** (2015). Electropollution in our urban environment. *Urbanism. Arhitectură Construcții*, *6*(2), 51-64.
- Chauhan, P., Verma, H. N., Sisodia, R., Kesari, K. K.** (2017). Microwave radiation (2.45 GHz)-induced oxidative stress: Whole-body exposure effect on histopathology of Wistar rats. *Electromagnetic Biology and Medicine*. <https://doi.org/10.3109/15368378.2016.1144063>

- Da Silva, D. F. d., Barros, W. R., Almeida, M. d. C. C. d., Rêgo, M. A. V.** (2015). Exposição a radiações eletromagnéticas não ionizantes da telefonia celular e sintomas psiquiátricos. *Cadernos de Saúde Pública*, 31(10), 2110-2126. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00104114>
- Dhami, A.K.** (2012). Study of electromagnetic radiation pollution in an Indian city. *Environmental Monitoring Assess.* 184, 6507-6512. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2436-5>
- Dinno, A.** (2017). Dunn's test of multiple comparisons using rank sums (Version 1.3.5). R package. <https://cran.r-project.org/web/packages/dunn.test/index.html>
- Dode, A.C., Leão, M.M.D., Tejo, F.A.F., Gomes, A.C.R., Dode, D.C., Dode, M.C., Caiaffa, W.T.** (2011). Mortality by neoplasia and cellular telephone base stations in the Belo Horizonte municipality, Minas Gerais state, Brazil. *Science of the Total Environment*, 409(19), 3649-3695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.051>
- Djuric, N., Prsa, M., Kasas-Lazetic, K.** (2011). Information network for continuous electromagnetic fields monitoring. *International Journal of Emerging Science and Engineering*, 1(4), 516-525.
- Dömötör, Z., Ruzsa, G., Thuróczy, G., Necz, P. P., Nordin, S., Köteles, F., & Szemerszky, R.** (2022). An idiographic approach to Idiopathic Environmental Intolerance attributed to Electromagnetic Fields (IEI-EMF) Part II. Ecological momentary assessment of three individuals with severe IEI-EMF. *Heliyon*, 8(5), e09421. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09421>
- Dömötör, Z., Szabolcs, Z., Bérdi, M., Witthöft, M., Köteles, F., Szemerszky, R.** (2022). An idiographic approach to idiopathic environmental intolerance attributed to electromagnetic fields (IEI-EMF) part I. Environmental, psychosocial and clinical assessment of three individuals with severe IEI-EMF. *Heliyon*, 8(7), e09987. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09987>
- Dyche, J., Anch, A.M., Fogler, K.A.J., Barnett, D.W., Thomas, C.** (2012). Effects of power frequency electromagnetic fields on melatonin and sleep in the rat. *Emerging Health Threats*, 5(10904), 1-8. <https://doi.org/10.3402/ehth.v5i0.10904>
- Eger, H., Jahn, M.** (2009). Specific health symptoms and cell phone radiation in Selbitz (Bavaria, Germany)-Evidence of a dose-response relationship. *Umwelt medizien gesellschaft*, 23(2), 1-20.
- Farrell, C.A.** (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-013-STPS-1993, relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se generan radiaciones electromagnéticas no ionizantes. 1-17. [https://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4809618&fecha=06/12/1993#gsc.tab=0](https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4809618&fecha=06/12/1993#gsc.tab=0)
- Ferris, T.J., Ortega, G.J.A., Soldin, O.P., Navarro, C.E.A., Garcia, C.J., Fuster, S.J.L.** (2010). Efectos en la salud pediátrica de la radiación electromagnética de frecuencias extremadamente bajas. *Revista Española de Pediatría*, 66(3), 151-161.
- Forgács, Z., Somosy, Z., BKubinyi, G., Bakos, J., Hudák, A., Surján, A., & Thuróczy, G.** (2006). Effect of whole-body 1800 MHz GSM-like microwave exposure on testicular steroidogenesis and histology in mice. *Reproductive Toxicology*, 22(1), 111-117. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2005.12.003>
- Gotsis, A., Papanikolaou, N., Komnakos, D., Yalofas, A., Constantinou, P.** (2008). Non-ionizing electromagnetic radiation monitorin in Greece. *Annales of Telecommunications*, 63(1), 109-123. <https://doi.org/10.1007/s12243-007-0006-1>
- Hardell, L.** (2017). World Health Organization, radiofrequency radiation and health - a hard nut to crack (Review). *International Journal of Oncology*, 51, 405-413. <https://doi.org/10.3892/ijo.2017.4046>
- Hardell, L., Koppel, T., Carlberg, M., Ahonen, M., Hadendahl, L.** (2016). Radiofrequency radiation at Stockholm Central Railway Station in Sweden and some medical aspects on public exposure to RF fields. *International Journal of Oncology*, 49(4), 1315-1324. <https://doi.org/10.3892/ijo.2016.3657>
- Hinrikus, H., Lass, J., Bechmann, M.** (2021). Threshold of radiofrequency electromagnetic field effect on human brain. *International Journal of Radiation Biology*, 97(11), 1505-1515. <https://doi.org/10.1080/09553002.2021.1969055>
- IARC.** (2002). *Non-Ionizing Radiation, Part 1: Static and Extremely Low-frequency (ELF) Electric and Magnetic Fields* (Vol. 80). Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.
- IARC.** (2011). *Non-Ionizing Radiation, Part 2: Radiofrequency Electromagnetic Fields* (Vol. 102). Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.

- Jalilian, H., Eeftens, M., Ziaei, M., Röösl, M.** (2019). Public exposure to radiofrequency electromagnetic fields in everyday microenvironments: An updated systematic review for Europe. *Environmental Research*, 176, 108517. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.048>
- Kim, J.H., Lee, J.-K., Kim, H.-G., Kim, K.-B., Kim, H.R.** (2019). Possible Effects of Radiofrequency Electromagnetic Field Exposure on Central Nerve System. *Biomolecules & Therapeutics*, 27(3), 265-275. <https://doi.org/10.4062/biomolther.2018.152>
- Kelfkens, G., Pruppers, M.** (2017). Magnetic fields and childhood leukemia; science and policy in the Netherlands. *European Medical and Biological Engineering Conference & Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics*, Pp. 498-501. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-5122-7\\_125#citeas](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-5122-7_125#citeas)
- Khurana, V. G., Hardell, L., Everaert, J., Bortkiewicz, A., Carlberg, M., Ahonen, M.** (2010). Epidemiological evidence for a health risk from mobile phone base stations. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 16(3), 263-267. <http://doi.org/10.1179/107735210799160192>
- Kostoff, R. N., Heroux, P., Aschner, M., Tsatsakis, A.** (2020). Adverse health effects of 5G mobile networking technology under real-life conditions. *Toxicology Letters*, 323, 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2020.01.020>
- Lebedeva, N. N., Sulimov, A. V., Sulimova, O. P., Kotrovskaya, T. I., Gailus, T.** (2000). Cellular phone electromagnetic fields effects on bioelectric activity of human brain. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 28(1-2), 323-337.
- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.** (2012). *Gaceta Ecológica*, 54, 1-114. <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/148.pdf>
- Marinescu, I. E., Poparlan, C.** (2016). Assessment of GSM HF-radiation impact levels within the residential area of Craiova city. *Procedia Environmental Sciences*, 32(2016), 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.03.022>
- Mohler, E., Frei, P., Braun-Fahrländer, C., Fröhlich, J., Neubauer, G., Röösl, M.** (2010). Effects of everyday radiofrequency electromagnetic-field exposure on sleep quality: a cross-sectional study. *Radiation Research*, 174(3), 347-356. <https://doi.org/10.1667/RR2153.1>
- Mortazavi, S.M.J., Rahimi, S., Talebi, A; Soleimani, A; Rafati, A.** (2015). Survey of the effects of exposure to 900 MHz radiofrequency radiation emitted by a GSM mobile phone on the pattern of muscle contractions in an animal model. *Journal of Biomedical Physics & Engineering*, 5(3), 121-132.
- Paulraj, R., Behari, J.** (2006). Single strand DNA breaks in rat brain cells exposed to microwave radiation. *Mutation Research*, 596(1-2), 76-80. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2005.12.006>
- Persson, B.R.R., Salford, L.G., Brun, A.** (1997). Blood-brain barrier permeability in rats exposed to electromagnetic fields used in wireless communication. *Wireless Networks*, 3(6), 455-461. <https://doi.org/10.1023/a:1019150510840>
- R Development Core Team.** (2014). R: A language and environment for statistical computing (Version 3.4.3). Vienna, Austria: R Foundation for statistical computing. <https://www.r-project.org/>
- Richter, E., Berman, T., Ben-Michael, E., Laster, R., Westin, J.B.** (2000). Cancer in radar technicians exposed to radiofrequency/microwave radiation: sentinel episodes. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 6(3), 187-193. <https://doi.org/10.1179/oeh.2000.6.3.187>
- Röösl, M., Dongus, S., Jalilian, H., Feychting, M., Eyers, J., Esu, E., Oringanje, C. M., Meremikwu, M., Bosch-Capblanch, X.** (2021). The effects of radiofrequency electromagnetic fields exposure on tinnitus, migraine and non-specific symptoms in the general and working population: A protocol for a systematic review on human observational studies. *Environment International*, 157, 106852. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106852>
- Rubin, G.J., Nieto-Hernández, R., Wessely, S.** (2010). Idiopathic environmental intolerance attributed to electromagnetic fields (formerly 'electromagnetic hypersensitivity'): An updated systematic review of provocation studies. *Bioelectromagnetics*, 31(1), 1-11. <https://doi.org/10.1002/bem.20536>
- Salford, L.G., Brun, A.E., Eberhardt, J.L., Malmgren, L., Persson, B. R.** (2003). Nerve cell damage in mammalian brain after exposure to microwaves from GSM mobile phones. *Environmental Health Perspectives*, 111(7), 881-883. doi: 10.1289/ehp.6039
- Thomas, S., Heinrich, S., von Kries, R., Radon, K.** (2010). Exposure to radio-frequency electromagnetic fields and behavioral problems in Bavarian children and adolescents. *European Journal of Epidemiology*, 25(2), 135-141. <https://doi.org/10.1007/s10654-009-9408-x>

- Tlacuilo-Parra, A., Garibaldi-Covarrubias, R., Romo-Rubio, H., Soto-Sumuano, L., Ruiz-Chávez, C. F., Suárez-Arredondo, M., Sánchez-Zubieta, F., Gallegos-Castorena, S.** (2017). Geographical distribution and cluster detection of childhood leukemia in the metropolitan area of Guadalajara, Mexico. *Revista de Investigación Clínica*, 69(2017), 159-165.
- Vian, A., Davies, E., Genraud, M., Bonnet, P.** (2016). Plant responses to high frequency electromagnetic fields. *BioMed Research International*, 2016, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2016/1830262>
- Velizarov, S., Raskmark, P., Kwee, S.** (1999). The effects of radiofrequency fields on cell proliferation are non-thermal. *Bioelectrochem Bioenerg*, 48(1), 177-180. [https://doi.org/10.1016/s0302-4598\(98\)00238-4](https://doi.org/10.1016/s0302-4598(98)00238-4)
- Wigle, J.** (2010). The “Xochimilco model” for managing irregular settlements in conservation land in Mexico City. *Cities*, 27(5), 337-347. <https://doi.org/10.1016/j.cities.2010.04.003>
- Yorgancilar, E., Dasdag, S., Akdag, M. Z., Akkus, Z., Akdag, M., Topcu, I.** (2017). Does all-day and long-term exposure to radiofrequency radiation emitted from Wi-Fi affect hearing? *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 31(6), 1204-1209. <https://doi.org/10.1080/13102818.2017.1373033>
- Zazouli, N. A., Monazzam, M. R., Yazdani, C. J., Hosseinzadeh, F.** (2013). Evaluation of extremely low-frequency magnetic field (ELF) at Tehran City. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 22(2), 146-151.

Artículo original

## Análisis DFT de fosforeno y fosforeno oxidado como materiales adsorbentes de $\text{Cu}^{2+}$ a partir de una solución acuosa

### DFT analysis of phosphorene and oxidized phosphorene as $\text{Cu}^{2+}$ adsorbent materials from aqueous solution

Elizabeth Flórez\*, Julián Correa

Grupo de Materiales con Impacto, Mat&mpac, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Medellín, Medellín, Colombia

Artículo de posesión para admisión de Elizabeth Flórez Yepes como miembro correspondiente de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

## Resumen

Se hizo un estudio sistemático utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para lograr una mejor comprensión del papel de la concentración de oxígeno en el fosforeno prístino durante la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  en sistemas acuosos. La caracterización electrónica del fosforeno y del fosforeno oxidado se calculó a partir de la brecha de energía y la dureza química. Los resultados permitieron concluir que los sistemas oxidados presentaron una brecha de energía y una dureza menores que las del sistema prístino. Además, a medida que aumentó la concentración de oxígeno, estos valores decrecieron. La interacción del  $\text{Cu}^{2+}$  con las diferentes superficies se caracterizó utilizando cargas atómicas, el índice de enlace y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los valores de la energía de adsorción indicaron que cuando el fosforeno está oxidado, la interacción con el  $\text{Cu}^{2+}$  fue más fuerte comparada con la de la superficie prístina. Asimismo, el aumento en la concentración de oxígeno mejoró las capacidades del fosforeno como adsorbente, lo cual se relaciona con la facilidad que tiene este sistema para la transferencia hacia el  $\text{Cu}^{2+}$  dados los reducidos valores de la brecha de energía y la dureza química. Nuestros resultados contribuyen a una mejor comprensión del efecto de la concentración de oxígeno en la superficie de fosforeno en la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que respalda la idea de que este tipo de materiales bidimensionales (2D) tiene uso potencial en la remoción de metales pesados de las aguas residuales.

**Palabras claves:** Simulación; DFT; Fosforeno; Metal pesado;  $\text{Cu}^{2+}$ ; Remediación; Rol del oxígeno.

## Abstract

We conducted a systematic study using the density functional theory (DFT) to provide a better understanding of the role of oxygen concentration in pristine phosphorene during  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption in aqueous systems. The electronic characterization of phosphorene and oxidized phosphorene was done by calculating the gap and the chemical hardness. From the results, we concluded that the oxidized systems have a lower gap and hardness than the pristine system and that as the oxygen concentration increases, these values decrease compared to the other systems. The interaction of  $\text{Cu}^{2+}$  with the different surfaces was characterized using atomic charges, bond index, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The adsorption energy values indicated that when phosphorene is oxidized, the interaction with  $\text{Cu}^{2+}$  is stronger compared to the pristine system and that the increase in the oxygen concentration also increases the adsorption capacity of phosphorene, which is related to the ease that this system has for the transfer to  $\text{Cu}^{2+}$  due to its small gap and chemical hardness values. Our results contribute to a better understanding of the effect of phosphorene surface oxygen concentration on  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption reinforcing the idea that this type of 2D materials may potentially be used for heavy metal removal from wastewater.

**Keywords:** Simulation; DFT; Phosphorene; Heavy metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ); Remediation; Oxygen role.

**Citación:** Flórez E., Correa J. Análisis DFT de fosforeno y fosforeno oxidado como materiales adsorbentes de  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de una solución acuosa. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):151-159, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefy.n.1763>

**Editor:** Luis Fernando Echeverri

**\*Correspondencia:**  
Elizabeth Flórez; [elflorez@udem.edu.co](mailto:elflorez@udem.edu.co)

**Recibido:** 6 de septiembre de 2022

**Aceptado:** 13 de febrero de 2023

**Publicado en línea:** 20 de febrero de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional



## Introducción

Los metales pesados son conocidos como contaminantes tóxicos y no biodegradables que pueden ser nocivos para el medio ambiente y la salud humana (Wijaya *et al.*, 2013; Uogintè *et al.*, 2019; Mason *et al.*, 2014).

Aunque es un elemento esencial para el metabolismo de los animales, el cobre y su consumo excesivo pueden tener efectos toxicológicos graves como vómitos, calambres, convulsiones e, incluso, la muerte (Huang *et al.*, 2007). Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), el contenido máximo de cobre en el agua debe ser de 1,3 mg/L. Por lo tanto, la concentración de Cu (II) en las aguas residuales debe reducirse al mínimo antes de verterlas al medio ambiente.

Por esta razón, se han investigado muchas tecnologías para la remoción de Cu (II) de las aguas residuales, principalmente las basadas en métodos de adsorción, intercambio iónico, precipitación química, filtración por membrana, electrolisis u ósmosis inversa (Ugwu *et al.*, 2022). La adsorción es el proceso más utilizado debido a su gran eficiencia, bajo costo y fácil operación. La búsqueda de un adsorbente “barato, eficiente y novedoso” es el principal reto de los procesos de adsorción. Varios adsorbentes como los biocarbones, los carbones activos, los nanotubos de carbono, el grafeno, los óxidos de grafeno, los puntos cuánticos de carbono (CD), las nanopartículas, la caolinita, y las zeolitas modificadas, entre otros (Hoangh *et al.*, 2022; Ajith, 2021; Hamid *et al.*, 2022; Pan *et al.*, 2022), se han estudiado tanto experimental como computacionalmente, y se ha encontrado que los materiales a base de carbono son los sistemas más prometedores para eliminar los metales pesados de las aguas contaminadas. Entre estos, los materiales bidimensionales (2D), por ejemplo los puntos cuánticos de carbono (CQD), se han propuesto como buenos candidatos para la remediación y los sensores de metales pesados debido a su alta estabilidad, bajo costo de fabricación, baja toxicidad, y otras ventajas (Liaquat *et al.*, 2022; Ullah *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2022).

Por otro lado, desde el 2014 los materiales bidimensionales a base de fosforeno han recibido una considerable atención debido a sus notables propiedades optoelectrónicas que, entre otras, los convierten en una nueva alternativa frente a los materiales bidimensionales basados en carbono. Por ejemplo, en la eliminación de contaminantes, Chen *et al.* (2017) encontraron que el fosforeno tiene una mayor capacidad de adsorción de arsénico que el grafeno, con valores de 4,83 mg/g y 1,33 mg/g, respectivamente. A partir de estos resultados cabe esperar que los materiales a base de fosforeno sean excelentes candidatos para la eliminación de otros metales pesados.

En este contexto, el objetivo del presente estudio fue determinar la aplicación potencial de materiales basados en puntos cuánticos de fosforeno en el tratamiento de aguas residuales, específicamente para la adsorción de Cu<sup>2+</sup>.

## Detalles computacionales

Se utilizaron cálculos cuánticos para simular la adsorción de Cu<sup>2+</sup> por parte del fosforeno y el fosforeno oxidado con base en la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el funcional híbrido de correlación y de intercambio B3LYP (Becke, 1993). Los métodos DFT han sido ampliamente utilizados para el estudio de este tipo de sistemas debido a que logran una buena precisión a un costo computacional razonable (Kharwar & Singh, 2021; Menazea *et al.*, 2020; Srivastava & Srivastava, 2021). Además, se utilizó una base 6-31 G (d, p) para los átomos de P, H y O y la base DEF2TZVP (Weigend & Ahlrichs, 2005) para el Cu<sup>2+</sup>.

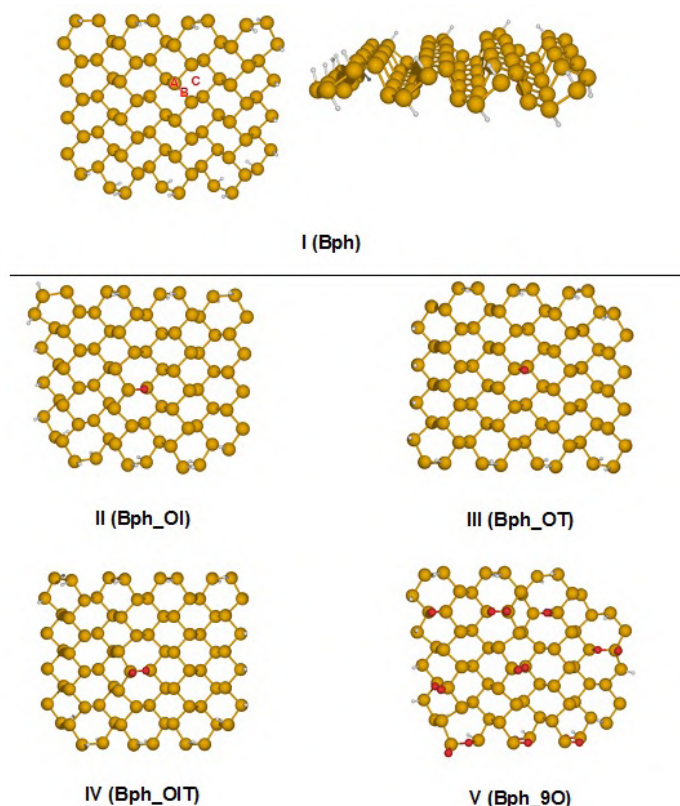
Se estudió el efecto de la oxidación del fosforeno en la adsorción de Cu<sup>2+</sup>, para cuyo análisis se construyen sistemas en que los átomos de oxígeno se pueden intercalar en el fosforeno, los oxígenos adsorbidos se pueden superponer a un átomo de fósforo o intercalarse en los sitios intersticiales. Algunos resultados previos muestran que los sitios más favorables para la adsorción de los átomos de oxígeno es la posición ‘sobre’ (Gómez-

Pérez, *et al.*, 2020). Sin embargo, con la temperatura y el incremento de la concentración, tanto los resultados experimentales como los teóricos muestran que el fosforeno oxidado contiene una combinación de sitios ‘sobre’ e intersticiales. Por lo anterior, en este trabajo se consideraron ambas opciones. La posición de los átomos ‘sobre’ e intersticiales se tomó de forma arbitraria incorporando un átomo de oxígeno (O) en diferentes posiciones: i) un oxígeno intersticial (Bph\_OI) (Figura 1); ii) un oxígeno ‘sobre’ (Bph\_OT) (Figura 1), y un oxígeno intersticial y un oxígeno ‘sobre’ (Bph\_OIT) (Figura 1). Además, se estudió la concentración de oxígeno en la superficie; para ello se modelaron nueve posiciones OIT (Bph\_9OIT). Con base en la geometría optimizada, se evaluaron diferentes modos de adsorción del Cu<sup>2+</sup>; estas posiciones se resumieron en las de ‘sobre’, ‘puente’ y ‘hueco’ (A, B y C, respectivamente, en la figura 1).

Cabe resaltar que en todos los sistemas las optimizaciones se realizan dejando libre todos los átomos. Ahora, dado que en este trabajo se consideraron sistemas finitos (hojuelas o puntos cuánticos 2D), para tratar el efecto de los bordes los átomos de fósforo en los bordes se sometieron a pasivación con hidrógenos, de manera tal que se respetara la coordinación de cada átomo de fósforo. Asimismo, se consideró la posibilidad de que en los bordes quedaran átomos de oxígeno, tal como se observa en la figura 1.

La energía de adsorción (EA) de Cu<sup>2+</sup> sobre una superficie de fosforeno y de fosforeno oxidado se calculó considerando la Ecuación (1):

$$E_{EA} = E_{Cu^{2+}_{superficie}} - E_{Cu^{2+}} - E_{superficie} \quad \text{Ec. (1)}$$



**Figura 1.** Representación de los diferentes sistemas utilizados. I. Fosforeno limpio (Bph; P78H24) y representación de las posiciones iniciales del Cu (A: ‘sobre’. B: ‘puente’. C: ‘hueco’). Fosforeno oxidado II. Fosforeno con un átomo de oxígeno intersticial (Bph\_OI; P78H24). III. Fosforeno con un átomo de oxígeno ‘sobre’ a un átomo de fósforo (Bph\_OT; P78H24). IV Fosforeno con un átomo de oxígeno ‘sobre’ a un átomo de fósforo y un oxígeno intersticial (Bph\_OIT; P78H24). V. Fosforeno rico en oxígeno, 9 posición OIT (Bph\_9OIT; P75H2oO18)

En dicha ecuación, la  $ECu^{2+}_{superficie}$  es la energía total del sistema,  $Cu^{2+}/superficie$  de fosforeno u óxido de fosforeno,  $ECu^{2+}$  es la energía total de  $Cu^{2+}$ , y  $E_{superficie}$  es la energía total de la superficie. Para determinar el estado fundamental de todos los sistemas, se hizo un barrido de varias multiplicidades y después se utilizó la multiplicidad del estado fundamental para el análisis de los resultados como se explica en la primera parte de los resultados y discusión.

En todos los casos, se garantizó que fueran mínimos locales en la superficie de energía potencial que caracterizaran la ausencia de frecuencias imaginarias, lo que se llevó a cabo mediante análisis de frecuencias.

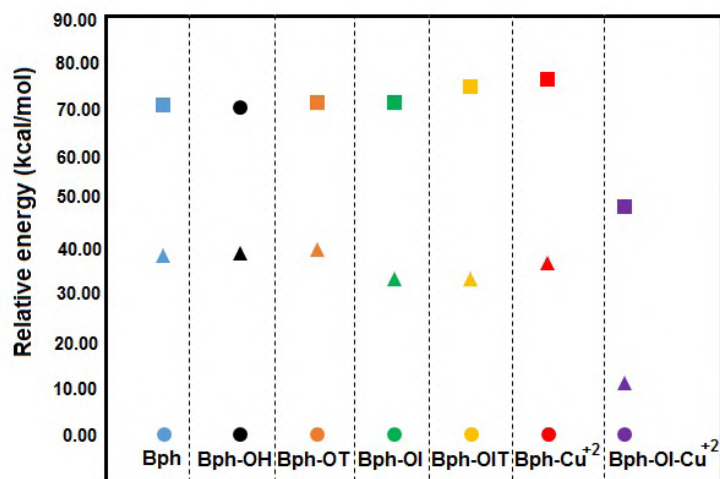
Los efectos de solvatación se estudiaron considerando el modelo de hidratación implícita de largo alcance mediante el uso del modelo continuo polarizado de formalismo de ecuación integral (IEFPCM) (Keith & Frisch, 1994). Además, se hizo el análisis de orbitales naturales de enlace (NBO 6.0) (Reed *et al.*, 1988) para establecer las cargas atómicas, así como los análisis de orden de enlace utilizando los índices de Wiberg. Todos los cálculos se realizaron con el *software* G09 (Frisch *et al.*, 2009). Las Coordenadas de los sistemas más estables, fosforeno, fosforeno oxidado y complejo  $Cu^{2+}$  - superficie se presentan en la **tabla S1**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1763/3345>.

## Resultados y discusión

En el estudio se evaluaron varias multiplicidades de espín para todos los sistemas de fosforeno y fosforeno oxidado. Para el complejo  $Cu^{2+}_{superficie}$  los barridos de multiplicidad se realizaron tomando solo los sistemas Bph\_  $Cu^{2+}$  y Bph\_OI-  $Cu^{2+}$  como sistemas prueba. Los resultados se muestran en la **figura 2**. Puede observarse que en todos los casos el sistema basal es el que presenta la más baja multiplicidad. Además, se evidencia que solo para el sistema Bph\_OI-  $Cu^{2+}$  la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado estuvo por debajo de 10 Kcal/mol, en tanto que para los otros sistemas dicha diferencia estuvo por encima de 30 Kcal/mol. Debido a esto, los resultados que se muestran a continuación se obtuvieron a partir de la información de cada sistema en su estado basal.

### Caracterización del fosforeno y el óxido de fosforeno

Para caracterizar la estabilidad y la reactividad química de los sistemas, se calcularon la brecha de energía y la dureza química ( $\eta$ ) como parámetros de la reactividad global del fosforeno y el fosforeno oxidado (**Tabla 1**).



**Figura 2.** Barrido de la multiplicidad de espín de los sistemas (fosforeno y fosforeno oxidado) y de la interacción de  $Cu^{2+}$  con el fosforeno, y un ejemplo de fosforeno oxidado. Se muestra la energía relativa a la multiplicidad de espín más baja para cada sistema (círculo: estado basal; triángulo: segundo estado excitado)

**Tabla 1.** Propiedades electrónicas del fosforeno, el fosforeno oxidado. Usando el teorema de Koopman (Koopmans, 1934) en términos de la energía del orbital ocupado más alto (HOMO) y el orbital desocupado más bajo (LUMO),  $\eta$  puede expresarse como:  $\eta \approx 1/2 (E - E)/LUMO HOMO$ .  $Gap = (E - E)/HOMO LUMO$ . Calculados utilizando los funcionales B3LYP, \*PW91PW, y \*\*M062x.

Sistemas	Índices (kcal/mol)	
	Brecha	$\eta$
<b>Bph</b>	67.82 (39.11)*(103.19)**	33.91 (19.56)*(51.60)**
<b>Bph_OI</b>	45.17 (15.84)*(86.50)**	22.58 (7.92)*(43.25)**
<b>Bph_OT</b>	69.39 (41.25)*(106.43)**	34.69 (20.62)*(53.21)**
<b>Bph_OIT</b>	67.90 (39.21)*(105.03)**	33.95 (19.61)*(52.51)**
<b>Bph_9OIT</b>	39.91 (10.59)*(82.72)**	19.95 (5.29)*(41.36)**

La brecha de energía indica si una molécula es dura o blanda, como establece el principio ácido-base duro-blando (HSAB) propuesto por Pearson (Pearson, 2005; Parr & Pearson, 1983). Así, un valor elevado de la brecha de energía denota una molécula dura y lo contrario si el valor es reducido, lo que conlleva que las moléculas con brechas pequeñas puedan donar electrones fácilmente y tengan alta reactividad.

Nuestros resultados sugieren que la oxidación en los sistemas Bph\_OI y Bph\_OIT casi no afectó la estabilidad química del fosforeno prístino, en tanto que en el sistema Bph\_OI y con el aumento en la concentración de oxígeno, el fosforeno se convirtió en un sistema más blando. En estos dos sistemas, la brecha de energía del fosforeno se redujo comparada con la superficie del prístino en 22,65 Kcal/mol y 27,91 Kcal/mol para Bph\_OI y Bph\_9OIT, respectivamente. Este mismo comportamiento se observó en la dureza química, con los sistemas Bph\_OI y Bph\_9OIT como los de menor valor de  $\eta$ .

A partir de estos resultados puede concluirse que para procesos de adsorción donde el mecanismo dominante se da por la transferencia de carga de la superficie hacia el metal, la eficiencia del fosforeno se podría mejorar con la oxidación de la superficie, en particular con el sistema Bph\_OI. Además, por el aumento en la concentración de oxígeno en la superficie (sistema Bph\_9OIT), la capacidad de adsorción del material aumentó considerablemente comparada con los demás sistemas con menor concentración de oxígeno y con la superficie del prístino.

Por otro lado, para validar los resultados y tendencias obtenidos utilizando el funcional B3LYP, se compararon los parámetros geométricos, la brecha de energía y la dureza química optimizando las estructuras con otros dos funcionales: PW91PW (Perdew & Wang, 1996) y M062x (Zhao & Truhlar, 2008). A partir de estos resultados puede concluirse que: i) las variaciones de la distancia y el ángulo para ambos funcionales está por debajo del 1 % comparadas con el B3LYP, donde en la mayoría de los casos no hay diferencia con el funcional PW91PW (ver figura S1 y figura S2 en <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1763/3345>); ii) la tendencia tanto para la brecha como para  $\eta$  no varía con el funcional, lo que evidencia que, al igual que con el B3LYP, ambos descriptores son menores para los sistemas oxidados, en particular para Bph\_OI y Bph\_9OIT.

#### Adsorción del Cu<sup>2+</sup> sobre el fosforeno y el óxido de fosforeno

Para el estudio de la adsorción de Cu<sup>2+</sup> sobre los diferentes sistemas, se calcularon diferentes modos de adsorción, los cuales se pueden resumir en tres sitios: ‘sobre’, ‘hueco’ y ‘puente’ (Figura 1, panel superior). En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción del ion (Cu<sup>2+</sup>) en el fosforeno y el fosforeno oxidado y se muestra el modo inicial y el final de la adsorción, así como las energías de adsorción de cada uno de los sistemas.

**Tabla 2.** Energías de adsorción (EA, Kcal/mol) de los diferentes modos de adsorción del  $\text{Cu}^{+2}$  con fosforeno y fosforeno oxidado

Sistemas	Modos de adsorción			
	Modo inicial → modo final			
<b>Bph</b>	sobre_P → hueco -18.01	hueco → hueco -17.99	puente → puente -16.70	
<b>Fosforeno oxidado</b>				
<b>Bph-OI</b>	sobre_P_O → sobre_P_O -12.54	hueco → hueco -25.89	puente → hueco -28.21	sobre-P → hueco -4.40
<b>Bph-OT</b>	sobre_O_P → hueco -23.77	sobre_P → sobre_P-sobre_O 1.72	hueco → hueco -21.80	puente → hueco -21.81
<b>Bph-OIT</b>	sobre_O_P → sobre_O_P -0.75	hueco → hueco (O) -25.50	sobre_P → sobre_P -2.96	puente → hueco -25.45
<b>Bph-9OIT</b>	sobre_O_P_O → puente_O_P_O -13.49	sobre_P_puente_O_P → puente_O_P_O -27.25	sobre_P → hueco -41.71	hueco → hueco -41.71
	bridge → puente_O_P_O -27.35			

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que: i) sin importar el modo inicial, casi siempre el modo final es el sitio 'hueco' en todos los sistemas; ii) el sitio que presenta una mayor interacción con  $\text{Cu}^{2+}$  es el sitio 'hueco'; iii) todos los sistemas oxidados presentan una mayor energía de adsorción que la superficie del prístino, y iv) cuando se aumenta la concentración de oxígeno (Bph\_9OIT) la energía de adsorción aumenta en 23,7 Kcal/mol y 13,5 Kcal/mol comparada, respectivamente, con el prístino (Bph) y el sistema con poca concentración de oxígeno que presenta mayor energía de adsorción (Bph\_OI). En la **tabla 3** se presenta un resumen de las estructuras de mayor energía de adsorción en cada uno de los sistemas. Con respecto a esta, se encontró la siguiente tendencia: Bph < Bph\_OT < Bph\_OIT < Bph\_OI < Bph\_9OIT. Además, cabe resaltar que esta tendencia se mantuvo al utilizar los funcionales PW91PW y M062x.

La distancia promedio del ion a la superficie no presentó ninguna tendencia clara que mostrara el efecto de la oxidación del fosforeno.

Por otro lado, se ha reportado que para sistemas basados en carbono el mecanismo principal en la adsorción de metales pesados se da por transferencia electrónica desde el sistema hacia el  $\text{M}^{2+}$ . Para determinar si en el fosforeno y el fosforeno oxidado esta

**Tabla 3.** Valores de distancias (D:  $\text{Cu}^{2+}$  - superficie), energía de adsorción (EA), calculados usando los funcionales B3LYP, \*PW91PW y \*\*M062x y diferencia de carga ( $\Delta Q$ ) para la adsorción de  $\text{Cu}^{+2}$  sobre fosforeno y fosforeno oxidado

Sistemas	EA (kcal/mol)	D (Å)	$\Delta Q$ (e)	Índice de Wiberg (total para el Cu)
<b>Bph</b>	-18.01 (39.97)*(-14.40)**	2.41	1.38	1.08
<b>Bph_OI</b>	-28.21 (46.67)*(0.82)**	2.39	1.40	1.14
<b>Bph_OT</b>	-23.77 (43.45)*	2.33	1.37	1.11
<b>Bph_OIT</b>	-25.50 (45.77)*	2.32	1.38	1.11
<b>Bph_9OIT</b>	-41.71 (59.75)*(24.23)**	2.23	1.40	1.15



podría ser el mecanismo principal, se calculó el  $\Delta Q$ , el cual representa la cantidad de electrones que gana el Cu después de la adsorción en cada uno de los sistemas. En la **tabla 3** puede observarse que los sistemas en donde se dio la mayor transferencia electrónica fueron el Bph\_OI y el Bph\_9OIT. En cuanto al índice de Wiberg, se observó que los sistemas con mayores valores del índice fueron el Bph\_OI y el Bph\_9OIT. Se podría concluir que la transferencia electrónica y la fortaleza del enlace cumplen un papel en las interacciones del fosforeno y el fosforeno oxidado con metales pesados, en las que los sistemas con mayores valores en estos parámetros presentan una mayor fuerza en la interacción Cu<sup>2+</sup> - complejo.

Para determinar si hay interacción del metal pesado con un adsorbente, una de las técnicas espectroscópicas más utilizada es la XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X). Una de las señales que se sigue es la Cu(2p). En este estudio se determinó la energía del núcleo del átomo de Cu como energía de enlace del núcleo (*core electron binding energy*, CEBE) de acuerdo con el teorema de **Koopmans** (1934). Se encontraron las siguientes energías para el Cu(2p): 934.838 eV, 925.443 eV, 924.999 eV, 925.015 y 924.982 eV para Cu<sup>2+</sup>, Bph\_OI, Bph\_OT, Bph\_OIT y Bph\_9OIT, respectivamente. De estos resultados puede concluirse que en sistemas de fosforeno y fosforeno oxidado, la señal 2p del Cu<sup>2+</sup> es sensible para este tipo de interacciones y que podrían utilizarse para estudiar el efecto del oxígeno en la superficie del prístino en la remoción de metales pesados.

## Conclusiones

En el presente estudio se evaluó el posible uso del fosforeno y el fosforeno oxidado como adsorbentes de Cu<sup>2+</sup> en medio acuoso con base en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los resultados obtenidos evidenciaron que la oxidación del fosforeno modificó sus propiedades electrónicas favoreciendo los procesos de transferencia de carga hacia el Cu<sup>2+</sup>. Además, que el aumento en la concentración de oxígeno aumentó la capacidad de adsorción del Cu<sup>2+</sup> comparado con el sistema prístino. Estos resultados abren una ventana para el uso de este tipo de materiales 2D en la adsorción de metales pesados.

## Información suplementaria

Ver información suplementaria en <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1763/3345>

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Medellín (UdeM) por el apoyo brindado a la realización del presente trabajo.

## Contribución de los autores

EF y JC: escritura y la redacción del documento; EF: realización de los cálculos.

## Conflicto de intereses

Los autores declaramos que no existe conflicto de intereses.

## Referencias

- Ajith, M.P., Aswathi, M., Priyadarshini, E., Rajamani, P.** (2021). Recent innovations of nanotechnology in water treatment: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 342, 126000. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126000>
- Becke, A.D.** (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Chen, O.P., Lin, Y. J., Cao, W. Z., Chang, C. T.** (2017). Arsenic removal with phosphorene and adsorption in solution. *Materials Letters*, 190, 280-282. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.030>

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., . . . Fox, D.J. (2009). Gaussian 09 Revision E.01. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT.
- Gómez-Pérez, J.F., Correa, J.D., Bartus Pravda, C., Kónya, Z., Kukovec, Á. (2020). Dangling-to-Interstitial Oxygen Transition and Its Modifications of the Electronic Structure in Few-Layer Phosphorene. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(44), 24066-24072. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06542>
- Hamid, Y., Liu, L., Usman, M., Naidu, R., Haris, M., Lin, Q., Ulhassan, Z., Hussain M.I., Yang, X. (2022). Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water. *Journal of Hazardous Materials*, 437, 129337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129337>
- Hoang, A.T., Nizetic, S., Cheng, C.K., Luque, R., Thomas, S., Banh, T.L., Pham, V.V., Nguyen, X.P. (2022). Heavy metal removal by biomass-derived carbon nanotubes as a greener environmental remediation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 287, 131959. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131959>
- Huang, Y. H., Hsueh, C. L., Cheng, H. P., Su, L.C., Chen, C. Y. (2007). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 406-411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.061>
- Keith, T.A., Frisch, M.J. (1994). Inclusion of Explicit Solvent Molecules in a Self-Consistent-Reaction Field Model of Solvation. En D. A. Smith, *Modeling the Hydrogen Bond* (pp 22-35). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0569.ch003>
- Kharwar, S., Singh, S. (2021). First-principles investigation of zigzag graphene nanoribbons based nanosensor for heavy metal detector. *Materials Today: Proceedings*, 47, 2227-2231. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.183>
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*, 1, 104-113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
- Liaquat, H., Imran, M., Latif, S., Hussain, N., Bilal, M. (2022). Multifunctional nanomaterials and nanocomposites for sensing and monitoring of environmentally hazardous heavy metal contaminants. *Environmental Research*, 214, 113795. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113795>
- Mason, L.H., Harp, J. P., Han, D.Y. (2014). Pb Neurotoxicity: Neuropsychological Effects of Lead Toxicity. *BioMed Research International*, 214, Article ID 840547, 8 pages. <https://doi.org/10.1155/2014/840547>
- Menazea, A.A., Ezzat, H.A., Omara, W., Basyouni, O.H., Ibrahim, S. A., Mohamed, A.A., Tawfik, W., Ibrahim, M.A. (2020). Chitosan/graphene oxide composite as an effective removal of Ni, Cu, As, Cd and Pb from wastewater. *Computational and Theoretical Chemistry* 1189, 112980. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112980>
- Pan, J., Gao, B., Guo, K., Gao, Y., Xu, X., Yue, Q. (2022). Insights into selective adsorption mechanism of copper and zinc ions onto biogas residue-based adsorbent: Theoretical calculation and electronegativity difference. *Science of the Total Environment*, 805, 150413. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150413>
- Parr, R.G., Pearson, R.G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7512-7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Pearson, R.G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences volume*, 117, 369-377. <https://doi.org/10.1007/BF02708340>
- Perdew, J.P., Burke, K., Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physica Review B*, 54(23), 16533-16539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
- Reed, A.E., Curtiss, L.A., Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 8, 899-926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- Srivastava, M., Srivastava, A. (2021). DFT analysis of nitrogen and Boron doped Graphene sheet as lead detector. *Materials Science and Engineering B*, 269, 115165. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115165>
- Ugwu, E.I., Othmani, A., Nnaji, C.C. (2022). A review on zeolites as cost-effective adsorbents for removal of heavy metals from aqueous environment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 8061-8084. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03560-3>

- Ullah, N., Mansha, M., Khan, I., Qurashi, A.** (2018). Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges. *Trends in Analytical Chemistry*, 100, 155-166. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.01.002>
- Uogintė, I., Lujanienė, G., Mažeika, K.** (2019). Study of Cu (II), Co (II), Ni (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using magnetic Prussian blue nano-sorbent. *Journal of Hazardous Materials*. *Journal of Hazardous Materials*, 269, 226-235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.039>
- Wang, X., Kong, L., Zhou, S., Ma, C., Lin, W., Sun, X., Kirsanov, D., Legin, A., Wan, H., Wang, P.** (2022). Development of QDs- based nanosensors for heavy metal detection: A review on transducer principles and in- situ detection. *Talanta*, 239, 122903. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122903>
- Weigend, F., Ahlrichs, R.** (2005). Balanced basis sets of split valences, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
- Wijaya, A.R., Ouchi, A. K., Tanaka, K., Cohen, M.D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R., Ohde, S.** (2013). Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implication for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *Journal of Geochemical Exploration*, 126-127, 45-54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.009>
- Zhao, Y., Truhlar, D.** (2008). Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res*, 41(2), 157-167. <https://doi.org/10.1021/ar700111a>

Artículo original

## Comparación numérica de métodos tipo Newton generalizado y el algoritmo extragradiante para el problema de complementariedad no lineal

### Numerical comparison of generalized Newton-type methods and the extragradient algorithm for the nonlinear complementarity problem

✉ Favián Arenas-Aparicio\*, ✉ Diego Zambrano V

Departamento de Matemáticas, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia

#### Resumen

En este artículo realizamos una comparación numérica de dos métodos tipo Newton generalizado, que utilizan las funciones de complementariedad mínimo y Fisher - Burmeister, respectivamente y un método que utiliza proyecciones llamado algoritmo extragradiante. Dado que el problema de complementariedad no lineal es de gran interés para muchos investigadores por sus numerosas aplicaciones en Ingeniería y Física, presentamos un estudio numérico comparativo que permita elegir uno de los métodos según la necesidad.

**Palabras clave:** complementariedad; método de Newton; proyecciones ortogonales.

#### Abstract

In this paper we carry out a numerical comparison of two generalized Newton-type methods, which use the minimum complementarity and Fisher-Burmeister functions, respectively, and a method that uses projections called the extragradient algorithm. Since the nonlinear complementarity problem is of great interest to many researchers due to its numerous applications in Engineering and Physics, we present a comparative numerical study that allows choosing one of the methods according to the need.

**Keywords:** Complementarity; Newton's method; orthogonal projections.

#### Introducción

Sea  $F: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ , donde  $F(\mathbf{x}) = (F_1(\mathbf{x}), F_2(\mathbf{x}), \dots, F_n(\mathbf{x}))^T$  es una función continuamente diferenciable y no lineal. El problema de complementariedad no lineal (PCNL) consiste en hallar un vector  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$  tal que

$$\mathbf{x} \geq 0 ; \quad F(\mathbf{x}) \geq 0 ; \quad \mathbf{x}^T F(\mathbf{x}) = 0, \quad (1)$$

en este contexto la expresión  $\mathbf{y} \geq 0$  para  $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_n) \in \mathbb{R}^n$  significa que  $y_i \geq 0$  para  $i = 1, 2, \dots, n$ . De la tercera condición de (1), tenemos que  $x_i F_i(\mathbf{x}) = 0$ , por tanto,  $x_i = 0$  o  $F_i(\mathbf{x}) = 0$ .

El problema de complementariedad no lineal tiene importantes aplicaciones en diferentes áreas como la economía (Ferris & Pang, 1997), ingeniería, investigación de operaciones, problemas de contacto mecánico y fricción (Anitescu *et al.*, 1997), equilibrio de tráfico

**Citación:** Arenas-Aparicio F, Zambrano V. D. Comparación numérica de métodos tipo Newton generalizado y el algoritmo extragradiante para el problema de complementariedad no lineal. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):160-171, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1761>

**Editor:** Francisco José Marcellán

**\*Correspondencia:**

Favián Arenas-Aparicio;  
farenas@unicauca.edu.co

**Recibido:** 6 de septiembre de 2022

**Aceptado:** 18 de enero de 2023

**Publicado en línea:** 7 de febrero de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

(Chen *et al.*, 2010), lubricación elasto-electrodinámica (Kostreva, 1984). Además tiene estrecha relación con otros campos de la matemática como lo son la teoría de punto fijo, análisis no lineal, así como modelación matemática y análisis numérico.

El PCNL trae consigo implícitamente la búsqueda de un equilibrio entre la variable del problema y el valor que toma la función que define el problema en dicha variable. De ello se sigue la importancia de PCNL en la física, economía e ingeniería. La comunidad matemática ha tomado gran interés en diversos métodos que permitan dar solución al PCNL, entre ellos los métodos que utilizan proyecciones ortogonales (Xiu & Zhang, 2003) (Facchinei & Pang, 2003a) (Facchinei & Pang, 2003b).

Los métodos de proyección son conceptualmente simples. Hay dos características comunes a todos los métodos de esta clase. La primera es que su implementación requiere la capacidad de calcular eficientemente la proyección sobre un conjunto convexo cerrado. Esta característica ciertamente limita la aplicabilidad de los métodos, especialmente cuando dicha proyección es computacionalmente costosa o difícil. La segunda característica es que los métodos no requieren el uso de las derivadas de la función objetivo y no involucran ningún cálculo complejo, salvo las que podría tener lo mencionado anteriormente. En el caso particular que nos concierne, el PCNL tiene como región factible el ortante no negativo del hiperespacio, eso facilita el cálculo de la proyección y es extremadamente simple.

El métodos de proyección que utilizaremos provienen del método de proyección de gradiente de (Goldstein, 1964) y (Levitin & Polyak, 1966) para minimización restringida a una caja, y fueron estudiados en la década de los 70 por muchos investigadores. Su esquema iterativo es el siguiente, para  $\mathbf{x}_k \in X$ , donde  $X$  es un conjunto no vacío y convexo,

$$\mathbf{x}_{k+1} = P_X(\mathbf{x}_k - \alpha F(\mathbf{x}_k)), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Donde  $P_X(y)$  es la proyección ortogonal de  $y$  sobre  $X$  y  $\alpha > 0$  es un número fijo. Al usar el teorema de punto fijo de Banach, se sigue que el método es globalmente convergente si  $F$  es fuertemente monótona y Lipschitz continua, siempre que el número  $\alpha > 0$  sea suficientemente pequeño. Además, tiene convergencia lineal (Xiu & Zhang, 2003). Debido a que la elección para  $\alpha$  no se muestra explícitamente, el método de proyección no puede ejecutarse bien, ya que debe su eficacia a encontrar un  $\alpha$  óptimo. Por otra parte, las suposiciones utilizadas en la prueba de convergencia son bastante fuertes.

Estos inconvenientes motivan diversas modificaciones y variantes del método y, por lo tanto, una clase bastante amplia de métodos de tipo proyección para resolver (1). Claramente, este tipo de métodos utiliza poco almacenamiento. También puede eliminar y agregar muchas restricciones del conjunto activo en cada iteración. Además, este tipo de métodos tiene algunas propiedades de convergencia interesantes bajo el supuesto de que  $F$  sea continua yseudomonótona (Xiu & Zhang, 2003), por lo tanto, atrae la atención de muchos investigadores.

Entre los métodos de proyección, existe uno que ejecuta dos proyecciones por iteración, aunque esto sin duda requiere el doble de cálculos, el beneficio es significativo. Este algoritmo fue implementado por (Korpelevich, 1976) al cual llamó *algoritmo extragradiante* y fue propuesto con la intención de resolver una clase de problemas llamados Problema de desigualdades variacionales (PDV). Se ha demostrado que el algoritmo extragradiante converge con una tasa lineal.

Por otro lado, en la literatura sobre complementariedad no lineal la estrategia más utilizada para resolver el PCNL consiste en reformular el problema de complementariedad no lineal como un sistema de ecuaciones no lineales, no diferenciable (Yong, 2010). Esta reformulación se hace utilizando un tipo de funciones especiales llamadas funciones de complementariedad. De estas las más utilizadas de son: la función mínimo (Pang & Qi, 1993) y la función de Fisher - Burmaister (Fischer & Kanzow, 1996).



Posteriormente, al tener un sistema de ecuaciones no lineales, los métodos más eficientes en estos casos son los métodos tipo Newton (**Abaffy et al.**, 1984) (**Broyden et al.**, 1972); sin embargo, al no tener diferenciabilidad no podemos hablar de matriz Jacobiana, pero sí de un conjunto de matrices llamado jacobiano generalizado. Este concepto fue presentado por (**Clarke**, 1975), que extiende el de matriz jacobiana para algunas funciones no diferenciables.

Con este nuevo ingrediente se construyen los métodos tipo Newton generalizados, que han demostrado tener buenas cualidades de convergencia. Estos al igual que en los casos diferenciables, en cada iteración resuelven un sistema de ecuaciones lineales. Se ha demostrado que para algunas funciones converge con una tasa cuadrática.

Tenemos ahora en la mesa dos estrategias para resolver el PCNL que, teóricamente, una tiene ventajas marcadas, pero no se han comparado numéricamente ante una lista de problemas de prueba.

Este artículo lo organizamos de la siguiente forma: en la **Sección 2**, presentamos algunos resultados teóricos relacionados con los métodos que utilizan proyecciones. Entre dichos resultados estará cómo el PCNL es un caso particular del PDV. En la **Sección 3**, describimos el método de Newton generalizado y luego, en la **Sección 4** presentamos los resultados numéricos obtenidos al resolver el PCNL mediante el algoritmo extragradiente y mediante dos métodos de Newton generalizado. Finalmente, en la **Sección 5**, hacemos algunos comentarios finales.

## Proyecciones para resolver el PCNL

En esta sección, presentamos algunas definiciones y resultados teóricos que han sido demostrados previamente por algunos autores y que serán muy útiles en el desarrollo de nuestro trabajo.

**Definición 1. Proyector euclidiano (Facchinei y Pang, 2003a)** Sea  $X$  un conjunto convexo, cerrado y no vacío de  $\mathbb{R}^n$ . Para cada vector  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$  existe un vector único  $\bar{\mathbf{x}}_k \in X$  que está más cerca de  $\mathbf{x}$  en la norma euclidiana. Este vector más cercano  $\bar{\mathbf{x}}_k$  se llama la proyección (euclidiana) de  $\mathbf{x}$  sobre  $X$  y se denota como  $P_X(\mathbf{x})$ . La función  $P_X: \mathbf{x} \mapsto P_X(\mathbf{x})$  se llama el proyector euclidiano sobre  $X$ . Por definición,  $P_X(\mathbf{x})$  es la solución única del problema de minimización convexo en la variable  $\mathbf{x}$ , donde  $\mathbf{x}$  se considera fijo. Luego,

$$P_X(\mathbf{x}) = \arg \min \{ \|\mathbf{w} - \mathbf{x}\| : \mathbf{w} \in X \}, \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n.$$

Geoméricamente, la Figura 1 ilustra el por qué de la unicidad de  $P_X(\mathbf{x})$  cuando el conjunto  $X$  es convexo. En contraste, la Figura 2 nos presenta un conjunto  $X$  no convexo, por ende, dualidad de proyecciones.

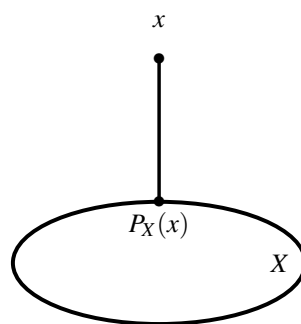


Figura 1.  $X$  convexo.

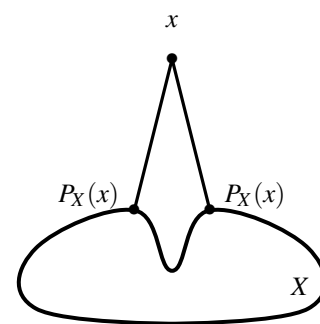


Figura 2.  $X$  no convexo.

Un caso particular, ocurre cuando  $X = \{y \in \mathbb{R}^n : y_i \geq 0, i = 1, \dots, n\}$  para el cual la proyección se calcula de la siguiente forma,

$$[P_X(x)]_i = \begin{cases} x_i, & \text{si } x_i \geq 0 \\ 0, & \text{si } x_i < 0 \end{cases}$$

**Definición 2.** *PDV (Xiu & Zhang, 2003) Sea  $X$  un conjunto convexo, cerrado y no vacío de  $\mathbb{R}^n$ , y sea  $F$  una función continuamente diferenciable. El problema de desigualdades variacionales consiste en hallar  $x \in X$  tal que*

$$F(x)^T (y - x) \geq 0, \quad \text{para todo } y \in X, \quad (3)$$

y lo notaremos por  $PDV(F, X)$ .

Un resultado importante, que relaciona las proyecciones ortogonales con el PDV, es el siguiente.

**Teorema 1.** (Facchinei & Pang, 2003a) *Sea  $X$  un conjunto convexo cerrado no vacío de  $\mathbb{R}^n$ . Las siguientes afirmaciones son válidas*

- (a) *Para cada  $x \in \mathbb{R}^n$ ,  $P_X(x)$  existe y es único.*
- (b) *Para cada  $x \in \mathbb{R}^n$ ,  $P_X(x)$  es el único vector en  $X$  que satisface la desigualdad:*

$$(y - P_X(x))^T (P_X(x) - x) \geq 0, \quad \text{para todo } y \in X. \quad (4)$$

- (c) *Para dos vectores cualesquiera  $u, v \in \mathbb{R}^n$*

$$(P_X(u) - P_X(v))^T (u - v) \geq \|P_X(u) - P_X(v)\|_2^2. \quad (5)$$

Dado que implementaremos un método desarrollado para el PDV, con el fin de resolver el PCNL, a continuación demostramos que el PCNL es un caso particular de PDV.

**Lema 1.** *Sea  $X = \mathbb{R}_+^n$ , donde  $\mathbb{R}_+^n$  es el ortante no negativo de  $\mathbb{R}^n$ .  $x_*$  es una solución del PCNL si y solo si  $x_*$  es una solución del PDV( $\mathbb{R}_+^n, F$ ).*

*Demostración.* Sea  $x_*$  una solución del PCNL y  $y \in \mathbb{R}_+^n$ . Entonces,

$$F(x_*)^T (y - x_*) = F(x_*)^T y - F(x_*)^T x_* = F(x_*)^T y,$$

pero como  $F(x_*) \geq 0$  (por ser  $x_*$  solución del PCNL) y  $y \geq 0$  podemos inferir que  $F(x_*)^T y \geq 0$  en consecuencia,

$$F(x_*)^T (y - x_*) \geq 0$$

y como  $y \in \mathbb{R}_+^n$  es cualquier vector, concluimos que  $x_*$  es una solución del PDV( $\mathbb{R}_+^n, F$ ).

Recíprocamente, si  $x_*$  es una solución del PDV( $\mathbb{R}_+^n, F$ ) entonces,  $x_* \geq 0$  y la hipótesis del problema de desigualdades variacionales se satisface para cualquier vector  $y \in \mathbb{R}_+^n$ . En particular, si  $y = 0$  y si  $y = 2x_*$  obtendríamos respectivamente que:  $F(x_*)^T x_* \leq 0$  y que  $F(x_*)^T x_* \geq 0$  por lo tanto, concluimos que

$$F(x_*)^T x_* = 0.$$

Análogamente, si suponemos que  $y = x + e_i$ , donde  $e_i$  es el  $i$ -ésimo vector canónico de  $\mathbb{R}^n$  entonces, por la hipótesis del problema de desigualdades variacionales, podemos concluir que  $F_i(x_*) \geq 0$  para cada  $i = 1, 2, \dots, n$ , en consecuencia,  $F(x_*) \geq 0$  y por lo tanto,  $x_*$  es una solución del PCNL.  $\square$

El **lema 1** garantiza que el conjunto solución del  $PDV(\mathbb{R}_+^n, F)$  y el conjunto solución del PCNL son iguales. Por lo tanto podemos utilizar todas las propiedades de las  $PDV$  y las propiedades de convergencia de los métodos creados para resolverlo, como ocurre con el siguiente algoritmo.

### Algoritmo extragradiante

En esta sección, presentamos el algoritmo extragradiante para resolver el PCNL, el cual es un algoritmo de proyección, que ejecuta dos proyecciones por iteración. Aunque, sin duda, esto requiere el doble de la cantidad de cálculos, el beneficio es significativo porque el algoritmo resultante es aplicable al problema de complementariedad no lineal, además, este tipo de métodos tiene algunas propiedades de convergencia interesantes bajo los supuestos de que  $F$  es Lipschitz continua y pseudomonótona. El algoritmo extragradiante presentado a continuación como **Algoritmo 1** debe su nombre de la evaluación adicional o “extra” de  $F$  (y la proyección adicional) que se requiere en cada iteración.

---

#### Algoritmo 1 Algoritmo extragradiante para PCNL

---

**Entrada:**  $x_0 \in X$  y  $\alpha > 0$ , donde  $\alpha$  es un número fijo.

**Salida:** solución  $x_*$

- 1:  $k \leftarrow 0$
  - 2: mientras  $x_k$ , no sea solución haga
  - 3:  $\bar{x}_k \leftarrow P_X(x_k - \alpha F(x_k))$
  - 4:  $x_{k+1} \leftarrow P_X(x_k - \alpha F(\bar{x}_k))$
  - 5: fin mientras.
- 

El siguiente teorema garantiza la convergencia del **Algoritmo 1** (Facchinei & Pang, 2003b).

**Teorema 2.** Sean  $X \subset \mathbb{R}^n$  un conjunto convexo, cerrado y no vacío,  $F: X \rightarrow \mathbb{R}^n$  pseudomonótona en  $X$  con respecto a  $X^*$ , donde  $X^*$  es el conjunto solución de PCNL, y Lipschitz continua en  $X$  con constante  $L$ . Si  $\alpha < \frac{1}{L}$  entonces la sucesión  $\{x_k\}_{k \geq 0}$  generada por el algoritmo extragradiante converge, y lo hace linealmente.

### Métodos tipo Newton Generalizado

Como se mencionó en la sección introductoria, mediante una clase especial de funciones el PCNL se puede reformular como un sistema de ecuaciones no lineales y no diferenciable.

Una función  $\varphi: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$  tal que  $\varphi(a, b) = 0 \iff a \geq 0, b \geq 0, ab = 0$ , se denomina *función de complementariedad*. Por la manera en que se define, la función  $\varphi$  es no diferenciable en, por lo menos,  $(0, 0)$ .

Luego de determinar la *función de complementariedad*  $\varphi$  se define  $\Phi: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$  mediante,

$$\Phi(\mathbf{x}) := \begin{pmatrix} \varphi(x_1, F_1(\mathbf{x})) \\ \vdots \\ \varphi(x_n, F_n(\mathbf{x})) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Como consecuencia de la no suavidad de  $\varphi$ , el sistema de ecuaciones no lineales

$$\Phi(\mathbf{x}) = 0 \quad (7)$$

tampoco es diferenciable.

Existen numerosas *funciones de complementariedad*, pero las más utilizadas han sido la *función mínimo* (Pang & Qi, 1993) y la *función de Fischer - Burmeister* (Fischer & Kanzow, 1996), definidas respectivamente por

$$\varphi(a, b) = \min \{a, b\}, \quad \varphi(a, b) = \sqrt{a^2 + b^2} - a - b. \quad (8)$$

Ahora que, el problema (1) se ha transformado en (7) la estrategia más popular es un método tipo Newton, el cual por la no diferenciabilidad usará el Jacobiano generalizado  $\partial\Phi(\mathbf{x})$ , este está bien determinado en (Lopes *et al.*, 1999). Para cada una de las funciones en (8) obtenemos una versión del método de Newton generalizado, el cual está descrito mediante el algoritmo (2).

---

**Algoritmo 2** Newton generalizado

---

**Entrada:** Dados  $x_0$  y  $\lambda \in (0, 4)$ , para  $k = 1, 2, \dots$

**Salida:** solución aproximada  $x_k$

- 1: **mientras**  $\|\Phi(x_k)\| \geq \sqrt{n}10^{-5}$  y  $k < N$  **hacer**
  - 2: Calculamos  $F'(x_k)$  la matriz jacobiana de  $F$  en  $x_k$
  - 3:  $H_k$  es un elemento de  $\partial\Phi(\mathbf{x})$  determinado en (Lopes *et al.*, 1999), dependiendo de la función de complementariedad.
  - 4: Calculamos la iteración siguiente por  $x_{k+1} \leftarrow x_k - H_k^{-1}\Phi(x)$ .
  - 5: **fin mientras.**
- 

## Pruebas numéricas

En esta sección analizamos numéricamente el comportamiento del **Algoritmo 1** en comparación con el **Algoritmo 2** en sus dos versiones, cuando se reformula mediante la función mínimo, lo llamaremos método *Newton Mínimo*. De manera análoga llamaremos método *Newton-Fisher*, al método de *Newton* con función de complementariedad *Fisher-Burmeister*.

Para escribir los códigos de los algoritmos y de las funciones de prueba utilizamos el software `MATLAB`. Realizamos los experimentos numéricos en un computador con un procesador: Intel(R)Core(TM)i7-9700F CPU @ 3.00GHz. con memoria instalada (RAM): 16,0 GB y un sistema operativo de 64bits.

Para las pruebas numéricas, utilizamos cinco problemas de prueba para algoritmos de complementariedad no lineal, los elegimos de una lista propuesta en (Arenas *et al.*, 2016) y (Wang *et al.*, 2010). Para cada uno de estos problemas describimos a continuación la función que los define (entre paréntesis aparece la abreviatura que utilizaremos en las tablas de resultados para hacer referencia a cada problema), así como el punto inicial que utilizamos ( $x_0$ ) estos son los puntos iniciales propuestos en (Arenas *et al.*, 2016) y (Wang *et al.*, 2010), respectivamente y la o las soluciones encontradas ( $x_*$ ).

1. **Problema de Billups** (Billups). Sea  $F: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  definida como

$$F(x) = (x - 1)^2 - 1.1,$$

$$x_0 = 0 \text{ y } x_* = 2.0488.$$

2. **Problema de Kojima-Shindo** (Koj-Shi). Sea  $F: \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}^4$  definida como

$$F(x) = \begin{pmatrix} 3x_1^2 + 2x_1x_2 + 2x_2^2 + x_3 + 3x_4 - 6 \\ 2x_1^2 + x_2^2 + x_1 + 3x_3 + 2x_4 - 2 \\ 3x_1^2 + x_1x_2 + 2x_2^2 + 2x_3 + 3x_4 - 1 \\ x_1^2 + 3x_2^2 + 2x_3 + 3x_4 - 3 \end{pmatrix}$$

$$x_0 = (0, 0, 0, 0)^T \text{ y } x_* = (1.225, 0, 0, 0.499)^T.$$

3. **Problema de Kojima-Shindo modificado** (Koj-Shi-mod). Sea  $F: \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}^4$  definida como

$$F(x) = \begin{pmatrix} 3x_1^2 + 2x_1x_2 + 2x_2^2 + x_3 + 3x_4 - 6 \\ 2x_1^2 + x_2^2 + x_1 + 10x_3 + 2x_4 - 2 \\ 3x_1^2 + x_1x_2 + 2x_2^2 + 2x_3 + 9x_4 - 9 \\ x_1^2 + 3x_2^2 + 2x_3 + 3x_4 - 3 \end{pmatrix}$$

$$x_0 = (0, 0, 0, 0)^T \text{ y } x_* = (1, 0, 2.99, 0)^T.$$

4. **Problema de Kojima-Josephy** (Koj-Jo). Sea  $F: \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}^4$  definida como

$$F(x) = \begin{pmatrix} 3x_1^2 + 2x_1x_2 + 2x_2^2 + x_3 + 3x_4 - 6 \\ 2x_1^2 + x_2^2 + x_1 + 3x_3 + 2x_4 - 2 \\ 3x_1^2 + x_1x_2 + 2x_2^2 + 2x_3 + 3x_4 - 9 \\ x_1^2 + 3x_2^2 + 2x_3 + 3x_4 - 3 \end{pmatrix}$$

$$x_0 = (0, 0, 0, 0)^T \text{ y } x_* = (1, 0, 2.999, 0)^T.$$

5. **Problema de Mathiesen Modificado** (Mathiesen). Sea  $F: \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}^4$  definida como

$$F(x) = \begin{pmatrix} -x_2 + x_3 + x_4 \\ x_1 - \frac{4.5x_3 + 2.7x_4}{x_2 + 1} \\ 5 - x_1 - \frac{0.5x_3 + 0.3x_4}{x_3 + 1} \\ 3 - x_1 \end{pmatrix}$$

$$x_0 = (1, 1, 1, 1)^T \text{ y } x_* = (1.509, 0, 0, 0)^T.$$

Declaramos que hubo convergencia si  $\|\Phi_\lambda(x_k)\|_2 < 10^{-4}$  y divergencia si el número de iteraciones excedió 200. Para el Algoritmo extragradiante fijamos el parámetro  $\alpha = 0.1$  el cual fué el valor con el que se obtuvo mejores resultados.

A continuación se describen los dos experimentos que hicimos en esta comparativa: el primer experimento consistió en utilizar los puntos iniciales dados en los problemas anteriores y con el mismo valor inicial ejecutar cada uno de los tres algoritmos. Los datos obtenidos en este experimento aparecen en la **Tabla 1**.



**Cuadro 1.** Resultados del primer experimento

- Problema:** Nombre del problema de prueba.
- n:** Dimensión del problema.
- EG:** Número de iteraciones con el **Algoritmo 1**.
- NM:** Número de iteraciones con el método de Newton Mínimo.
- NF:** Número de iteraciones con el método de Newton Fisher.
- t:** Tiempo (en segundos) de ejecución de los **Algoritmos**.

Problema	n	EG	NM	NF	$t_{EG}$	$t_{NM}$	$t_{NF}$
<i>Billups</i>	1	75	-	-	0.019864	-	-
<i>koj-Shi</i>	4	83	-	-	0.036903	-	-
<i>koj-Shi-mod</i>	4	122	-	13	0.031071	-	0.025277
<i>koj-Jo</i>	4	118	-	-	0.051398	-	-
<i>Mathiesen</i>	4	12	2	4	0.037125	0.006681	0.028271

Notamos que el algoritmo es eficaz, pues en la mayoría de los casos alcanza la convergencia, sin embargo, es más lento, si lo comparamos con sus competidores, cuando estos convergen. Este el costo por no utilizar derivadas y solamente hacer proyecciones, pero para reducir el costo de operaciones es bastante práctico.

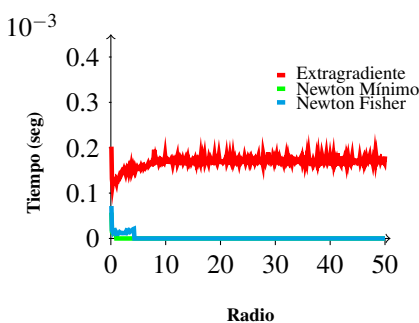
Los tres métodos son locales, pero el Teorema 2 garantiza la convergencia a una hipótesis, que no es la cercanía del punto inicial a la solución, por lo cual nos hizo pensar que el Algoritmo extragradiente tiene características globales. Con esta intención diseñamos el segundo experimento, que describimos a continuación.

A partir de la solución, empezamos a escoger puntos al azar que estuvieran separados una longitud  $r$  de la solución, esa longitud la variamos entre 0 y 50. Este radio lo fuimos variando desde 0.1 hasta 50 y escogemos 100 puntos al azar en cada órbita, así que este experimento nos muestra qué tan global pueden ser estos algoritmos, los resultados aparecen en las siguientes gráficas:

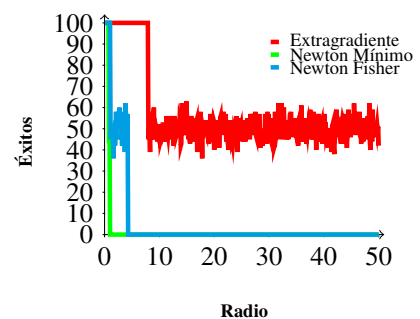
El problema de *Billups*, a pesar de estar en una sola variable es de alta exigencia. Las iteraciones y el tiempo de ejecución en el algoritmo extragradiente es, en efecto, más lento que los otros dos métodos como se puede observar en la Figura (3a).

Por otro lado, se ve compensado frente al método de *Newton Mínimo* y *Newton-Fisher* cuando el punto inicial está lejos de la solución, pues convergen en un 50% de las veces cuando el punto inicial se aleja de la solución más de 8 unidades, mientras que los demás algoritmos no convergen. Esto lo ilustra en la Figura (3b).

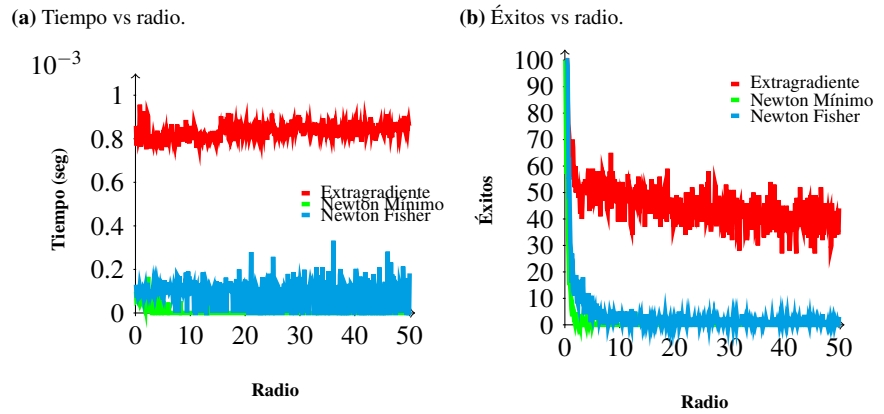
(a) Tiempo vs radio.



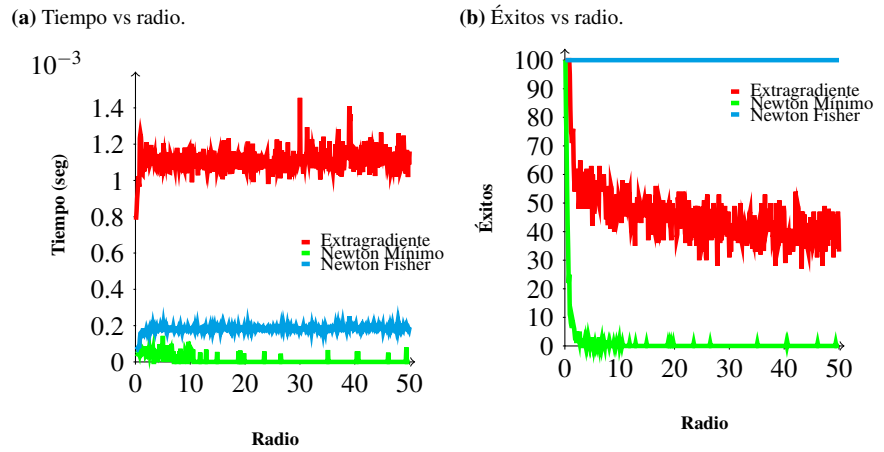
(b) Éxitos vs radio.



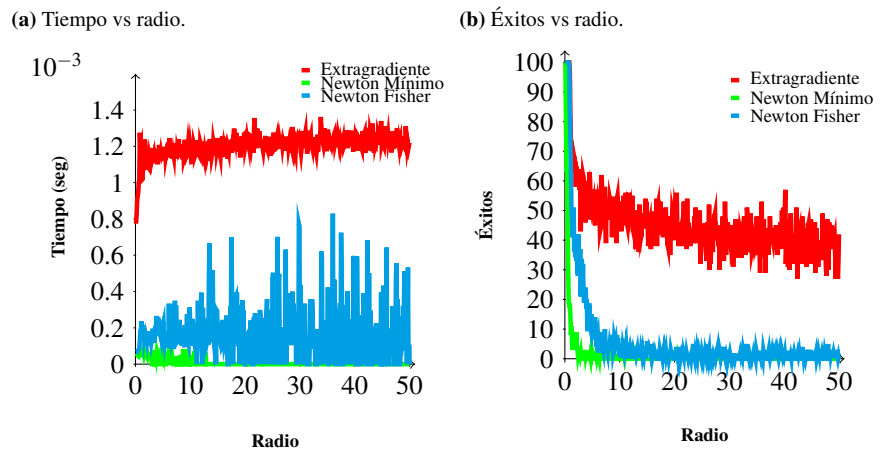
**Figura 3.** Problema de *Billups*



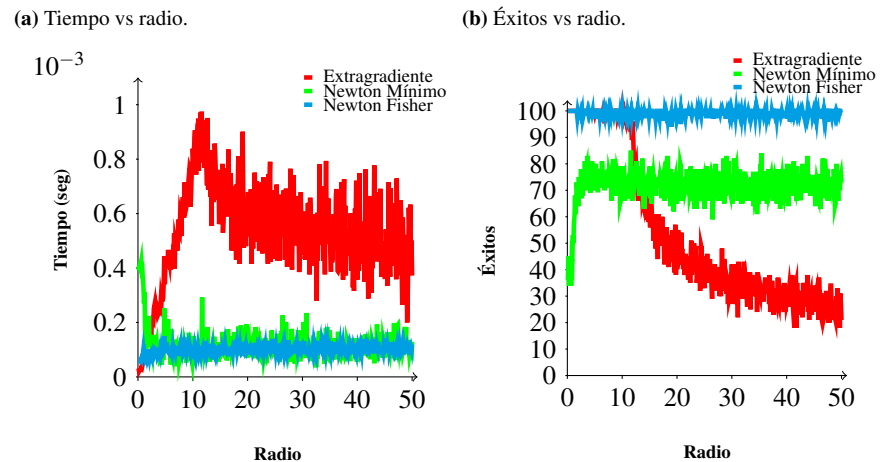
**Figura 4.** Problema de Kojima-Shindo



**Figura 5.** Problema de Kojima-Shindo modificado



**Figura 6.** Problema de Kojima-Josephy



**Figura 7.** Problema de Mathiesen Modificado

Haciendo un análisis del segundo experimento podemos inferir lo siguiente: en los cinco problemas resueltos mediante los tres métodos podemos observar que el método extragradiente es más lento que los métodos tipo Newton generalizado lo podemos ver en las Figuras 3a, 4a, 5a, 6a y 7a. Esto era esperable pues es lo que se afirma en la teoría, Pero no teníamos constancia de que tanto sería esta diferencia.

Los métodos tipo Newton generalizado también podemos clasificarlos entre ellos, y responder ¿Cuál es más rápido entre los métodos tipo Newton? Aquel que usa la función de complementariedad mínimo es muy veloz cuando está cerca de la solución, incluso más que el método de Newton-Fisher. Por otra parte, el método de Newton-Fisher alcanza la convergencia desde puntos más lejanos de la solución que Newton Mínimo.

Podríamos decir que el método mínimo funciona más rápido, pero debemos iniciar muy cerca de la solución, sin embargo, en problemas reales, la solución es desconocida. Esto hace necesario que los métodos tipo Newton Generalizados sin globalizar no son muy recomendables.

Adicionalmente, cuando hablamos de eficacia, el algoritmo de extragradiente en la mayoría de los problemas convergen, se comportó de manera más eficaz porque alcanzó la convergencia cuando los otros no lo lograron, mostrando así unas características de un algoritmo global que no es tan robusto como otros más elaborados, pero funciona. Esto lo podemos ver en las Figuras 3b, 4b y 6b.

Encontramos una excepción a esta regla que llama la atención: el problema de Kojima-Shindo modificado, el algoritmo de Newton-Fisher converge en todos los casos obteniendo un 100 %, aunque solo ocurrió en este caso (Figura 5b).

El último problema, Mathiesen modificado, un problema realmente difícil pues hace fallar a muchos algoritmos, ocurrió algo muy interesante con estos tres algoritmos. El método extragradiente no fue tan exitoso como antes(ver Figura 7b) también el tiempo de ejecución se incrementa (ver Figura 7a), mientras que el método de Newton-Fisher tuvo un excelente comportamiento casi siempre obtuvo el entre 90 y 100 % para radios entre 0.1 y 50 unidades.

## Comentarios finales

Resolver el PCNL a través de un método de proyección es una alternativa importante, ya que estamos generando nuevas técnicas de solución que traen consigo muchos beneficios, entre ellos, el no utilizar derivadas de las funciones.

En este trabajo, estudiamos numéricamente el algoritmo extragradiante, el cual es un método de proyección que permite resolver el PCNL y que puede ser útil, en primer lugar, cuando la derivada de la función que define el problema es costosa de calcular y, en segundo lugar, cuando el usuario no tiene información de la posible solución del problema ya que por las pruebas numéricas obtenidas en nuestro trabajo, se puede observar que el algoritmo funciona bien, aún estando lejos de la solución.

Un estudio numérico detallado del algoritmo extragradiante nos permitió inferir que si encontramos un  $\alpha$  perfecto para nuestros problemas, el algoritmo sería muy prometedor.

Todo lo anterior nos permite recomendar el método del algoritmo extragradiante cuando queremos encontrar una solución y estamos lejos de la solución del problema (o se desconoce) hay más probabilidades de que encontremos una solución usando este método.

Además no requiere el cálculo de las derivadas. Por otro lado, si se requiere velocidad en la obtención de la solución necesitamos utilizar un método tipo Newton generalizado o cuasi Newton Generalizado pero que tenga incorporada una estrategia de globalización como la búsqueda lineal o región de confianza.

## Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento a la Universidad del Cauca por brindar tiempo para este trabajo a través del proyecto de investigación VRI ID 5579 y a los árbitros anónimos por las sugerencias constructivas lo cual nos permitió mejorar la presentación de este artículo.

## Contribución de los autores

FA: Construcción y desarrollo de la propuesta de investigación, análisis de resultados, organización de la información, análisis de resultados, revisión de forma y contenido del documento, discusión y conclusiones. DZ: Programación, diseño de experimentos, análisis de resultados, discusión y conclusiones;

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses con respecto al contenido de este artículo.

## Referencias

- Abaffy, J., Broyden, C., Spedicato, E.** (1984). A class of direct methods for linear systems. *Numerische Mathematik*, 45(3), 361-376. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01391414>
- Anitescu, M., Cremer, J., Potra, F.** (1997). On the existence of solutions to complementarity formulations of contact problems with friction. *SIAM Publications*, (Complementarity and Variational Problems), 12-21.
- Arenas, F., Pérez, R., Vivas, H.** (2016). Un modelo de redes neuronales para complementariedad no lineal. *Revista Integración*, 2(1), 180-181. doi: <https://doi.org/10.18273/revint.v34n2-2016005>
- Broyden, C., Dennis, J., Moré, J.** (1972). *On the local and superlinear convergence of quasi-Newton methods*. Department of Computer Science, Cornell University. doi: <https://doi.org/10.1093/imamat/12.3.223>
- Chen, A., Oh, J., Park, D., Recker, W.** (2010). Solving the bicriteria traffic equilibrium problem with variable demand and nonlinear path costs. *Applied Mathematics and Computation*, 217(7), 3020-3031. doi: <https://doi.org/10.1016/j.amc.2010.08.035>
- Clarke, F.** (1975). Generalized gradients and applications. *Transactions of the American Mathematical Society*, 205, 247-262.
- Facchinei, F., Pang, J.-S.** (2003a). Finite-dimensional variational inequalities and complementarity problems. En *Springer Series in Operations Research and Financial Engineering* (Vol. 1). Springer-Verlag, New York. doi: <https://doi.org/10.1007/b97543>

- Facchinei, F., Pang, J.-S.** (2003b). Finite-dimensional variational inequalities and complementarity problems. En *Springer Series in Operations Research and Financial Engineering* (Vol. 2). Springer-Verlag, New York. doi: <https://doi.org/10.1007/b97543>
- Ferris, M., Pang, J.** (1997). Engineering and economic applications of complementarity problems. *SIAM Review*, 39(4), 669-713. doi: <https://doi.org/10.1137/S0036144595285963>
- Fischer, A., Kanzow, C.** (1996). On finite termination of an iterative method for linear complementarity problems. *Mathematical Programming*, 74(3), 279-292. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02592200>
- Goldstein, A.** (1964). Convex programming in hilbert space. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 70(5), 709-710. doi: <https://doi.org/10.1090/S0002-9904-1964-11178-2>
- Korpelevich, G.** (1976). The extragradient method for finding saddle points and other problems. *Ekonomika i matematicheskie metody*, 12(4), 747-756.
- Kostreva, M.** (1984). Elasto-hidrodinamic lubrication: A non-linear complementarity problem. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 4(4), 377-397. doi: <https://doi.org/10.1002/flid.1650040407>
- Levitin, E., Polyak, B.** (1966). Constrained minimization methods. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 6(5), 1-50. doi: [https://doi.org/10.1016/0041-5553\(66\)90114-5](https://doi.org/10.1016/0041-5553(66)90114-5)
- Lopes, V., Martínez, J., Pérez, R.** (1999). On the local convergence of quasi-Newton methods for nonlinear complementary problems. *Applied Numerical Mathematics*, 30(1), 3-22. doi: [https://doi.org/10.1016/S0168-9274\(98\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9274(98)00080-4)
- Pang, J.-S., Qi, L.** (1993). Nonsmooth equations: Motivation and algorithms. *SIAM Journal on Optimization*, 3(3), 443-465.
- Wang, F., Deng, H., Gao, Y., Lei, J.** (Eds.). (2010). *Artificial intelligence and computational intelligence - international conference, AICI 2010, sanya, china, october 23-24, 2010, proceedings, part II* (Vol. 6320). Springer. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16527-6>
- Xiu, N., Zhang, J.** (2003). Some recent advances in projection-type methods for variational inequalities. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 152(1), 559-585. (Proceedings of the International Conference on Recent Advances in Computational Mathematics) doi: [https://doi.org/10.1016/S0377-0427\(02\)00730-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0427(02)00730-6)
- Yong, L.** (2010). Nonlinear complementarity problem and solution methods. En *Proceedings of the 2010 international conference on artificial intelligence and computational intelligence: Part i* (p. 461-469). Springer-Verlag. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-16530-6\\_55](https://doi.org/10.1007/978-3-642-16530-6_55)



## Ensayo

### **Alfred Russel Wallace: el evolucionista controversial**

#### **Alfred Russel Wallace: The controversial evolutionist**

La gran mayoría de libros y artículos publicados sobre la producción científica de Alfred Russel Wallace, al igual que sus biografías, se enfocan principalmente en las conclusiones monumentales obtenidas gracias a las observaciones realizadas en sus expediciones al archipiélago malayo (1854-1862), pero muy pocos hacen referencia a su primer encuentro con la naturaleza en el Amazonas suramericano (1848-1852), hecho que jugó un papel fundamental en el pensamiento científico del naturalista.

Su primera gran expedición a los veinticinco años de edad transcurrió en las selvas amazónicas de Brasil y Colombia en compañía de quien fuera su mentor, el también muy joven entomólogo Henry Walter Bates. Además de haber explorado la cuenca de los ríos Amazonas, Solimões, Xingu, Tocantins y Tapajós, y muchas de sus islas y ríos tributarios, Wallace navegó también en varias oportunidades la cuenca del río Negro, remontó el río Vaupés y navegó también por el Guainía a través de la frontera colombo-venezolana, recorriendo y explorando continuamente las regiones bañadas por estos ríos, que forman el característico apéndice oriental del mapa de Colombia.

Wallace fue un científico visionario por derecho propio, un explorador audaz y un socialista apasionado. Este año, en el que se celebra el bicentenario de su nacimiento el 8 de enero de 1823, brinda una excelente oportunidad para revalorizar su enorme legado científico, el cual abarca desde el descubrimiento de la selección natural hasta la definición del término especie, y desde la fundación del campo de la biogeografía evolutiva hasta el estudio pionero de la historia natural comparada.

Fueron varias las incursiones de Wallace en territorio colombiano, principalmente por el río Vaupés, llegando hasta las cascadas del sagrado mito del Yuruparí, un territorio desconocido y muy diferente al río Negro, con el ánimo de encontrar nuevas especies de aves y peces y de observar a sus gentes y costumbres. Es un área remota y misteriosa donde el río se remonta con tal dificultad que Wallace llega a afirmar que él “es el primer hombre blanco en haber llegado hasta allí”. El culto del Juruparí fue descrito por primera vez por Wallace cerca a la desembocadura del río Cuduyarí en el Vaupés, al cual asistió numerosas veces al igual que lo hicieron más adelante otros investigadores. La fiesta ceremonial se caracterizaba por los atuendos, los instrumentos musicales muy particulares y los adornos rituales de los hombres que ofrecían comida, frutas y bebidas en abundancia. También incursionó hasta llegar a la Piedra del Cocuy y permaneció una larga temporada en Javita, en la frontera colombo-venezolana.

La permanencia de Wallace en la región amazónica servirá como preámbulo a su madurez científica. Sin duda, su estadía en Suramérica sirvió como detonante para despertar su potencial como naturalista y pensador. En realidad, fue más allá que la mayoría de sus contemporáneos; además de recolectar y clasificar, trató de hilar la trama que uniría en un solo árbol genealógico a todas las especies de la vida. En sus diarios y notas de campo también aparecen los primeros escritos sobre la distribución de los monos del Amazonas de acuerdo con las condiciones geográficas, un detallado estudio de las palmas de la Amazonía y magníficos dibujos de los peces, incluyendo varias nuevas especies desconocidas para los científicos en la época.

Sus registros de innumerables insectos, principalmente mariposas y escarabajos, reposan en las colecciones del Museo de Historia Natural de Londres celosamente curados. En ellos describió metódicamente cada uno de los ejemplares y registró sus impresiones sobre



El texto de la imagen: Mapa de los ríos Negro y Vaupés elaborado por A. R. Wallace. Se muestra la distribución de los monos de la Región Amazónica de acuerdo con las descripciones de Wallace. Ilustraciones de los monos por Camila Pizano. (Tomado de **Guhl, F.**, 2021)

el funcionamiento del ecosistema, lo que lo motivó a explorar, al igual que a Humboldt, el canal del Casiquiare, que une las inmensas cuencas del Orinoco y el Amazonas. Su afán por dar a conocer los territorios explorados lo llevó a elaborar un mapa de los ríos Negro y Vaupés de una precisión admirable, utilizando los precarios instrumentos con los que contaba: una brújula prismática, un sextante de bolsillo y un reloj.

A diferencia de otros naturalistas, Wallace financió sus expediciones recolectando miles de insectos y aves que luego serían vendidos a los museos londinenses y a coleccionistas privados a través de su agente Samuel Stevens, quien siempre guardó un duplicado de todas las colecciones a pedido de Wallace para su posterior estudio después de su arribo a Londres.

Al final de la expedición amazónica en 1852, al llegar a Manaos con el propósito de regresar a Inglaterra, se encontró con cientos de cajas que contenían sus colecciones y que no habían sido enviadas a su agente porque la aduana brasilera había endurecido los trámites de exportación.

Una vez resuelto el problema, finalmente Wallace logró embarcarse en el bergantín *Helen* rumbo a Liverpool. El 6 de agosto de 1852, en medio del Atlántico, se declaró un incendio a bordo que obligó a abandonar el barco. Desde un bote salvavidas, Wallace vio hundir a sus animales vivos, sus ejemplares preparados con tanto esmero durante varios años, sus notas, sus diarios y todo su material, perdiendo así todas las colecciones, las

anotaciones, y los dibujos de plantas y animales que pretendía llevar a Londres. Jamás imaginó Wallace la terrible e insólita situación a la que se vio enfrentado de regreso a casa. El barco que debería llevarlo a Liverpool estalló en llamas y su valioso cargamento científico quedó convertido en cenizas esparcidas por el viento en alta mar. La pérdida fue irreparable.

Fue este el destino injusto y nefasto de todo el trabajo realizado por Wallace durante largos años de expediciones en la Amazonía. Parece obra de la perversa ironía el hecho de que el explorador se salvara de la fiebre amarilla para que después su trabajo se esfumara en alta mar, como si la fortuna le hubiera perdonado la vida a Wallace, pero no a sus valiosas colecciones.

Sin embargo, una pequeña caja de latón que sobrevivió bajo el celo de Wallace, logró llegar a Inglaterra en perfectas condiciones, salvándose así un verdadero tesoro para la ciencia, pues contenía los dibujos de peces y palmas, varios de sus cuadernos de campo, el mapa y algunos manuscritos.

Después de completar 80 días en el océano y tras soportar una violenta tempestad en el Canal de la Mancha, él y sus compañeros de viaje desembarcaron sanos y salvos en Deal, el 1 de octubre de 1852, agradecidos por haber escapado a tantos peligros y contentos de pisar de nuevo el suelo inglés, dejando atrás el Amazonas para siempre. Wallace comenzó a escribir, entonces, su libro titulado *A narrative of travels on the Amazon and Rio Negro: with an account of the native tribes, and observations of the climate, geology, and natural history of the Amazon Valley*, publicado en 1853.

Llegó entonces el espaldarazo de los círculos científicos de la época y fue nombrado *Fellow* de varias sociedades científicas, incluida la *Royal Geographic Society*, como reconocimiento a la elaboración del mapa de los ríos Negro y Vaupés, el cual tiene una exactitud que apenas se diferencia en un grado de los mapas actuales elaborados con técnicas modernas.

La tenacidad de Wallace y su interés por realizar nuevas exploraciones y observaciones, lo llevaron después al archipiélago malayo. En Sarawak (Borneo) lo recibió James Brooke, nombrado rajá por la corona como agradecimiento por haber acabado con la piratería que había assolado la región. Entablaron una gran amistad, que perduraría por muchos años, y Brooke se interesó mucho por el trabajo de Wallace y lo indujo a plasmar sus ideas en un manuscrito que fue remitido a *Annals and Magazine of Natural History* y publicado en septiembre de 1855. El título de la contribución rezaba: *On the Law Which Has Regulated the Introduction of New Species*. El enunciado de la ley, conocida como la ley de Sarawak, se puede resumir así: cada una de las especies ha surgido, coincidiendo tanto en el espacio como en el tiempo, de otra especie preexistente estrechamente cercana. Claramente, esta premisa infiere algún tipo de evolución. Sugiere el cuándo y el dónde de su ocurrencia, pero el cómo seguirá siendo un secreto durante un tiempo hasta que Wallace, años más tarde, lo logre revelar. El documento de Sarawak también subrayaba la importancia de la extinción y de la descendencia con modificación (divergencia) como elementos claves en el proceso de transmutación de las especies a lo largo del tiempo. El geólogo Charles Lyell, muy cercano a Charles Darwin, vio claramente que Wallace estaba adentrándose con voluntad decidida en los terrenos que ocupaban a su amigo desde hacía más de veinte años, y lo previno al respecto.

Si un científico famoso se ha visto alguna vez enfrentado inesperadamente a su doble intelectual, un colega que de manera simultánea e independiente haya concebido la formulación de la misma idea revolucionaria, y amenazara con minar sus perspectivas de inmortalidad científica, ese personaje es Charles Robert Darwin (1809-1882). El hombre que amenazó a Darwin con hacerlo perder su posición como un pensador original fue precisamente Alfred Russel Wallace (1823-1913), pues, de manera independiente y simultánea, llegó a las mismas conclusiones que Charles Darwin en 1858. Wallace le remitió un manuscrito y una carta desde la pequeña isla de Ternate. El manuscrito llevaba un título muy sugestivo: *On the Tendency Or Varieties to Depart Indefinitely From The Original Type*, donde proponía que entre los individuos de una misma especie existía una cierta variabilidad y que, debido a la lucha por la existencia, las variantes mejor adaptadas al ambiente tendrían más posibilidades de sobrevivir y reproducirse y se irían apartando de la especie original hasta dar lugar a una diferente.



Cuando Darwin recibió el manuscrito de Wallace desde Ternate, empezó a preocuparse seriamente; era un escritor lento, reflexivo, que se negaba rotundamente a avanzar en sus hipótesis sin tener el máximo número de evidencias que las sustentasen. Sus observaciones le indicaban claramente que las especies evolucionaban, se transmutaban en nuevas especies, pero no estaba seguro de cuál podía ser el mecanismo que hacía posible la transformación. En cambio, Wallace sí proponía una teoría que explicaba el origen de las especies por la acción de la selección natural y los mecanismos que subyacen al cambio de las especies. Esta premisa se convirtió en el motor impulsador del cambio de paradigma en el pensamiento evolutivo, dando paso, además, a la biología moderna.

Darwin quedó casi paralizado, dado que el manuscrito de Ternate contenía el desarrollo formal de las ideas sobre el origen de las especies que él mismo había estado gestando desde su regreso del viaje con el *Beagle*. Según manifestó él mismo, el manuscrito venía a ser un buen resumen del trabajo que había estado elaborando desde hacía veinte años.

Surgen aquí algunas preguntas: ¿debería darse más crédito a Wallace? ¿Qué hubiera pasado si hubiera remitido su manuscrito directamente a una revista científica en lugar de a Darwin? Así las cosas, en la tarde del 1 de julio de 1858, mientras Darwin sepultaba al menor de sus diez hijos y Wallace se encontraba a miles de kilómetros de distancia, en la Sociedad Linneana de Londres se dio lectura al manuscrito en el que Darwin figuraba como primer autor (**Darwin & Wallace, 1858**).

La paternidad de la teoría de la selección natural se ha atribuido siempre a Darwin, pero más de una vez se han alzado voces que han propuesto que esta se denomine teoría de Darwin-Wallace. Aunque Darwin se refería siempre a *mi teoría*, Wallace, con su modestia y caballerosidad habituales, lo apoyaba diciendo *es suya y sólo suya*.

Ambos naturalistas fueron increíblemente congruentes en el desarrollo del pensamiento evolutivo. Wallace ha sido calificado como el evolucionista radical, también como el científico herético. Su contribución a la biogeografía evolutiva, en la cual establece los conceptos básicos para comprender esta nueva ciencia, permite diferenciar provincias faunísticas de acuerdo con las condiciones geográficas (conocida como la línea de Wallace). Sus observaciones iniciales en la Amazonía lo llevaron no sólo a apreciar la existencia de provincias faunísticas muy bien contrastadas, sino también a definir una frontera precisa entre ellas.

Wallace se involucró con un tesón admirable en causas no científicas. Tal pasión hizo de él un prototipo del científico comprometido socialmente. La justicia social es un tema recurrente en sus 20 libros y más de 800 artículos, ya sea en relación con los pobres, las mujeres privadas de derechos: “las mujeres son seres humanos; por tanto, deberían poder votar como los hombres”, o los bosques de secuoya californianos, amenazados por la extinción: “confiemos en que se tomen pronto las medidas necesarias para preservar zonas más amplias de bosque, antes de que sea demasiado tarde”.

Uno de sus últimos libros, *¿Es Marte habitable?* (MacMillan, 1907), supuso el inicio de la astrobiología. También escribió extensamente sobre la evolución de la coloración animal, en particular sobre el mimetismo. Sugirió que la selección natural puede haber facilitado la especiación al promover la evolución de la inviabilidad o infertilidad de híbridos entre especies incipientes (efecto Wallace).

Debilitado sólo por el paso del tiempo, sobrevivió a Charles Darwin 31 años, y murió plácidamente en su casa Old Orchard el 7 de noviembre de 1913. Siguiendo su deseo, recibió sepultura en el cementerio de Broadstone, con un tronco fósil (*Araucarioxylon wallacei*) como único monumento funerario.

El 1 de noviembre de 1915, en un sentido y justo homenaje al gran naturalista, se instaló en el pasillo del coro norte de la Abadía de Westminster, junto a Charles Darwin, un círculo de mármol blanco con un busto en relieve de perfil a la memoria del naturalista Alfred Russel Wallace.

© **Felipe Guhl - Nannetti**

Director, Centro de Investigaciones en Parasitología Tropical - CIMPAT,  
Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

## Referencias

- Brooks-Langdon, J.** (1984). *Just Before the Origin - Alfred Russel Wallace's Theory of Evolution*. Columbia University Press.
- Bueno H, A., LLorente B.J.** (2003). El Pensamiento biogeográfico de Alfred Russel Wallace (F. y N. Academia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (ed.); 1ed.). Editora Guadalupe Ltda.
- Costa, J.T.** (2013). *On the Organic Law of Change: A Facsimile Edition and Annotated Transcription of Alfred Russel Wallace's Species Notebook of 1855-1859*. Harvard University Press.
- Darwin, C., Wallace, A.** (1858). On the Tendency of Species to form Varieties; and on the Perpetuation of Varieties and Species by Natural Means of Selection. *Journal of the Proceedings of the Linnean Society of London*, 3(9), 45-62.
- Guhl, F.** (2021). *En Busca del Origen*. Villegas Editores, Ediciones Uniandes, Academia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.
- Hemming, J.** (2015). *Naturalists in Paradise -Wallace, Bates and Spruce in the Amazon*. Thames & Hudson, Ltda.
- Wallace, A.R.** (1907). *Is Mars habitable?* MacMillan.
-



Opinión

# The Anthropocene, should it be a new geological time unit? El Antropoceno, ¿debería ser una nueva unidad geológica de tiempo?

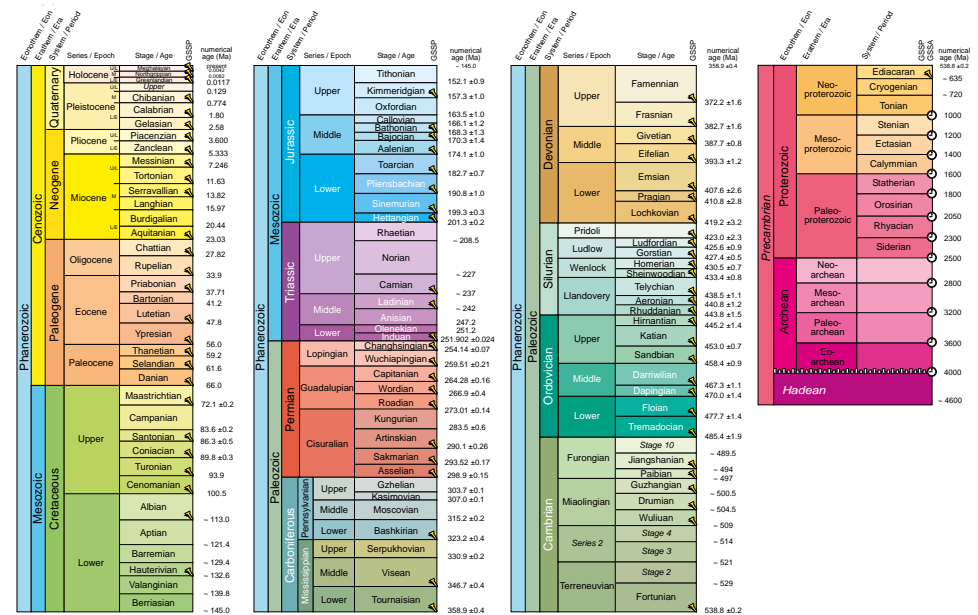
Carlos Jaramillo<sup>1</sup>, Andrés Cárdenas<sup>2</sup>, Germán Bayona<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Smithsonian Tropical Research Institute, Panama City, Republic of Panama

<sup>2</sup> Universidad Eafit, Bogotá, Colombia

<sup>3</sup> Corporación Geológica ARES, Bogotá, Colombia

Geologists divide the history of the Earth into chronostratigraphic units, each characterized by a unique set of Earth's biota, geochemistry, and climate. These units form the basis of the International Geological Time Scale (IGTS), which defines the geological periods, epochs, and ages (Figure 1). The International Commission on Stratigraphy (ICS), which is part of the International Union of Geological Sciences (IUGS), approves the IGTS. The base of each chronostratigraphic unit requires the definition of a “global boundary stratotype section and point” (GSSP). This is a specific site in the planet where the event that defines the onset of the unit is pinpointed in the rock or sediment with a “golden spike”, literally, a nail stuck in the rock. For instance, the GSSP for the Eocene/Oligocene boundary is located in a small outcrop called the Massignano Section on the Adriatic coast



**Figure 1.** International Chronostratigraphic Chart taken from the International Commission on Stratigraphy (Cohen *et al.*, 2013; [www.stratigraphy.org/ICSChart/ChronostratChart2022-02.pdf](http://www.stratigraphy.org/ICSChart/ChronostratChart2022-02.pdf)). The units of all the ranks are being defined by the Global Boundary Stratotype Section and Points (GSSP) for their lower boundaries including those of the Archean and Proterozoic eons long defined by the Global Standard Stratigraphic Ages (GSSA). Italic fonts indicate informal units and placeholders for unnamed units. Numerical ages are subject to revision and do not define units in the Phanerozoic and Ediacaran eons, only GSSPs do. For boundaries in the Phanerozoic without ratified GSSPs or without constrained numerical ages, an approximate numerical age (~) is provided.

of Italy (**Figure 2**). The GSSP should contain an event recognizable in other rocks around the world. Whenever a geologist says: “this rock accumulated during the early Oligocene”, it means that it correlates to the corresponding rock unit in Massignano and that both accumulated simultaneously. Geologists set up committees that oversee the decisions on where to place GSSPs, a meticulous process that can take many years. For example, the committee that decided on the GSSP for the Paleocene-Eocene boundary took more than three decades to reach a decision because, besides purely scientific reasons, many other details were considered as usually happens when a group of people is involved (some of the experts may want to have the GSSP in her/his own country, or in a geological setting related to their research interests).

We are in the Holocene series/epoch belonging to the Quaternary System/Period (**Gradstein *et al.*, 2020**), whose base is 11700 years b2k (before the year 2000), and its GSSP is located in the NGRIP2 Greenland ice core. Over the past few years, geologists have been tinkering with the idea that a new chronostratigraphic unit is needed. This new series/epoch would be part of the Quaternary. It has been called Anthropocene and although the term was not defined by scientific methods, it is broadly used both in scientific and non-scientific literature, and is popular among politicians because the general public associates it with the present time more than any of the other geological periods.

### Is it worth all that effort?

There is no question that our species has produced massive transformations of the terrestrial and marine environments and the life that inhabits them at a speed that no other species has done since life originated on the planet. This change can easily be observed in the geological record as there are massive changes whenever humans arrive in a region or increase in population (e.g., the extinction of the megafauna in the Americas, the deforestation of the Yucatán Peninsula during the Mayan urban expansion, the extinction of bird faunas in eastern Pacific islands, and all the impacts of the industrial revolution over the past 200 years). However, the question is not about the changes themselves but how permanent they will be in the geological record.



**Figure 2.** Golden spike for the Global boundary stratotype section and point (GSSP) of the Eocene/Oligocene boundary located in a small outcrop called the Massignano Section on the Adriatic coast of Italy (Photo by C. Jaramillo)

We geologists cluster together the most recent deposits in geological maps under the Quaternary Period and we subdivide them according to their geological processes, never their age (Holocene, Pleistocene). In some specific cases, we document the age of deposits to determine, for example, earthquake frequency, or to have evidence of climate change in the most recent geological record, always at the scale of tens of thousands of years with an error margin of hundreds of years depending the dating method and the material obtained for age control. In continental environments where humans have had a major impact, the spatial implication of these results is usually local, as Quaternary deposits are spatially restricted. There are few places in our continental environments where no human activity has taken place, therefore, it is necessary to search for sites where (1) sediment deposition has been, is, and will be continuous by natural processes over a range of several thousands of years (e.g., bottom of a lake); (2) human activity has not altered, is not altering, and will not alter the natural environment directly (e.g., farming, construction), and (3) the environment has a regional context (i.e., it can be found in several places in our planet).

With the new subdivision, the Anthropocene, the time scale resolution would change to decades with an error margin of years. This requires state-of-the-art control techniques that only a few laboratories will be able to implement to carry out the analysis with the resolution required to define the Anthropocene time boundary in the sedimentological record at a few millimeters level so it would reflect an event in the history of human activity affecting effectively the Earth system. In summary, the age boundary (a year) would have no significance in the geological record ( $> 4.500.000.000$  years) and the location of the golden spike would correspond to a place that humans would not be able to visit, which means that only a few geologists would see it, and exclusively in an unconsolidated sediment core (more probably in ice, which dissolves rapidly in geological terms), and never in a rock.

### ***Defining a time boundary for the future***

Let's say a geologist from another planet comes to Earth in 20 million years. We will be long extinct by then, but will the alien geologist be able to identify the Anthropocene? That is a difficult question. It is hard to imagine that our species could last another 10,000 years without a massive collapse in population density, so let's assume that we will go extinct ten thousand years from now. Consequently, our activity will no longer be, and there is a high probability that many biogeochemical cycles (e.g., carbon, nitrogen) will function again as they did before humans modified them. If that is the case, the extraterrestrial geologist would identify the Anthropocene as a spike of many different variables (e.g., CO<sub>2</sub> and nitrogen concentrations, presence of micro-plastics, etc.). Still, that spike would only last 1,000 to 10,000 years, meaning that this amount of time would be represented by only a few millimeters of rock. Therefore, it would be almost impossible for extraterrestrial geologists to find out that we existed or identify the effects we produced on the planet. That alone would imply that naming a new geological stage after us is useless.

However, the alien geologist would find a layer in the rock record where thousands of species went extinct, a mass-extinction level like that of the meteorite that impacted the Yucatán Peninsula 66 million years ago. Our extraterrestrial geologist would also find a diversity recovery interval a few million years after the extinction event occurred, something that we have identified throughout the last five mass extinction events over the previous 542 million years. Extinction is permanent; once a species goes extinct, it does not return. Therefore, it is worth naming a new series/stage to mark the only long-lasting impact we humans will have on this planet, a human-induced mass extinction.

As discussed above, two criteria need to be determined to define the Anthropocene: what is the event and where it can be observed. The Anthropocene Working Group (AWG), a group of 23 voting members from the International Commission on Stratigraphy, has been discussing when the Anthropocene began focusing around the mid-20th century. There are already several candidates for the event (**Waters & Turner, 2022**): the onset of the 1952 plutonium spike produced by the beginning of the hydrogen bomb tests (a magnificent example of one of our most outstanding scientific achievements, the creation

of a tool to destroy life in the entire planet); the acute increase in CO<sub>2</sub> levels over the past 200 years; the massive postwar use of fertilizers (whose effect can be seen in the Earth's nitrogen cycle); the abundance of microplastics; the profuseness of pesticides; the excess of chicken bones, and several other possibilities. Twelve sites have already been shortlisted including lake beds in the US and China, sediments in the Baltic Sea or the Mediterranean Sea, and growth layers in the Australian coral reef.

Once the AWG reaches a decision, it will have to be approved by the Subcommittee on Quaternary Stratigraphy, then by the International Commission on Stratigraphy, and lastly by the International Union of Geological Sciences. This process will have to be completed before or at the international geological congress to take place in South Korea in 2024 when the AWG expires. Hard to tell if this will be possible; stay tuned!

## References

- Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L.** (2013). The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes*, 36(3), 199-204.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M.** (2020). *Geological Time Scale 2020*. Amsterdam: Elsevier.
- Waters, C.N. & Turner, S.D.** (2022). Defining the onset of the Anthropocene. *Science*, 378(6621), 706-708.
-

## Opinión

### ¿Y para qué dos mares?

#### Two seas for what?

Et pourquoi deux mers?

“Francia cartografiará los genes de las especies submarinas para ayudar a proteger su vasta vida marina”. Así se titula un artículo de la sección de ciencia de la Radio France Internationale (RFI), un medio de comunicación y emisora de la radio pública francesa que divulga noticias e información de actualidad desde París (<https://www.rfi.fr/en/science-and-technology/20230114-france-to-map-genes-of-underwater-species-to-help-protect-its-vast-sea-life>).

La voz maritorio, creada a similitud de territorio, se aplica a los diversos ecosistemas marinos, ya sean continentales, insulares o antárticos, y su objetivo es diferenciar los sistemas terrestres de los acuáticos. Francia, país con el segundo maritorio más grande del mundo después de los Estados Unidos, se aventurará en una nueva etapa de exploración marina. Mucho ha cambiado en el planeta desde que se llevaron a cabo las expediciones coloniales, o desde aquellas realizadas por ese famoso personaje delgado, de cejas pobladas y cabeza cubierta por un gorro de tela roja. Con una pipa y camisa azul, o en su traje de buceo negro, de líneas amarillas a lo largo de brazos y piernas, quién no reconocería a Jacques-Yves Cousteau. Este investigador francés, pionero de la exploración subacuática fue quien inventó, junto con Emile Gagnan, el dispositivo con el cual, aún ahora, podemos respirar aire comprimido bajo el agua de manera autónoma. Ese artilugio le dio a Cousteau la libertad de filmar bajo el agua y documentar la vida submarina, lo que lo condujo en 1950 a producir “El mundo silencioso”, película ganadora de un Óscar de la Academia. El filme y este personaje francés causaron un impacto imborrable en las actividades subacuáticas y, en general, en las ciencias marinas del mundo.

De nuevo los galos pican en punta y pretenden explorar los océanos del mundo. Esta vez con la intención no sólo de descubrir, como lo hicieron en su tiempo Jean Léopold Nicolas Frédéric (el Barón Cuvier), o de documentar, como lo hizo el mismo Cousteau en el siglo pasado, sino de generar lo que ellos han llamado “el mapa genético” de las especies marinas. Esta ambiciosa y extraordinaria iniciativa, planeada para ocho años, surge de la alianza entre el Centro Nacional de Investigación Científica (CNRS) y la Comisión de Energía Atómica (CEA). Para tal efecto, estas organizaciones crearon el programa ATLASea (<https://www.cnrs.fr/en/node/7245>). El proyecto cuenta con una financiación de 41 millones de euros y espera secuenciar genomas de peces, mamíferos, algas y organismos unicelulares en la costa, el mar abierto y las aguas profundas de Francia continental y de sus territorios de ultramar.

Una mirada a la estratégica ubicación geográfica de los territorios franceses, remanentes del imperio colonial desde los tiempos de la Revolución, permite ver que esta expedición será algo sin precedentes en la historia de la biología marina moderna. Veamos. Francia posee las islas La Réunion y Mayotte en el Índico, el archipiélago subantártico de Crozet, las antillanas Guadalupe y Martinica, las incontables islas indo-pacíficas de la Polinesia Francesa, Nueva Caledonia, Wallis y Futuna, y el atolón de Clipperton (que da nombre a La isla de la Pasión, el libro de Laura Restrepo) en el centro del Pacífico oriental tropical; además, su territorio en el continente europeo, con costas en el Mediterráneo y en el Atlántico Norte, más la costa suramericana en la Guayana Francesa, les otorgarán a sus investigadores la posibilidad de tener acceso a especies marinas de prácticamente todos los océanos del mundo. Algo que supera con creces las ventajas geográficas de cualquier otro país, incluido su único posible competidor, los Estados Unidos.



La meta de esta gesta es secuenciar el genoma de 4.500 especies repartidas entre muchos grupos de animales y plantas marinas. Para tener una idea de lo que estos números significan, en una reciente perspectiva publicada en los Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), **Hotaling et al.** (2021) resumieron que del reino Animalia (Metazoa) y sus aproximadamente 1,66 millones de especies descritas, se ha secuenciado el genoma nuclear de 3.278 animales únicos hasta junio de 2021; esto es tres cuartas partes de la meta de los franceses, aunque estos últimos pretenden incluir animales y plantas.

Es cierto que la tecnología genómica ha mejorado mucho y lo que parecía ciencia ficción hace unas décadas, hoy es una realidad. Muy distante se ve el anuncio, con bombos y platillos, no era para menos, de la culminación del proyecto del genoma humano, abuelo o quizás bisabuelo de todas estas iniciativas. En sus 13 años de duración (1990-2003) se produjo una secuencia genómica que representaba más de 90 % del genoma humano. Este resultado fue catalogado en su época como “uno de los esfuerzos científicos más ambiciosos e importantes de la historia de la humanidad”. Con un costo aproximado de 3.000 millones de dólares, nada cercano a los aproximadamente 1.000 dólares que cuesta hoy en día, este proyecto fue el pionero de una nueva etapa de exploración humana, la de la genómica.

No queda duda de que la biología ha entrado en una nueva era, la de la historia natural genómica. Tras casi tres siglos de esfuerzos por conocer, describir y clasificar la diversidad biológica de la vida en la Tierra, donde mucho se creía ya conocido, las herramientas moleculares están aportando una nueva perspectiva complementaria y vaticinan un renacer de la exploración de la biodiversidad del planeta. Las costosas pero nuevas posibilidades que se vislumbran al secuenciar genomas completos para preservar y proteger la vasta vida marina, como dice el título del artículo, hace que cualquier esfuerzo, por titánico que parezca, bien valga la pena. Por otro lado, si se prefiere dar cabida a las teorías conspiratorias y se tiene poca fe en la filantropía, la ambición de reconocer y aislar genes con diversas funciones, pero aún desconocidos, hacen de esta empresa algo muy seductor para las naciones más poderosas. Los beneficios de esta información pueden ser incalculables. ¿Quién no quisiera tener el poder, hasta el momento parcialmente guardado, de esta biblioteca misteriosa que dio origen y mantiene la vida tan diversa en el planeta? Esperemos que las buenas intenciones, como las del título del artículo, sean las que predominen. Lo que no se puede negar, es que la ciencia del genoma ha empezado a mostrarse como una empresa global con ambiciones aún desconocidas, pero en la cual muchos consorcios poderosos están dispuestos a invertir sus canicas.

Ahora bien, ¿qué tanto conocemos de los genomas y qué tan diversa es la cobertura geográfica de los ya disponibles? **Hotaling et al.** (2021) presentan un análisis geográfico y taxonómico muy interesante, pero a la vez algo deprimente (para nosotros los científicos de los países en vías de desarrollo): los ensamblajes del genoma animal han sido aportados por investigadores de instituciones de todos los continentes. Sin embargo, el 70 % de los genomas animales han sido curados por instituciones de solo tres países: Estados Unidos (1.275), China (676) y Suiza (317). Desde una perspectiva taxonómica, los investigadores de instituciones norteamericanas han contribuido con la mayoría de los ensamblajes de insectos y mamíferos, los europeos con la mayoría de los de peces, y los asiáticos con la mayoría de los de aves (**Hotaling et al.**, 2021). Esto evidencia una verdad innegable: para estar en este juego se necesita inversión, capital humano, voluntad política, equipos de última generación, infraestructura y alianzas; con excepción del capital humano, nosotros carecemos de todo lo anterior. Estamos ante el nacimiento de una nueva era del descubrimiento de la diversidad del planeta y pareciera que los científicos de los países megadiversos, como siempre, no estamos en la alineación titular. Quizá sea hora de preguntarnos: ¿cuál debería ser nuestro rol en todo esto?

Otro ambicioso proyecto, el *Earth Biogenome Project* (EBP) busca secuenciar, catalogar y caracterizar los genomas de toda la biodiversidad eucariota de la Tierra en un periodo de diez años. Dentro de esta iniciativa Colombia participa con el EBP-Colombia, una

sugerencia directa de la Misión de Sabios que, bajo el Foco de Bioeconomía, Biotecnología y Medio Ambiente, propuso este piloto para secuenciar y caracterizar los genomas de varias especies importantes de Colombia, y ponerlos a disposición de la comunidad académica y la industria colombianas para estudios futuros. Este capítulo colombiano es comentado en una perspectiva de **Huddart et al.** (2022) enfocada exclusivamente en el EBP y publicada en la edición especial de los PNAS. Solo queda esperar que esta propuesta asegure una participación equitativa y descentralizada de diferentes actores públicos y privados; ¡amanecerá y veremos! En todo caso, confiemos en que estas iniciativas no terminen en una nueva ola de colonialismo científico que nos obligue a citar, una vez más, expresiones del lenguaje coloquial como aquellas que señalan que el que tiene plata marranea, o quien tiene dinero pinta panderos, o poderoso caballero es don dinero.

Por otro lado, ojalá estas empresas estimulen y sirvan de ejemplo a quienes dirigen las agencias de apoyo a la investigación de los países ricos en diversidad, pero paradójicamente pobres en todo lo demás. El proyecto de los franceses, al igual que el del genoma humano, prueba que la investigación científica orientada a la producción y al descubrimiento de nueva información que no implica la resolución de una hipótesis específica, ni la respuesta directa a preguntas previamente formuladas, ni acciones aplicables de forma directa, puede ser extraordinariamente valiosa y beneficiosa para la comunidad científica en general. Desafortunadamente, como en la hipótesis de la reina roja, tomada de la novela de Lewis Carroll *Alicia a través del espejo*, los colombianos, como los súbditos de aquella reina, debemos correr lo más rápido que podamos sólo para permanecer en el mismo lugar. Esa es nuestra realidad. Como país megadiverso nunca hemos valorado realmente nuestra riqueza, ni menos nos hemos preguntado seriamente cómo vamos a hacer para conocerla y preservarla. No, en Colombia respondemos a la necesidad y la coyuntura del momento, la firma de los acuerdos de paz, la reinserción, la exploración de yacimientos fósiles, etc. Son los sucesos del día a día, frecuentes y cambiantes en nuestra inestable región, los que captan toda la atención y dejan, si acaso, unos lánguidos recursos para invertir en investigación. La falta de lineamientos claros y de un rumbo científico dificulta que se pueda fijar un derrotero, no tan ambicioso pero estable en el tiempo, que permita generar la información básica de nuestra diversidad, a la que ahora ni siquiera nos acercamos superficialmente. Países como el nuestro, que no conocen a fondo su diversidad pero que se empeñan en priorizar solamente la investigación aplicada, deberían aprender un poco de estas iniciativas, y asumir un rol más protagónico como territorio megadiverso. De no ser así, estaremos condenados a ser únicamente proveedores de materia prima, sin desarrollo; un país que cambia autorías por patrimonio biológico, que entrega su oro a cambio de espejitos *per secula seculorum*. Bien por Francia, que reconoce su maritorio y se apersona de él, ojalá algún día nosotros osemos hacer algo medianamente parecido en nuestros dos océanos.

#### **José Tavera**

Departamento de Biología, Universidad del Valle, Cali, Colombia  
[jose.tavera@correounivalle.edu.co](mailto:jose.tavera@correounivalle.edu.co)

#### **Arturo Acero P.**

Instituto para el Estudio de las Ciencias del Mar (Cecimar), Universidad Nacional de Colombia sede Caribe, El Rodadero, Santa Marta, Colombia [aacerop@unal.edu.co](mailto:aacerop@unal.edu.co)

### **Referencias**

- Hotaling, S., Kelley, J.L., Frandsen, P.B.** (2021). Toward a genome sequence for every animal: Where are we now? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(52), e2109019118.
- Huddart, J.E., Crawford, A.J., Luna-Tapia, A.L., Restrepo, S., Di Palma, F.** (2022). EBP-Colombia and the bioeconomy: Genomics in the service of biodiversity conservation and sustainable development. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(4), e2115641119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2115641119>

**Crawford A.J. & Restrepo S.** (2022) Comment on the article. *Revista Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 46(178), 283-284. <https://raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1656/3209>



Localización de los departamentos franceses de ultramar. Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Departamento\\_y\\_regi%C3%B3n\\_de\\_ultramar#/media/Archivo:France\\_Overseas\\_Departments.svg](https://es.wikipedia.org/wiki/Departamento_y_regi%C3%B3n_de_ultramar#/media/Archivo:France_Overseas_Departments.svg)

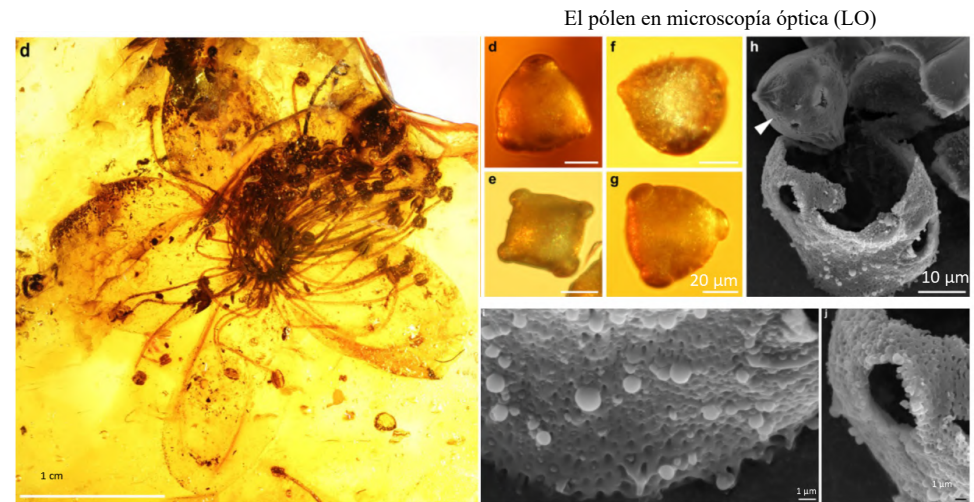
## Club de revistas

### Reseña sobre el artículo

Sadowski, E.M., Hofmann, C.C. (2023). The largest amber-preserved flower revisited. *Scientific Reports*, 13(17), 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-24549-z>

## La flor más grande conservada en ámbar

### The largest amber-preserved flower revisited



La flor conservada en ámbar

El polen en microscopía electrónica (ME)

Tomado de Sadowski & Hofmann (2023)

En una reseña reciente, **Luque** (2021) explicó los alcances del descubrimiento de *Cretapsara athanata*, el cangrejo fósil mejor conservado en ámbar por más de 100 millones de años.

La reciente contribución de **Sadowski & Hofmann** (2023) sobre la flor más grande conservada en ámbar (data probablemente de hace 40 millones de años) ha llamado la atención de paleobiólogos, taxónomos vegetales y en general de quienes conocen esta resina que excretan las especies de pinos y su capacidad de guardar y preservar organismos o sus restos, en algunos casos desde épocas remotas. En Suramérica y Colombia se ha documentado una acción similar de preservación de restos orgánicos en el copal, resina proveniente de especies de la familia Burseraceae, particularmente de los géneros *Bursera* y *Protium*, y de otros de la familia Fabaceae como *Enterolobium* e *Hymenaea*. El tiempo de preservación estimado de los fósiles embebidos en copal es muy breve si se lo compara con el que se ha calculado para los restos encontrados en el ámbar.

Resulta muy interesante la manera en que las expertas botánicas abordaron el examen del material procedente de la flor embebida en la resina de pino. El análisis macroscópico de los órganos, particularmente los pétalos y su longitud, así como de la disposición de los estambres, entre otros caracteres, las llevó a apartarse de la determinación inicial del fósil como *Stewartia kowalewskii*, de la familia Theaceae, que incluye también a *Camellia cinensis* (planta del té), de gran trascendencia económica a nivel global. Relacionadas con la familia botánica del té, al punto que fueron consideradas como integrantes de la gran familia Theaceae, son las actualmente reconocidas familias Bonnetiaceae, Pentaptyllaceae, Tetrameristecaceae y Symplocaceae. La discusión y la revisión bibliográfica de las características medidas por las investigadoras en dichos órganos florales, y su afinidad con las de las especies actuales de los géneros *Stewartia* y *Camellia*, no les permitieron llegar a conclusiones definitivas pero sí precisar el carácter diagnóstico de la subfamilia Camellioideae: la presencia de pseudopolen en las anteras.

Con base en esta consideración, **Sadowski & Hofmann (2023)** prepararon una estrategia para observar los granos de polen con un minucioso procedimiento no invasivo y la ayuda de equipos fotográficos y *software* especializado. Obtuvieron vistas (fotografías) en microscopía óptica y, posteriormente, separaron algunos granos que analizaron detalladamente mediante microscopía electrónica. No encontraron elementos que se pudieran asimilar a pseudopolen, estructuras comunes en las flores de Orchidaceae. La caracterización palinológica (luz-oscuridad) rápidamente las llevó a considerar la opción de que el grano pertenecía al género *Symplocos*, lo que pudieron confirmar también con microscopía electrónica.

Dependiendo de las aberturas en las imágenes de microscopía óptica, el grano de *Symplocos* se ha catalogado en ocasiones como triporado o tetraporado, y los engrosamientos se han descritos como del tipo costilla (costa). Las ilustraciones de microscopía electrónica, con medidas de 8 a 12  $\mu\text{m}$  de longitud y 3 a 4  $\mu\text{m}$  de ancho, registradas en el artículo comentado clarifican el asunto, por lo que, según tales aberturas, el grano se clasificaría como colporado, es decir, se ajustaría a la descripción de las autoras (colpo corto brevicolpado). Sin embargo, conviene precisar que, por el tipo de abertura, la denominación debería ser fastigium (granos colporados). Las ilustraciones de microscopía electrónica muestran una estructura (exina) de tipo microrreticular (fosulado). Sobre el tectum, a manera de escultura, se disponen verrugas, pero no de forma continua como para definir, por ejemplo, un suprategmum. El área alrededor de las aberturas muestra concentración de estas verrugas y los microrretículos tienen dimensiones menores, con lo cual se configura un margen. No se logran diferenciar procesos de espinas (echini romos suprategmales), como lo mencionan las autoras del artículo. En general, las características palinológicas de la especie *Symplocos kowalewskii* se ajustan al patrón mencionado para las especies brasileñas (**Barth, 1979**).

Es indudable que el artículo de **Sadowski & Hofmann (2023)** aporta al esclarecimiento a nivel macroscópico (taxonómico) al precisar el género del espécimen embebido en el ámbar. La caracterización palinológica (microscópica) permite aclarar la duda sobre la condición porada (abertura simple) y la colporada (abertura mixta) con colpos cortos, tradicionalmente utilizada por los palinólogos en sus análisis de microscopía óptica. Symplocaceae es una familia con distribución disyunta anfi-Pacífica, cuyo origen se sitúa en Europa alrededor de 52 Ma antes del presente, con algunos linajes que migraron a América del Norte entre los 52 y los 38 Ma, desde donde varios migraron hacia el sur entre los 8,9 y los 7,5 Ma (**Fritsch et al., 2015**).

La familia Symplocaceae está representada en Colombia por el género *Symplocos* con 32 especies. Su patrón de distribución geográfica encaja apropiadamente con el proceso de orogenia andina, particularmente con la fase final del levantamiento de nuestras cordilleras (Plioceno), cuando ya existían en los macizos territorios sobre los cuales entrar a competir para su poblamiento. Indudablemente, las especies de *Symplocos* reflejan un éxito en el proceso, que se manifiesta con la concentración de especies en nuestros ramales andinos y una buena representación en sus partes altas (páramo), que geológica e históricamente son las más recientes. En nuestras regiones naturales el patrón ecogeográfico actual muestra que en la Orinoquia hay cuatro especies, en el Caribe cinco, en el Chocó tres, en la Amazonía dos y en los ramales andinos 26, con nueve especies establecidas en el páramo. Quizás la especie más simbólica sea *Symplocos theiformis*, el té de Bogotá, un arbusto-arbolito de hojas verdes coriáceas y hermosas flores blancas, que se usaba como sustituto del té en las áreas rurales de tierra fría. <https://colombia.inaturalist.org/taxa/548159-Symplocos-theiformis>. Varias especies son dominantes en los bosques y selvas de la región cordillerana: *Symplocos venulosa* en los bosques muy húmedos pluviales de la cordillera Occidental, entre los 2.900 y los 3.100 m; *Symplocos mucronata* en los bosques del Parque Regional *Ucumari* (Risaralda), entre los 2.600 y los 2.700 m, y *Symplocos theiformis* en bosques achaparrados en los páramos cercanos a Bogotá y en Boyacá entre los 3.500 y los 3.700 m (**Rangel-Ch. & Suárez, 2023**).





*Symplocos theiformis*  
(Symplocaceae) Catálogo fotográfico: Flora y vegetación de Boyacá. eds. Carvajal & Rangel

© **J. Orlando Rangel-Ch.**

Instituto de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Academia Colombiana de Ciencias, Bogotá, Colombia

## Referencias

- Barth, O.M.** (1979). Pollen morphology of Brazilian *Symplocos* species (Symplocaceae). *Grana*, 18, 99-107.
- Fritsch, P.W., Manchester S.R., Stone, R.D., Cruz, B.C., Almeda, F.** (2015). Northern Hemisphere origins of the amphi-Pacific tropical plant family Symplocaceae. *Journal of Biogeography*, 42, 891-901.
- Luque, J.** (2021). Parque crustácico: fósiles en ámbar y la salida de los cangrejos desde el mar durante el Cretácico. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 45(177), 1277-1279.
- Rangel-Ch. J.O., Suárez, C.A.** (2023). Memoria técnica del Mapa de la vegetación natural de Colombia. MADS, ICN Universidad Nacional de Colombia, IDEAM, Instituto Humboldt, Instituto SINCHI, IIAP. 300 pp.
- Sadowski, E.M., Hofmann, C.C.** (2023). The largest amber-preserved flower revisited. *Scientific Reports*, 13(17), 1-11.

## Club de revistas

### Comentario sobre el artículo

Rageot, M., Hussein, R.B., Beck, S., Altmann-Wendling, V., Ibrahim, M.I.M., Bahgat, M.M., Yousef, A.M., Mittelstaedt, K., Filippi, J.J., Buckley, S., Spiteri, C., Stockhammer, P.W. (2023). Biomolecular analyses enable new insights into ancient Egyptian embalming. *Nature*, 614, 287-293. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05663-4>

## Análisis biomoleculares permiten nuevos conocimientos sobre el embalsamamiento egipcio antiguo

### Biomolecular analysis increase our knowledge on ancient Egypt embalming

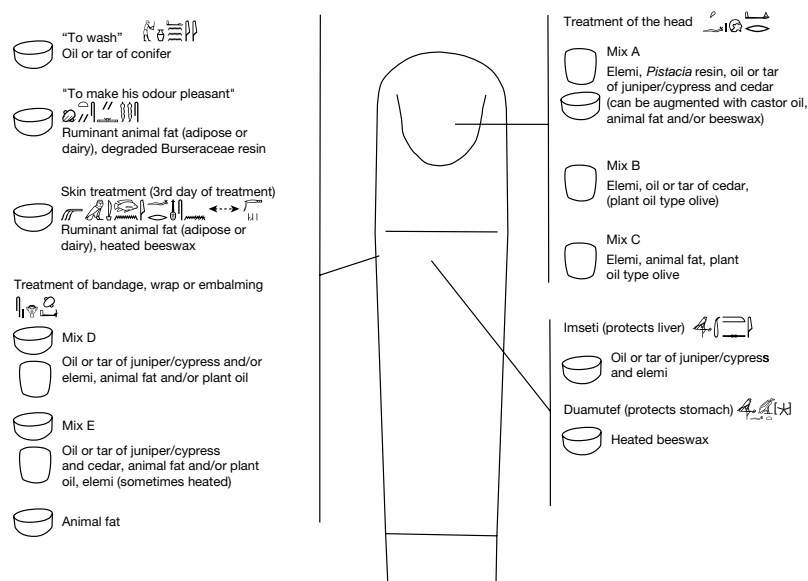


Fig. 4 | Organic contents of vessels providing embalming instructions. Organic substances and/or mixtures identified in the pottery and the inscriptions associated with these vessels. Mummy drawing copyright S. Lucas.

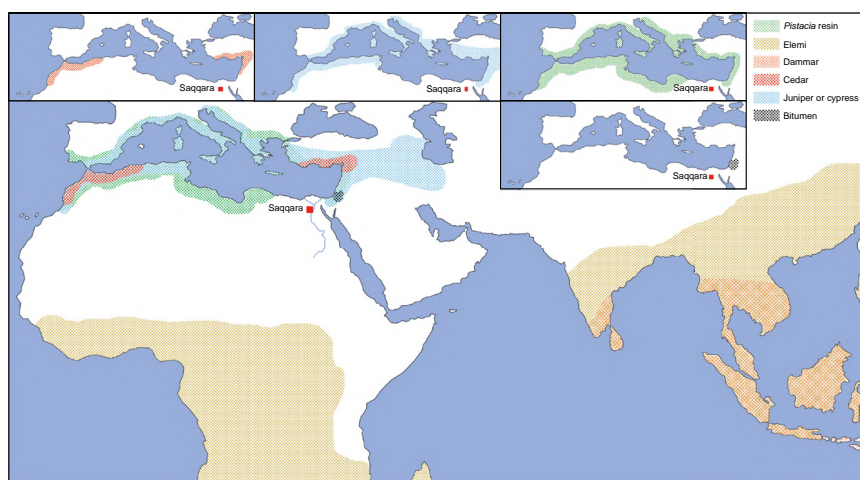


Fig. 5 | Potential origins of imported bioresources at Saqqara complex. Coloured areas indicates the potential origins of the raw materials that were used for the preparation of balms and the mummification processes at Saqqara. Map copyright S. Lucas.

Por lo menos desde mediados del siglo pasado, los estudios arqueológicos basados en tecnologías propias de las ciencias básicas han abierto nuevas posibilidades para el estudio riguroso del pasado. Nuestra disciplina, felizmente, se beneficia de la teoría social y de los avances científicos, y eso la hace única, quizá maravillosamente especial en ese amplio

mundo disciplinario que, gracias a la estructura burocrática de las universidades, se hace cada vez más fragmentado, incluso inconexo. Los arqueólogos interesados en practicar una disciplina interesante, rigurosa, pero al mismo tiempo provocadora, están obligados a beber de las aguas de la antropología, de la historia, de la geografía, y aprovechar todo lo bueno que nos traen los análisis basados en los avances de las ciencias básicas. Ello nos ha permitido ver más lejos. Literalmente, hoy tenemos la capacidad de hacernos una idea de lo que hay bajo tierra sin excavar, podemos saber qué comía la gente, cuáles enfermedades padeció, qué rastros de alimentos hay en las vasijas o dientes, cuál es su historia genética, y un largo etcétera. No todo es nuevo, por supuesto.

En Colombia se han aplicado con éxito técnicas de análisis que apenas hace cincuenta años hubieran parecido de novela. Se sabe de estructuras arquitectónicas por debajo de las actuales “ciudades perdidas” (que no eran ciudades ni están perdidas) en la Sierra Nevada de Santa Marta; los estudios genéticos en cementerios de la Sabana de Bogotá han permitido determinar el grado de parentesco de individuos enterrados con objetos de oro; los análisis de isótopos han facilitado avanzar en nuestro conocimiento sobre la dieta muisca y entender mejor si había diferencias marcadas por el género, la edad o la riqueza del ajuar con el que fueron enterradas las personas, en tanto que la biología molecular ha avanzado hasta niveles insospechados y en diversos estudios, bastante detallados, sus herramientas nos han permitido saber sobre los residuos de alimentos en las vasijas prehispánicas o en los dientes de los muertos.

El estudio de Maxime Rageot y sus colegas es un buen ejemplo. El público general y los expertos han conocido algo de las excavaciones llevadas a cabo en Saqqara, un emplazamiento asociado con la necrópolis principal de Memphis, donde se han encontrado un número elevado de entierros, momias y estructuras asociadas con las prácticas mortuorias del antiguo Egipto. Este trabajo, publicado en la reconocida revista *Nature*, da cuenta de los avances en el conocimiento de las prácticas de momificación alcanzados entre 664 y 525 a.C., aproximadamente. El estudio se concentró en el análisis de restos en diferentes vasijas pertenecientes a un complejo relacionado con los procedimientos de embalsamiento, específicamente vasijas que se usaron con el propósito de preservar los cuerpos de los dignatarios muertos. Estas vasijas son interesantes por sí mismas, puesto que están marcadas según los diferentes procedimientos que debían seguirse para preservar los cuerpos: denotan acciones como “lavar” o “hacer oler bien” o “tratar la piel”, lo cual indica, de entrada, la existencia de actividades especializadas relacionadas con todo el proceso.

Los análisis de los restos de los contenidos de esas vasijas arrojaron los siguientes resultados: 21 vasijas tenían derivados de coníferas, enebro y ciprés en forma de aceite o alquitrán; en segundo lugar, en 19 vasijas se encontró evidencia de angiospermas, en 18, restos de grasa animal, en cinco, aceite de palma, en dos, bitumen, y tres de ellas presentaban mezclas de aceite vegetal y grasa de animal. De las vasijas con marcas analizadas, ocho se relacionaron con el tratamiento de la cabeza y tenían elementos como cera de abejas, una resina sólida conocida como *elemí* y enebro. Algunos patrones son interesantes: por ejemplo, las vasijas con marcas relacionadas con la limpieza del cuerpo incluían aceites de coníferas, mientras que aquellas con grasa animal y resinas de plantas se relacionaban con “hacer oler bien”. La gran mayoría de piezas con marcas de acciones propias del embalsamiento contenían mezclas de materiales, aunque, curiosamente, muchas de tales mezclas no eran las que se han encontrado en los vendajes de momias del mismo período. Un par de vasijas estaban dedicadas a ciertas deidades: una a Imseti, protectora del hígado, contenía una mezcla de aceites de enebro y de ciprés con elemí, mientras otra, dedicada a Duamutef (asociada con el estómago), contenía residuos de cera de abejas.

Por último, el artículo cierra con información interesante sobre la proveniencia de los materiales identificados en los análisis. A partir de los resultados obtenidos se concluye que hace unos 2500 años Egipto hacía parte de un Mediterráneo globalizado. Parte de los materiales usados en la momificación no se consiguen localmente, pero eran comunes en otros lugares de toda la cuenca mediterránea y también del África húmeda y tropical.

Ahora bien, después de leer la información presentada por los autores no queda la menor duda de la importancia de preservar los cuerpos de los dignatarios en el antiguo Egipto, así como la compleja organización a la que se llegó con ese propósito. Los estudios han determinado una gradual progresión de métodos más bien simples en un comienzo hasta el desarrollo de complejas técnicas de evisceración y uso de materiales que ayudaban a evitar la descomposición de los cuerpos, o simplemente a mejorar su apariencia. Se trataba de un proceso meticuloso, con etapas cuidadosamente estipuladas, a cargo de individuos especializados, en el cual se diferenciaban tratamientos para cada parte del cuerpo, lo que no solo revela un amplio conocimiento del uso de plantas y animales, sino también que las comunidades de esa época participaban en extensas redes de intercambios.

El futuro de esta clase de análisis en arqueología es promisorio y sin duda ayudará cada vez más a un conocimiento más detallado del pasado. Al terminar la lectura del artículo sabemos más sobre ese fascinante mundo de la momificación en Egipto. Asimismo, su lectura suscitó en mí la necesidad de terminar esta breve reseña con una nota referente a nuestra práctica en Colombia: este tipo de análisis no es el que hace de la arqueología una disciplina “científica”. Lo digo porque existe cierta tendencia a creer que es así; que porque usamos métodos cuantitativos, estadística o análisis como el que contiene el artículo aquí descrito, somos rigurosos y podemos reclamar un status similar al de las ciencias naturales, o peor, al de las ciencias sociales dominadas por modelos de las ciencias naturales dudosamente aplicados, como es el caso de ciertas corrientes económicas. Se trata de técnicas y análisis que enriquecen nuestra práctica, absolutamente ineludibles si se quiere hacer las cosas bien, pero que solo tienen sentido si no se olvida que practicamos una disciplina social, crítica, inconforme, rigurosa, pero que no tiene como modelos a otras disciplinas supuestamente más desarrolladas, “duras” o “científicas”. Los arqueólogos ocupamos un espacio liminal incomparable y diverso (que no es lo mismo que ecléctico); ello nos permitirá seguir publicando exitosamente en los *journals* que, con muy cuestionables principios, se han considerado el centro de nuestra actividad intelectual, pero también salir de los muros de esa academia para hacer preguntas interesantes y ofrecer respuestas sustentadas. Nuestro interlocutor, y eso nunca lo debemos olvidar, no es el pasado, sino el presente.

La alternativa a una disciplina rigurosa pero crítica y socialmente relevante es ese mundo de costosas publicaciones especializadas que solo un reducido círculo de expertos está interesado en leer. Estamos entrando en un ámbito en el cual los técnicos conocedores de análisis especializados mantienen una activa vida de intercambios académicos que a veces olvida el propósito más amplio de la arqueología como práctica social y humanística. Afortunadamente no tiene por qué ser así.

© **Carl Henrik Langebaek, Antropólogo**

Unipresarial

Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

## Referencia

Rageot, M., Hussein, R.B., Beck, S., Altmann-Wendling, V., Ibrahim, M.I.M., Bahgat, M.M., Yousef, A.M., Mittelstaedt, K., Filippi, J.J., Buckley, S., Spiteri, C., Stockhammer, P.W. (2023). Biomolecular analyses enable new insights into ancient Egyptian embalming. *Nature*, 614, 287-293. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05663-4>

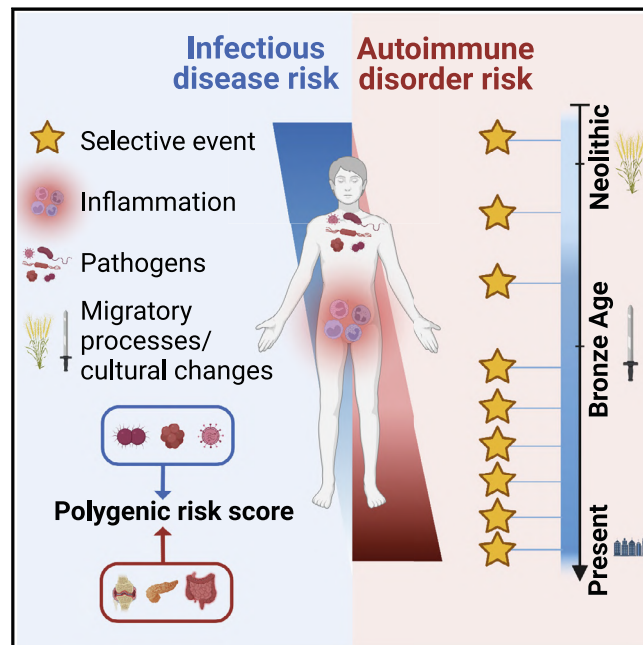
## Club de revistas

### Comentario sobre el artículo

Kerner G., Neehus A.L., Philippot Q., Bohlen J., Rinchai D., Kerrouche N., Puel A., Zhang S.Y., Boisson-Dupuis S., Abel L., Casanova J.L., Patin E., Laval G., Quintana-Murci L. (2023). Genetic adaptation to pathogens and increased risk of inflammatory disorders in post-Neolithic Europe. *Cell Genomics*, 3, 2. <https://doi.org/10.1016/j.xgen.2022.100248>

## De la inmunidad a la autoinmunidad: 10.000 años de evolución de la respuesta inmune en los seres humanos

### From immunity to autoimmunity: 10,000 years of evolution of the immune response in humans



**Figura 1.** Riesgo aumentado de trastornos inflamatorios en los europeos pos-neolíticos por adaptación genética a enfermedades infecciosas. © Gaspard Kerner, Institut Pasteur

El 13 de enero pasado el Instituto Pasteur publicó un comunicado sobre un hallazgo que tal vez ni el propio Louis Pasteur (1822-1895) y sus colegas en la segunda mitad del siglo XIX hubieran comprendido bien: “los microbios condicionan la evolución de la humanidad” (Institut Pasteur, 2023). A pesar de ser contemporáneos de Charles Darwin (1809-1882) y de Alfred Russel Wallace (1823-1913), ni estos biólogos británicos ni los microbiólogos franceses asociaron las infecciones con el mecanismo de la selección natural.

Habría que esperar las luces de otro científico británico, John Burdon Sanderson Haldane (1892-1964), quien, 90 años después de publicada la teoría de la evolución de sus compatriotas, postuló que la malaria estaba asociada a una estructura característica de los glóbulos rojos en poblaciones africanas. Esta estructura particular confería inmunidad frente al parásito, pero implicaba vivir con la anemia de células falciformes: en síntesis, un microbio habría hecho derivar la salud de una población hacia una enfermedad no microbiana (Haldane, 1949). Así, la mutación en la estructura de las células sanguíneas protegía a millones de individuos de morir de la enfermedad infecciosa causada por el *Plasmodium falciparum*, y esta teoría sugería que los patógenos eran una de las presiones selectivas más fuertes a las que se podía enfrentar el ser humano.



El comunicado de prensa del Pasteur del mes pasado se refería al artículo científico que investigadores de ese instituto, asociados con la Universidad de París, el Hospital Necker y el Collège de France y con la Universidad Rockefeller y el Howard Hughes Medical Institute en Nueva York, habían publicado bajo el título de “Adaptación genética a patógenos y aumento del riesgo de desórdenes inflamatorios en Europa pos-neolítica” (Kerner *et al.*, 2023).

Este grupo de investigadores, liderados por Lluís Quintana-Murci, catedrático de Genómica y Evolución Humana en el Collège de France, adoptó un enfoque basado en la paleogenómica, una disciplina que estudia el ADN de restos fósiles y que ha dado lugar a importantes descubrimientos sobre la historia y la evolución del ser humano y sus enfermedades, como lo ilustró bien el Premio Nobel de Fisiología o Medicina de 2022 otorgado al paleogenetista sueco Svante Pääbo (Gómez-Gutiérrez, 2022).

En el estudio dirigido por el Instituto Pasteur, publicado el 13 de enero en la revista *Cell Genomics*, los científicos analizaron la variabilidad de los genomas de más de 2.800 individuos que vivieron en Europa durante los últimos diez milenios, abarcando el Neolítico, la Edad de Bronce, la Edad de Hierro, la Edad Media y el presente. Al reconstituir la evolución de cientos de miles de mutaciones genéticas, los científicos constataron que la frecuencia de algunas aumentaba rápidamente, lo que indicaba que eran probablemente ventajosas. Estas mutaciones, que evolucionaron bajo selección natural positiva, se encontraron principalmente en genes que tienen funciones relacionadas con la respuesta inmune antimicrobiana. Sorprendentemente, la mayoría de estos eventos de selección positiva, que demuestran una adaptación genética al entorno patógeno, comenzaron a aparecer en el inicio de la Edad de Bronce, hace unos 4.500 años. Los científicos explican esta aceleración de la adaptación por el aumento de la población humana durante este periodo y por las fuertes presiones selectivas ejercidas por los patógenos en la Edad de Bronce, eventualmente relacionadas con enfermedades infecciosas graves como la peste.

Asimismo, los investigadores analizaron la situación contraria, es decir, las mutaciones cuya frecuencia disminuyó significativamente en los últimos diez milenios, mutaciones probablemente sometidas a una selección natural negativa que derivó en el aumento del riesgo de enfermedad. Muchas de estas mutaciones desfavorables también se localizaban en genes asociados con la respuesta inmune innata, pero con un efecto deletéreo, no protector, en términos de riesgo de enfermedades infecciosas.

El grupo de Quintana-Murci y sus colegas franceses y norteamericanos exploró la teoría de que la selección ejercida por los agentes patógenos en el pasado hubiera dado una ventaja a los alelos que confieren resistencia frente a las enfermedades infecciosas, pero que, a su vez, estos alelos hubieran aumentado el riesgo de sufrir trastornos autoinmunes o inflamatorios. Para comprobar este postulado, investigaron las mutaciones que aumentan la propensión a la tuberculosis, la hepatitis, el Sida o la Covid-19 y, en segundo lugar, a la artritis reumatoide, al lupus eritematoso sistémico o a la enfermedad inflamatoria intestinal. En la evolución de estas mutaciones a lo largo del tiempo observaron que aquellas asociadas a procesos inflamatorios o autoinmunes, como la enfermedad de Crohn, se hicieron más frecuentes en los últimos 10.000 años, mientras que disminuyó la frecuencia de las mutaciones asociadas al riesgo de desarrollar enfermedades infecciosas. Quintana-Murci fue explícito: “Estos resultados sugieren que el riesgo de trastornos inflamatorios ha aumentado en los europeos desde el Neolítico debido a una selección positiva de mutaciones que mejoran la resistencia a las enfermedades infecciosas”.

Los resultados del estudio, que aprovecha el enorme potencial de la paleogenómica, muestran que la selección natural de los genes asociados a la inmunidad humana a lo largo de los últimos diez milenios en Europa, especialmente desde el inicio de la Edad de Bronce, ha contribuido a las disparidades actuales en cuanto al riesgo de enfermedades infecciosas y enfermedades inflamatorias en ese Continente.

© Alberto Gómez Gutiérrez

Instituto de Genética Humana, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia.

## Referencias

- Gómez-Gutiérrez, A.** (2022). Premio Nobel de fisiología o medicina en 2022: una revalidación de la evidencia molecular de los parentescos más recientes del *Homo sapiens* en el árbol de la vida. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 46(181), 863-865. [https://raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/premio\\_nobel\\_de\\_fisiologia\\_o\\_medicina\\_en\\_2022\\_una\\_revalidacion\\_d/3293](https://raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/premio_nobel_de_fisiologia_o_medicina_en_2022_una_revalidacion_d/3293)
- Haldane, J.B.S.** (1949). The rate of mutation of human genes. *Hereditas*, 35 (S1), 267-273. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1601-5223.1949.tb03339.x>
- Institut Pasteur.** (2023). “Using paleogenomics to elucidate 10,000 years of immune system evolution”. *Press Release*, 2023.01.13. <https://www.pasteur.fr/en/press-area/press-documents/using-paleogenomics-elucidate-10000-years-immune-system-evolution>
- Kerner, K., Neehus, A-L., Philippot, Q., Bohlen, J., Rinchai, D., Kerrouche, N., Puel, A., Zhang, S-Y., Boisson-Dupuis, S., Abel, L., Casanova, J-L., Patin, E., Laval, G., Quintana-Murci, L.** (2023). Genetic adaptation to pathogens and increased risk of inflammatory disorders in post-Neolithic Europe, *Cell Genomics* 3, 100248 (en imprenta), <https://doi.org/10.1016/j.xgen.2022.100248>

## Club de revistas

Taboada, C., Delia, J., Chen, M., Ma, C., Peng, X., Zhu, X., L., Jiang, T., Vu, Q., Zhou, Yao, L., O'Connell, Johnsen, S. (2022). Glassfrogs conceal blood in their liver to maintain transparency. *Science*, 378(6626), 1315-1320. <https://doi.org/10.1126/science.abl6620>

## La transparencia como estrategia adaptativa Transparency as an adaptive strategy

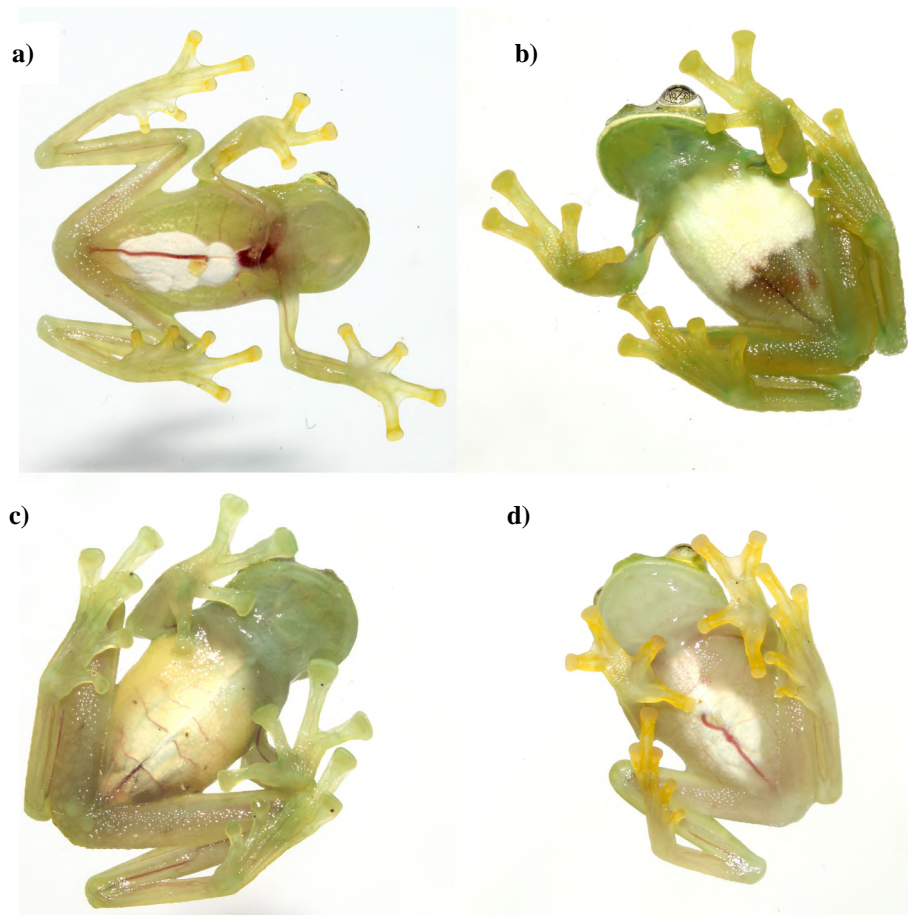
La transparencia en la naturaleza es fascinante, pues ofrece una vista única de la biología animal. Muchos encontramos asombroso que puedan verse los órganos internos en animales transparentes vivos. Este fenómeno ha sido un tema de interés de la investigación en muchos campos, incluido el tema de la evolución y la medicina. La transparencia en animales se considera una estrategia adaptativa que les permite a los individuos camuflarse de forma efectiva en su entorno para evitar que los depredadores los detecten, lo que aumenta sus probabilidades de supervivencia.

Este atributo es común en organismos acuáticos como las medusas, los peces y los camarones, pero menos frecuente en animales terrestres. Las mariposas de la subfamilia Ithomiinae tienen alas parcial o totalmente transparentes, y entre los vertebrados terrestres, se conoce la transparencia que las ranas de cristal (familia Centrolenidae) y algunas especies del género *Boophis* (familia Mantellidae) de Madagascar exhiben en la región ventral, lo que permite ver sus órganos internos (Hutter *et al.*, 2018). Aunque la transparencia de las ranas de cristal es ampliamente conocida en la herpetología neotropical, su ventaja adaptativa fue un enigma durante mucho tiempo, sobre todo considerando que, a diferencia de los animales acuáticos, estas especies sólo presentan transparencia en la región ventral del cuerpo. Apenas recientemente se publicó un artículo sobre cómo este rasgo le permite a los individuos camuflarse al generar un borde “difuso” con respecto a las hojas verdes donde descansan (Barnett *et al.*, 2020).

Ya con una parte del rompecabezas resuelta, en el artículo publicado en *Science*, Taboada *et al.* (2022) abordaron otra pregunta sobre el mecanismo de dicha transparencia en la rana de cristal *Hyalinobatrachium fleischmanni*. Normalmente, la sangre en el sistema circulatorio haría opacas a las ranas e impediría la transparencia, lo que implica un reto interesante, ya que requieren especializaciones fisiológicas que permitan ocultar los pigmentos respiratorios de los glóbulos rojos (hemoglobina), cuya presencia bloquearía la transparencia, y, simultáneamente, compensar la restricción respiratoria resultante.

Mediante una tecnología que detecta el flujo de los glóbulos rojos en la sangre en individuos activos o anestesiados, encontraron que las ranas almacenan estas células en el hígado cuando duermen. Dicha estrategia (que no se observó en otras especies de anuros evaluadas) resulta en una menor pigmentación durante los períodos de inactividad, que es cuando son más vulnerables. Según los autores, el almacenamiento de los glóbulos rojos en el hígado en las ranas *H. fleischmanni* parece basarse en una propiedad respiratoria del hígado de los anfibios. En este sentido, cabe resaltar que estos presentan cristales de guanina altamente reflectantes, denominados iridóforos, en las células del peritoneo visceral y del parietal de varios órganos internos, dándoles un tono blanco (Cisneros-Heredia & McDiarmid, 2007), y que ello permitiría, asimismo, ocultar los glóbulos rojos de la piel y los músculos de estas ranas.

Lo más interesante de la ciencia es que un resultado como este abre el camino a nuevas preguntas. Las ranas de cristal conforman un grupo muy diverso, con 160 especies descritas, 79 de las cuales se encuentran en Colombia (Frost, 2023), lo que convierte al país en un sitio privilegiado para el estudio de su ecología y sus adaptaciones. Curiosamente, el patrón de transparencia ventral es muy variable en las especies de la familia, pues abarca desde el vientre totalmente transparente en el género *Hyalinobatrachium* hasta el peritoneo parietal parcialmente cubierto por iridóforos en las especies de los demás géneros (Figura 1). Es



**Figura 1.** Variación en la transparencia ventral en Centrolenidae. **a)** *Hyalinobatrachium esmeralda* con transparencia en peritoneo parietal y presencia de iridóforos en el peritoneo visceral (salvo el corazón); **b)** *Centrolene huilensis* con iridóforos en peritoneo parietal cubriendo parcialmente la región ventral y peritoneo visceral translúcido; **c)** *Nymphargus grandisonae* con iridóforos en el peritoneo parietal cubriendo completamente la región ventral; **d)** *Hyalinobatrachium viridissimum* con transparencia en peritoneo parietal y presencia de iridóforos en el peritoneo visceral.

lícito, entonces, preguntarse si es posible que esta adaptación haya favorecido la diversificación en Centrolenidae y qué relación tendría con las estrategias de cuidado parental, sobre todo en especies en las que uno de los dos parentales permanece al lado de los huevos durante su desarrollo, protegiéndolos de las amenazas.

### Implicaciones en medicina

El estudio que se comenta es fascinante no sólo desde el punto de vista biológico, sino que también pone de relieve la importancia de investigar los mecanismos que subyacen en adaptaciones biológicas inusuales. Al estudiar las ranas de cristal, los investigadores pudieron descubrir un mecanismo desconocido hasta ahora para mantener la transparencia en animales con sistema circulatorio, lo que podría tener implicaciones para otras áreas de la ciencia. La concentración de células rojas en la sangre puede formar coágulos que obstruyen los vasos sanguíneos y conducen a una condición potencialmente mortal como la trombosis. La aparente capacidad de estas ranas de concentrar y dispersar sus células rojas de la sangre a voluntad, sin efectos negativos, puede ser un recurso interesante para conocer y tratar la trombosis en especies como el ser humano (Cruz & White, 2022).

Desafortunadamente, varias especies de ranas de cristal están en peligro de extinción debido a la pérdida de hábitat y otros factores, en particular la deforestación en la región andina, en tanto que hay muy poca información sobre el grado de amenaza de muchas especies (Mendoza & Arita, 2014), aunque se han hecho estudios sobre su estado de conservación y se han desarrollado estrategias para protegerlas (Guayasamín *et al.*, 2020). Estudios como el de Taboada *et al.* aumentan la visibilidad de estas especies y resaltan la importancia de su conservación. Este artículo es un gran ejemplo de cómo la investigación sobre la evolución y la fisiología de los organismos que no constituyen modelos, puede conducir a importantes descubrimientos y hacer avanzar nuestra comprensión del mundo natural.

 **Angela M. Mendoza-Henao**

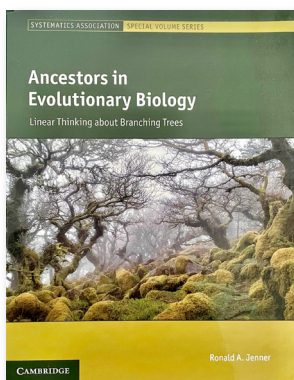
Colección de Sonidos Ambientales “Mauricio Álvarez-Rebolledo”, Colecciones Biológicas, Instituto de Investigación en Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, Villa de Leyva, Boyacá, Colombia

## Referencias

- Barnett, J.B., Michalis, C., Anderson, H.M., McEwen, B.L., Yeager, J., Pruitt, J.N., Scott-Samuel, N.E., Cuthill, I.C.** (2020). Imperfect transparency and camouflage in glass frogs. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(23), 12885-12890. <https://doi.org/10.1073/pnas.1919417111>
- Cisneros-Heredia, D.F., Mc Diarmid, R.W.** (2007). Revision of the characters of Centrolenidae (Amphibia: Anura: Athesphatanura), with comments on its taxonomy and the description of new taxa of glassfrogs. *Zootaxa*, 1572, 1-82. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.1572.1.1>
- Cruz, N.M., White, R.M.** (2022). Lessons on transparency from the glassfrog. *Science*, 378(6626), 172-173. DOI: 10.1126/science.adf7524
- Frost, D.R.** (2023). Amphibian Species of the World: an Online Reference. Version 6.1. American Museum of Natural History, New York, USA. <https://doi.org/10.5531/db.vz.0001>. Recuperado en marzo de 2023 de <https://amphibiansoftheworld.amnh.org/index.php>
- Guayasamin, J.M., Cisneros-Heredia, D.F., McDiarmid, R.W., Peña, P., Hutter, C.R.** (2020). Glassfrogs of Ecuador: diversity, evolution, and conservation. *Diversity*, 12(6), 222. <https://doi.org/10.3390/d12060222>
- Hutter, C.R., Lambert, S.M., Andriampenanana, Z.F., Glaw, F., Vences, M.** (2018). Molecular phylogeny and diversification of Malagasy bright-eyed tree frogs (Mantellidae: Boophis). *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 127, 568-578. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2018.05.027>
- Mendoza, A.M., Arita, H.T.** (2014). Priority setting by sites and by species using rarity, richness, and phylogenetic diversity: the case of neotropical glassfrogs (Anura: Centrolenidae). *Biodiversity and Conservation*, 23, 909-926. <https://doi.org/10.1007/s10531-014-0642-5>
- Cruz, N.M., White, R.M.** (2022). Lessons on transparency from the glassfrog. *Science*, 378(6626), 172-173. DOI: 10.1126/science.adf7524



## Comentario bibliográfico



**Ancestors in Evolutionary Biology, linear thinking about Branching Trees** by Ronald Jenner. Special volume series, Systematics Association.

Online publication date: July 2022

Print publication year: 2022,

Online ISBN: 9781316226667

<https://doi.org/10.1017/9781316226667>

## Ancestors in Evolutionary Biology, linear thinking about Branching Trees

### Ancestros en Biología Evolutiva, pensamiento lineal sobre árboles ramificados

¿Cuál fue el pensamiento evolutivo en Europa durante el siglo que transcurrió entre Ernest Haeckel y Willi Hennig? (Hening, 1968) y ¿cómo trascendieron estas ideas al quehacer sistemático y filogenético contemporáneo? Como lo lamenta Jenner en su libro, este es un fragmento de la historia poco explorado en la literatura tradicional, con excepción del episodio del origen de la teoría evolutiva de Darwin y Wallace. *Ancestros en Biología Evolutiva* no es solamente un libro histórico, sus 12 capítulos, de 40 hojas cada uno en promedio, son, además, una defensa apasionada, sustentada con argumentos y ejemplos, de lo que Jenner denomina “la narrativa evolutiva”: una disciplina de la filogenética descriptiva que, según Jenner, se originó en la segunda mitad del siglo XIX y que recurre a narraciones para describir la evolución. Central en la narrativa evolutiva, está otro concepto que Jenner introduce en este libro, “el pensamiento de linaje” (*lineage thinking*), el cual alude al proceso de imaginar las transformaciones morfológicas que sufrieron los linajes ancestrales (ancestros hipotéticos) a través del tiempo. De acuerdo con el autor, el pensamiento de linaje es lineal y no niega la divergencia filogenética, sino que, en vez de interesarse en los descendientes, se enfoca más bien en lo que ocurre a lo largo de las ramas, siguiendo la línea de cambios en el tiempo; obviamente el pensamiento de linaje requiere la interpretación de los cladogramas como la secuencia de la divergencia entre linajes y no meramente como un resumen de sinapomorfías. ¿Qué tiene que ver todo esto con los ancestros? Para Jenner, la alquimia entre la narrativa evolutiva y el pensamiento de linaje genera el ingrediente más emocionante de la biología evolutiva: la reificación (o cosificación) de los ancestros hipotéticos en organismos que deberíamos reconocer, reconstruir y nombrar.

El enfoque del libro es claramente evolutivo, con esto quiero decir que su interés se centra más en el proceso de la evolución que en sus resultados (los taxones). Jenner concibe este enfoque como la tarea fundamental de la filogenética (ver abajo), aunque algunos podrían encontrar su visión tan rigurosa como él considera que lo es el enfoque de los sistemáticos orientado a los productos de la evolución y no a sus eventos. Para Jenner, uno de los problemas más álgidos de la literatura especializada y la pedagogía de la evolución es la malinterpretación de ideas basadas en el pensamiento de linaje que recurren a planteamientos taxonómicos, lo que el autor discute mediante varios ejemplos. Aquí debo resaltar uno que, aunque busca explicar de forma gráfica qué es un árbol familiar al público general, es incorrecto. La mitad izquierda de la figura 11.4 muestra las relaciones entre bisabuelos, abuelos, padres e hijos con flechas de forma lineal y una leyenda que dice “Este NO es tu árbol familiar”, en tanto que debajo, con el encabezado “Este es tu árbol familiar”, se muestran de forma bifurcada (en un árbol) las relaciones entre miembros de una familia con cuatro terminales: un hijo, tres hermanos, varios primos primarios y un número mayor de primos secundarios, y en los nodos aparecen papá y mamá (como ancestros del hijo y los tres hermanos), cuatro abuelos (ancestros del clado anterior más los primos primarios) y ocho bisabuelos (ancestros del clado anterior más los primos secundarios). Esto es incorrecto porque la tocogenia (relaciones ligadas

por la reproducción), como nos enseñó **Hennig** (1968), no es bifurcada (o jerárquica), ya que tanto los padres como los abuelos y bisabuelos persisten después de su reproducción. Por definición, no existen los árboles familiares, pero si uno se ve obligado a pensar en una familia como algo único, aislado, estrictamente monógamo (sin endogamia), la forma correcta de ilustrarla en un árbol bifurcado sería teniendo el hijo, los dos padres, los cuatro abuelos y los ocho bisabuelos como terminales y relacione dichas terminales (generaciones) de forma secuencial. Tal vez a Jenner le gusta esta figura porque creo que se ajusta a su pensamiento de linaje, pero las relaciones poblacionales no pueden representarse correctamente de forma bifurcada.

Jenner no sólo expresa su insatisfacción con el pensamiento taxonómico de los sistemáticos, sino con la preferencia de algunos colegas por adherirse exclusivamente a esta concepción y no contemplar la filogenética. Esto es evidente en las anécdotas que involucran a David Williams y Malte Ebach, las cuales se presentan con un poco de condescendencia. Tanto Williams como Ebach son considerados cladistas de patrón y empiristas rigurosos, tal vez lo más opuesto a un realista como Jenner. Según éste, “*under a realist interpretation of science, it is precisely the discovery, through inference, of hypothetical ancestors that is a major goal of phylogenetics, these creatures carry the entire weight of phylogenetic explanations on their tiny hypothetical shoulders*” (p.327). Yo encuentro que este compromiso con el realismo, ya sea dándole realidad a los ancestros, o interpretando árboles filogenéticos como una secuencia de eventos de especiación, o modelando procesos evolutivos para hacer inferencias filogenéticas, está desconectado de las limitaciones empíricas de los datos que tenemos a mano, de los métodos que usamos y de la falibilidad de nuestras observaciones (**Zimring**, 2019). Jenner parece saber esto, lo que representa una tensión que no puede ignorarse. Jenner advierte en múltiples partes del libro la importancia de minimizar la especulación y, aun así, promueve que reconstruyamos y demos nombres a ancestros, pero la línea entre estas dos cosas es muy delgada. O los ancestros hipotéticos son abstracciones, o inferencias, que, aunque empíricamente inaccesibles, son eslabones teóricos de teorías más grandes, o son organismos que esperamos descubrir, reconstruir y nombrar. Nadie niega que en algún momento existieron ancestros y que algunos continuarán coexistiendo entre nosotros, pero hoy no tenemos forma de distinguirlos entre los grupos hermanos de otro taxón y, por lo tanto, puede cuestionarse el interés de la biología evolutiva en crear historias alrededor de ellos.

¿Logró Jenner con su libro convencerme de la necesidad o utilidad en la biología evolutiva contemporánea del pensamiento de linaje y la narrativa filogenética con el interés de reconocer ancestros? No, pues como lo menciona él mismo, “*lineages fall outside the bookkeeping language of systematics*” (pp. 322), entonces mi respuesta (o la de cualquier otro sistemático o cladista) sea seguramente irrelevante. A pesar de mi escepticismo hacia la tesis principal del libro y la visión de Jenner sobre lo que debe o no involucrar el estudio de la evolución, debo confesar que disfruté tremendamente su lectura. Son varias las virtudes que me impulsan a invitarlos a leerlo. El libro hace un reconocimiento enorme a las contribuciones de los muchos autores que nos han precedido en este campo. Como escritor y narrador, Jenner tiene un estilo claro y ofrece suficientes detalles para demostrar que es un estudiante apasionado de la historia de la biología y mantenernos enganchados al texto. También hay múltiples discusiones y opiniones acerca de la literatura especializada contemporánea que son particularmente amenas y valiosas. Agradezco todo lo que el libro me hizo pensar y aplaudo la valentía de Jenner al exponer sus opiniones. Más allá de los cánones de la literatura científica, creo que el pensamiento de linaje y la narrativa evolutiva son heurísticas básicamente inofensivas, pero atractivas y efectivas para poner la teoría evolutiva al alcance del público general.

#### **Ivonne J. Garzón-Orduña**

Colección Nacional de Insectos, Departamento de Zoología, Instituto de Biología,  
Universidad Nacional Autónoma de México

## Agradecimientos

Quisiera agradecer a mis colegas Ambrosio Torres (MFNBerlin) y Alejandro Ocegüera (IBUNAM) por sus comentarios al borrador de esta reseña. Agradezco a Andy Brower (USDA-APHIS) y a Juan José Morrone (UNAM) por discutir algunas de estas ideas conmigo. Por último, muchas gracias a Martha Patricia Ramírez por su interés en publicar esta reseña y por sus comentarios editoriales.

## Referencias

- Hennig, W.** (1968). *Elementos de una sistemática filogenética*. Editorial Universitaria de Buenos Aires, Rivadavia, Argentina.
- Zimring, J.C.** (2019). *What science is and how it really works*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, NY.

## A nuestros lectores y autores

### Enfoque y alcance

La Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales es una publicación periódica trimestral, multidisciplinaria, que tiene como objetivo dar a conocer artículos inéditos de investigación de alta calidad.

La Revista publica artículos científicos en las áreas de ciencias biomédicas, ciencias del comportamiento (filosofía, psicología, antropología, sociología), ciencias físicas, ciencias naturales (biología, microbiología, botánica, zoología, ecología) ciencias químicas, ciencias de la tierra (geología, medio ambiente) y matemáticas.

Está reseñada en varios índices nacionales e internacionales tales como Actualidad Iberoamericana, Agris, CIRS (*International Center for Scientific Research*), *Current Mathematical Publications*, EBSCO, Dialnet, Historia Mathematica, Index Kewensis, Latindex, Mathematical Reviews, MathSciNet (on line data base), PERIODICA, SciELO Colombia, Online Computer Library Center – OCLC, *Zentralblatt für Mathematik*, *Zoological Record*. Nacionalmente se encuentra reseñada en la base de datos Publindex de Colciencias.

El primer número se publicó en diciembre de 1936, año de creación oficial de la Academia, bajo la dirección del doctor Jorge Álvarez Lleras y hasta el momento se han editado 41 volúmenes.

### Proceso de evaluación por pares

Se recibirán solo los manuscritos que cumplan con todos los requisitos que se mencionan en las indicaciones a los autores. Los manuscritos serán evaluados en primera instancia por el editor y los editores asociados de la disciplina correspondiente.

Cada manuscrito será enviado a dos especialistas en el tema, quienes evaluarán y enviarán sus recomendaciones. Este proceso de revisión tendrá una duración aproximada de 90 días.

Los pares académicos pueden adoptar alguna de las siguientes tres opciones: a) aceptación sin modificaciones; b) aceptación con correcciones; c) no aceptación. En caso de desacuerdo de los pares, el original será enviado a un tercer evaluador.

En cualquiera de los casos, el autor será informado y deberá realizar las modificaciones correspondientes en el manuscrito y enviarlo dentro de las cuatro semanas siguientes. Además, deberá enviar un documento en el que responderá, una a una, todas las observaciones señaladas por los evaluadores.

Cuando el autor demore más de 30 días en responder a las sugerencias de los evaluadores, se entenderá que los autores han retirado el manuscrito en su forma actual y, si se remitiera de nuevo, el Comité Editorial de la Revista lo considerará como un nuevo trabajo.

Los trabajos que sean aceptados se considerarán como propiedad de la **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales** y podrán ser reproducidos total o parcialmente por la Revista.

La Revista no se hace responsable de los contenidos científicos ni de las implicaciones legales de los artículos publicados.

### Ética de la publicación

La Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (RACCEFYN), acoge la normatividad internacional definida por el *Committee on Publication Ethics* (COPE). Algunas normas se pueden consultar en:

COPE guidelines on good publication practice: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1753164/>

COPE code of conduct: <https://publicationethics.org/resources/code-conduct>

Ver documento pdf (anexo)

### Política de acceso abierto

La página web de la Revista ([www.raccefyn.co](http://www.raccefyn.co)) permite el acceso libre y abierto a los artículos con el fin de contribuir a la visibilidad, el acceso y la difusión de la producción científica.

## Directrices para autores

### *Tipología de los artículos publicados en la Revista*

**Artículos originales o artículos de investigación científica y tecnológica:** documento que presenta, de manera detallada, los resultados originales de proyectos de investigación. La estructura generalmente utilizada contiene los siguientes apartes importantes: introducción, metodología, resultados, discusión, conclusiones y referencias.

**Artículos cortos:** documentos breves que presenta resultados originales preliminares o parciales de una investigación científica o tecnológica y, que, por lo general, requieren de una pronta difusión.

**Artículos de posesión o artículos de revisión de tema:** documentos resultantes de una investigación donde se analizan crítica y sistemáticamente, a la par que se integran los resultados de investigaciones publicadas o no publicadas, centradas en un campo de la ciencia o la tecnología, con el fin de dar cuenta de sus avances y sus tendencias de desarrollo. Presentar un artículo de revisión constituye un requisito para que un Académico pueda posesionarse como miembro correspondiente o de número.

**Cartas al editor:** posiciones críticas, analíticas o interpretativas sobre los documentos publicados en la revista que, a juicio del Comité Editorial, constituyen un aporte importante a la discusión del tema por parte de la comunidad científica de referencia.

**Comentarios bibliográficos:** son escritos críticos breves sobre libros recientes publicados en las disciplinas de interés de la Revista.

### Corrección de los autores

### Fe de erratas

## Indicaciones a los autores

Los autores deben tener en cuenta las siguientes indicaciones:

1. Los trabajos presentados deberán ser originales y de alto nivel, escritos en inglés o español, y que traten sobre aspectos relacionadas con las Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Todos los trabajos aceptados quedarán como propiedad permanente de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de manera que la misma podrá publicarlos en formato físico y electrónico, incluyendo la internet. (Ver transferencia derechos de autor).
2. El autor de la correspondencia aceptará mediante comunicación escrita firmada que el manuscrito es un trabajo original, que no ha sido publicado por ningún medio, ni está siendo evaluado para aparecer en otra publicación impresa o electrónica y que, además, ha sido aceptado por todos los autores para su publicación en la Revista. Igualmente, que los derechos de autor no han sido cedidos a nadie con anterioridad. (Ver formatos declaración originalidad, conflicto de intereses y sesión de derechos de autor en la página web de la Revista: <http://www.raccefyn.co>).
3. La participación de los autores en el trabajo deberá ser suficiente como para aceptar públicamente la responsabilidad por los aportes de cada cual. El orden de los autores en la publicación deberá ser una decisión compartida de los coautores, quienes deberán ser capaces de explicar el orden en el que aparecen sus nombres. Finalmente, el manuscrito debe contener un párrafo en el que se detallará la contribución de cada uno de los autores.
4. De acuerdo con el ICMJE, todos los colaboradores que no cumplan con los criterios de autoría o hayan realizado contribuciones menores deberán aparecer en la sección de *Agradecimientos*, pero no serán citados como autores. Las ayudas económicas y materiales deberán aparecer en los *Agradecimientos*.
5. La terminología debe regirse por el Código Internacional de Nomenclatura Botánica. La terminología física, química o bioquímica, deberá seguir las normas del Comité de Nomenclatura de la Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC). Deberán usarse las abreviaturas internacionales convencionales y las unidades del Sistema Internacional (SI). Los nombres científicos deberán ser escritos en la forma recomendada por el *Internacional Code of Botanical Nomenclature* y por el *International Committee on Systematics of Prokaryotes* o ICSP.

## Envío y presentación del manuscrito

Los artículos deberán ser enviados a través de <http://www.raccefyn.co>

El manuscrito incluirá además de la página correspondiente al título, el resumen, las referencias, las tablas y sus títulos, las leyendas de las figuras, todos los cuales deberán estar escritos en procesador de palabras Word a doble espacio, usando la fuente Arial de tamaño 12, sin justificar el texto. No debe olvidarse el usar la numeración en todo el manuscrito. Extensión máxima de 30 páginas, entre 5.000 a 8.000 palabras.



Los manuscritos deben incluir la siguiente información:

1. Una hoja de presentación, página en Word con los nombres y apellidos (si desea poner el segundo apellido, debe ir separado por un guion) de todos los autores (sin cargos, ni grado académico), filiaciones y correos electrónicos. Agregar aquí un párrafo en el que los autores declaren su aporte personal al manuscrito bajo consideración.
2. Título completo del manuscrito en español e inglés (máximo 30 palabras, 165 caracteres)
3. Título corto (máximo 10 palabras, 50 caracteres)
4. Resumen en español e inglés que no supere 250 palabras.
5. Palabras clave en español y en inglés que no superen en número a seis, separadas por punto y coma.
6. Nombre del autor responsable de la correspondencia con su dirección completa, número telefónico, dirección electrónica y código ORCID. *Open Researcher and Contributor ID* (Identificación del Investigador y del colaborador abierto)
7. Direcciones electrónicas de todos los coautores y códigos ORCID *Open Researcher and Contributor ID*.
8. Texto, referencias y tablas en un mismo archivo en conjunto con las leyendas de las figuras en formato jpg o tiff en archivos individuales y con una resolución mayor a 300 dpi (*dots per inch*).
9. El número máximo de tablas y figuras es de 7. Para enviar información adicional se puede emplear la sección de *Información suplementaria* debidamente referenciada en el texto: tabla 1S, 2S, etc.; figura 1S, 2S, etc.

### Estructura del manuscrito

**Introducción:** se debe mostrar el marco teórico en el cual se inscribe el tema de la investigación, propósito del artículo y justificación del estudio indicando, además, la delimitación de la pregunta problema.

**Materiales y métodos:** se describirán los sujetos de observación o experimentación, aparatos o dispositivos y metodologías empleadas en el estudio. La descripción de la metodología debe tener referencias de los métodos usados.

**Análisis estadístico:** señalar los métodos estadísticos utilizados y la manera de analizar los datos.

**Resultados:** deben presentarse en secuencia lógica, con las tablas y las figuras acompañadas de una explicación y análisis de las mismas.

**Discusión:** debe hacerse énfasis en los aspectos nuevos e importantes del estudio, contrastando los resultados con la información pertinente disponible en literatura actualizada y relacionar las conclusiones con los objetivos propuestos. Se deben incluir las implicaciones y limitaciones de los hallazgos y comparar las observaciones relevantes con las de otros estudios.

Los resultados y la discusión pueden presentarse también en forma combinada, en cuyo caso la sección se denominará *Resultados y Discusión*.

**Conclusiones:** deberán responder al objetivo de la investigación reportada e incluir el planteamiento de objetivos futuros a seguir en la línea de investigación.

**Referencias:** todas las referencias bibliográficas se insertarán en el texto y deberán llevar siempre entre paréntesis el apellido del primer autor y el año de publicación. Si el apellido del autor o autores forma parte de la estructura formal de la frase, sólo se pondrá entre paréntesis la fecha; por ejemplo: Pérez y Ribas (1996). Si no forma parte de la estructura formal del texto, por ejemplo: ... como indica Barbudo (2003). Si son solo dos autores se pondrán los dos apellidos, si son más de dos sólo se pondrá el apellido del primero añadiendo “*et al.*”

La Revista ACCEFYN utiliza las normas del Manual APA, estas emplean un sistema de citación de autor-fecha.

**Lista de referencias.** Se organizan alfabéticamente y se citan de la siguiente manera:

*Artículo de revista*

**Apellido, A. A., Apellido, B. B., Apellido, C. C.** (Año). Título del artículo. Nombre de la revista, volumen: pp-pp.

Ejemplo

**Kay, M.A., Glorioso, J.C., Naldini, L.** (2001). Viral vectors for gene therapy: the art of turning infectious agents into vehicles of therapeutics. *Nat Med.*, 7: 33-40.

### **Libro**

**Apellido, A. A.** (Año). Título. Ciudad, País: Editorial

Ejemplo

**Salisbury, F. B., Ross, C. M.** (1994). *Fisiología Vegetal*. Guadalajara, México: Grupo editorial Iberoamérica.

### **Capítulo de libro**

**Apellido, A. A., Apellido, B. B.** (Año). Título del capítulo o la entrada. En A. A. Apellido. (Ed.), Título del libro (pp. xx-xx). Ciudad, País: Editorial.

Ejemplo

**Guba, E.G.** (1983). Criterios de credibilidad en la investigación naturalista. En J. Jimeno Sacristán y A. Pérez Gómez. *La enseñanza: Su teoría y su práctica* (148-165). Madrid, España: Akal.

### **Revista en línea**

**Apellido, A. A.** (Año). Título del artículo. Nombre de la revista, **volumen** (número): pp-pp. Disponible en: <http://www...>

Ejemplo

**Cintrón, G., Lugo, A. E., Pool, D. J., Morris, G.** (1978). Mangroves of arid environments in Puerto Rico and adjacent islands. *Biotropica*, **10** (2): 110-121. Disponible en: <http://www.jstor.org/pss/2388013>.

**Gutiérrez-Vargas, J.A., Moreno, H., Cardona-Gómez, G.P.** (2016). Targeting CDK5 post-stroke provides long-term neuroprotection and rescues synaptic plasticity. *J Cereb Blood Flow Metab*. doi: 10.1177/0271678X16662476

### **Citas páginas web**

Anotar la fecha de la consulta

Ejemplo

**Guiry, M.D., Guiry, G.M.** (2015). *AlgaeBase*. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway. Disponible en <http://www.algaebase.org>., accedida entre enero y junio de 2015.

**Tablas y figuras:** las tablas y cuadros se denominarán tablas y llevarán numeración arábiga de acuerdo con el orden de aparición. El título correspondiente se coloca en la parte superior de la tabla y las notas en la inferior. Los símbolos para unidades deben aparecer en el encabezamiento de las columnas. Si es necesario exponer alguna información, utilizar las letras minúsculas del alfabeto según orden de aparición en la respectiva tabla: a, b, c, d, e, etc.

Las fotografías, gráficos, dibujos y esquemas se denominan todos como Figuras, las cuales se enumeran según el orden de aparición y sus leyendas se describen en hoja separada. Si se trata de micro-fotografías debe indicarse el aumento utilizado. Las personas, o sus nombres, no deben ser identificables en las fotografías pero se requiere permiso escrito para su publicación.

Cuando las tablas y figuras hayan sido tomadas de revistas o libros, sean impresos o electrónicos, se debe especificar la fuente y adjuntar autorización de la respectiva publicación para su reproducción.

**Agradecimientos:** podrán ser expresados a personas o entidades que hayan ayudado en la realización del trabajo. Se mencionarán las personas y el tipo de ayuda aportada, así como las entidades, instituciones o fundaciones que hayan financiado o suministrado materiales. En caso de proyectos de investigación financiados será suficiente con mencionar el código de registro y la entidad, institución o fundación que lo apoyó económicamente.

## **Consideraciones**

Los trabajos aceptados son propiedad de la Revista ACCEFYN y podrán ser reproducidos total o parcialmente por la Revista.

La Revista no se hace responsable de los contenidos científicos ni de las implicaciones legales de los artículos publicados.

## **Corrección de estilo y publicación del manuscrito**

Una vez aceptados los artículos, éstos se enviarán a corrección orto-tipográfica. Se usará la herramienta de control de cambios de Word, en la cual quedará el registro de cada una de las sugerencias llevadas a cabo y los comentarios o dudas para que el autor o los autores aprueben y contesten apropiadamente.

La versión corregida deberá ser enviada nuevamente para su aprobación definitiva en un plazo mínimo de 48 horas. El manuscrito deberá ir con una carta al editor, informando cuales correcciones fueron procesadas. El editor le informará al autor la fecha aproximada y el número del volumen en el que el trabajo será publicado.

### **Rectificaciones y correcciones de errores**

Las rectificaciones sobre la información suministrada por parte de los autores, se harán en el número inmediatamente posterior al anuncio de las mismas y serán responsabilidad de los mismos autores. La Revista se encargará de publicar una nota aclaratoria a manera de erratas. En el caso que sean necesarias mejoras y corrección de errores orto-tipográficos, de manejo visual de la información o de imprecisiones involuntarias, el o los autores podrán comunicarse al correo de la Revista para que puedan efectuarse en las versiones electrónicas de la Revista.

### **Falsificación de artículos**

Si en el proceso editorial se encuentra falsificación, omisión de datos, duplicidad del artículo o plagio, se devolverá el original al autor con la debida notificación a su institución patrocinadora, centro de investigación o universidad.

### **Conflicto de intereses**

Si los autores o coautores, editores o revisores (evaluadores) tienen algún conflicto de intereses que pueda de alguna manera influir en la transparencia u objetividad en el proceso de revisión por pares y publicación, tal conflicto debe ser declarado.

Los conflictos de interés más evidentes son los llamados conflictos financieros, resultado de relaciones entre empleador-empleado, financiaciones y patentes, así como también honorarios, consultorías, investigación pagada por compañías que dependen de los resultados investigativos, entre otros.

También existen los conflictos personales resultado de amistades o animadversiones, competencias académicas y pasiones en el campo intelectual o moral (por ej. parientes en una compañía que se beneficiaría de los resultados que se van a publicar, el uso de los resultados publicados para promoción inmediata basada en el artículo publicado, creencias religiosas que estén en conflicto directo con la investigación que se va a publicar, entre otros).

### **Transferencia de derechos de autor**

En caso de que el artículo enviado sea aprobado para publicación, el autor principal en nombre propio y en el de los coautores o el autor principal y los coautores deben ceder los derechos de autor del artículo mencionado a la revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ACCEFYN), excepto en los siguientes casos:

- a) Los autores y coautores retienen el derecho de revisar, adaptar, preparar trabajos derivados, presentaciones orales y distribuir a algunos colegas impresos de su propio trabajo publicado, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente a la revista de ACCEFYN. También pueden publicarse el título del trabajo, resumen, tablas y figuras del trabajo en los correspondientes sitios web de autores o de sus empleadores, también dando el crédito correspondiente a la revista de ACCEFYN.
- b) Si el trabajo ha sido realizado por contrato, el empleador del autor tiene el derecho de revisar, adaptar, preparar trabajos derivados, reproducir o distribuir en formato impreso el trabajo publicado, de una manera segura y para el uso exclusivo de sus empleados.
- c) Si a la revista de ACCEFYN se le solicitara permiso individual por terceras personas para usar, imprimir o publicar específicamente artículos ya publicados, deberá obtenerse el permiso expreso del autor y coautores del trabajo o del empleador con excepción del uso en salones de clase, bibliotecas o reimpresos en un trabajo colectivo.
- d) La revista ACCEFYN se reserva el posible uso en la portada de la revista, de figuras sometidas con los manuscritos.
- e) Ningún otro derecho, además del de derechos de autor, debe ser reclamado por la revista de ACCEFYN.

### **Aviso de derechos de autor**

Los autores certifican que son los creadores originales del trabajo y declaran que:

- a) Los datos y las referencias a materiales ya publicados están debidamente identificados con su respectivo crédito e incluidos en las notas bibliográficas y en las citas que se destacan como tal y,

- en los casos que así lo requieran, se cuenta con las debidas autorizaciones de quienes poseen los derechos patrimoniales.
- b) Todos los materiales que se presentan están totalmente libres de derecho de autor y, por lo tanto, el autor de la correspondencia se hace responsable de cualquier litigio o reclamación relacionada con derechos de propiedad intelectual, exonerando de responsabilidad a la **Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**.
  - c) El trabajo es inédito y no será enviado a otras revistas mientras se espera la decisión de los editores de tal revista. El primer autor declara que no existe un posible conflicto de intereses en este manuscrito.
  - d) En caso de ser publicado, los autores del artículo transfieren todos los derechos de autor a la Revista ACCEFYN, sin cuyo permiso expreso no podrá reproducirse ninguno de los materiales publicados en la misma.
  - e) A través de este documento, y si el trabajo es aceptado para su publicación, la Revista ACCEFYN asume los derechos para editar y publicar los artículos en índices nacionales, e internacionales o bases de datos con fines académicos y científicos no comerciales en medios impresos, electrónicos, Internet en texto completo o cualquier otro medio conocido o por conocer con respeto de los derechos de autoría.

### Transferencia de derechos de autor

En caso de que el artículo enviado sea aprobado para publicación, el autor principal en nombre propio y en el de los coautores o el autor principal y los coautores deben ceder los derechos de autor del artículo mencionado a la revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ACCEFYN), excepto en los siguientes casos:

- a) Los autores y coautores retienen el derecho de revisar, adaptar, preparar trabajos derivados, presentaciones orales y distribuir a algunos colegas impresos de su propio trabajo publicado, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente a la revista de ACCEFYN. También se pueden publicar el título del trabajo, el resumen, las tablas y las figuras del trabajo en los correspondientes sitios web de autores o de sus empleadores, dando también el crédito a la revista de ACCEFYN.
- b) Si el trabajo ha sido realizado por contrato, el empleador del autor tiene el derecho de revisar, adaptar, preparar trabajos derivados, reproducir o distribuir en formato impreso el trabajo publicado, de una manera segura y para el uso exclusivo de sus empleados.
- c) Si a la revista de ACCEFYN se le solicitara permiso individual por terceras personas para usar, imprimir o publicar específicamente artículos ya publicados, deberá obtenerse el permiso expreso del autor y de los coautores del trabajo o del empleador con excepción del uso en salones de clase, bibliotecas o reimpresos en un trabajo colectivo.
- d) La revista ACCEFYN se reserva el posible uso en la portada de la revista, de figuras sometidas con los manuscritos.
- e) Ningún otro derecho, además del de derechos de autor, debe ser reclamado por la revista de ACCEFYN.

### Declaración de privacidad

Los nombres y las direcciones de correo electrónico incluidos en esta revista se usarán exclusivamente para los fines establecidos en ella y no se proporcionarán a terceros ni serán usados con otros fines.

---

### Lista de comprobación para la preparación de envíos

Como parte del proceso de envíos, los autores están obligados a comprobar que su envío cumpla todos los elementos que se muestran a continuación. Se devolverán a los autores aquellos envíos que no cumplan estas directrices.

#### 1. Carta de sometimiento del artículo, donde informa que todos los autores han leído, aprueban y declaran que:

- Están de acuerdo con el manuscrito remitido, en su contenido, organización y presentación.
- El trabajo es original, el cual no ha sido publicado previamente y, de igual forma, no se someterá a otra revista hasta conocer la respuesta del Comité Editorial.
- En caso de ser aceptado el manuscrito, se autoriza su publicación bajo las normas establecidas por la revista.

- El documento no cuenta con texto o figuras que tengan reserva de derechos y si los tuviere se cuenta con la autorización escrita para su reproducción.
- El documento no contiene citas o transcripciones de obras que carezcan de referencias bibliográficas debidamente citadas.
- Se incluye un párrafo donde los autores declaran cuál fue el aporte de cada uno de ellos al documento.
- Esta carta firmada debe ser adjuntada en el paso 4 del presente proceso de envío en formato PDF.

## **2. Presentación**

- Una página en Word con los nombres y apellidos (nombre completo, apellido y segundo apellido separado por un guion) de todos los autores (sin cargos, ni grados académicos), filiaciones y correos electrónicos.
- Título completo del manuscrito en español e inglés y título corto.
- Nombre del autor responsable de la correspondencia con su dirección completa, número telefónico y dirección electrónica.
- Direcciones electrónicas de todos los coautores.
- Texto, referencias y tablas en un mismo archivo junto con las leyendas de las figuras. Figuras en formato jpg o tiff en archivos individuales.

## **3. Estructura del artículo.** Se incluyen

- El resumen en español e inglés (Abstract).
- Las palabras clave (máximo 6) en español e inglés (Keywords).
- Introducción.
- Materiales y métodos.
- Resultados y Discusión para comunicaciones cortas.
- Discusión.
- Agradecimientos a colaboradores y/o instituciones u organizaciones que financiaron la investigación.
- Referencias.
- Declaración de conflicto de interés.

## **4 Información adicional: figuras**

- Se incluyen como archivo independiente, cada figura en página aparte.
- Se incluyen las leyendas correspondientes al final del original. Estas figuras deberán ser cargadas en el paso 4 del presente proceso de envío en formato JPG o TIF.

## **5. Información adicional: tablas**

- Se incluyen al final del original, elaborados en el modelo más sencillo de tablas del programa Word.
- Se ordenan secuencialmente.
- Se incluye el título correspondiente.

## **6. Referencias**

- Se han seguido las normas de la revista de ACCEFYN en las instrucciones a los autores.

## **7. Abreviaturas:**

- Se introducen entre paréntesis la primera vez que se usan.

## **8. Nomenclatura:**

- Los nombres de género y especie están en letra cursiva.
- Los nombres de microorganismos, plantas y animales se escriben completos la primera vez que se citan, en el título y en el resumen.

## **9. Ética**

- Todos los autores conocen y aprueban la presentación del manuscrito, su contenido, la autoría y el orden de la autoría.
- El manuscrito ha sido postulado solo a la Revista ACCEFYN y no se encuentra postulado ni ha sido publicado en otra revista.
- Si el artículo incluye la investigación en humanos o con animales se han seguido las directrices de la Declaración de Helsinki y el uso de primates no humanos en la investigación.
- Se incluye los agradecimientos a las instituciones u organizaciones que financiaron la investigación.

## **10. Revisores**

Se suministran indicaciones sobre tres o cuatro posibles revisores con sus nombres completos, formación académica y direcciones de correos electrónicos.



## To our readers and authors

### Focus and Scope

The Journal of the Colombian Academy of Exact, Physical and Natural Sciences (ACCEFYN) is a multidisciplinary quarterly journal that publishes high quality original research articles.

The journal publishes scientific articles in the disciplines of Biomedical Sciences, Behavioral Sciences (philosophy, psychology, anthropology, and sociology), Natural Sciences (Biology, Botany, Microbiology, Zoology, Ecology), Physical Sciences, Chemical Sciences, Earth Sciences (Geology, Environmental Sciences) and Mathematics. It is included in several national and international directories and indexing services like Actualidad Iberoamericana, Agris, CIRS (International Center for Scientific Research), Current Mathematical Publications, EBSCO, Dialnet, Historia Mathematica, Index Kewensis, Latindex, Mathematical Reviews, MathSciNet (on line data base), PERIODICA, SciELO Colombia, On-line Computer Library Center – OCLC, Zentralblatt für Mathematik, Zoological Record, RLG. Within the Colombian citation system, the journal is register in Publindex (The Journal index Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias).

The journal's website ([www.racefyn.co](http://www.racefyn.co)) allows free and open access to full-text articles with the purpose of contributing to the visibility, access and dissemination of Colombian scientific production.

The first issue was published in December 1936, year of the official creation of the National Academy, led by Jorge Álvarez Lleras. The journal has been edited 41 volumes since then.

### Peer Review Process

Manuscripts that meet the author guidelines are welcomed. Manuscripts will be assessed by the editor in chief and associate editors' expert in the topic of the manuscript.

If the editors see fit, the manuscript will be sent to, at least, two peers knowledgeable in the topic of the manuscript. It is estimated the peer reviewing process will take around 90 days.

The reviewers can decide to a) accept the article without any modification, b) accept it if some recommendations are addressed, or c) reject the manuscript. If peers exhibit contradicting assessments, an extra reviewer will be approached to settle disparities and reach a final decision.

The corresponding author will be notified of the results of the peer review process. The author should return an amended version, along with a documenting reporting the response to the reviewers, four weeks after receiving the results of the reviewers.

If the author does not send these documents past the suggested time, the journal will assume the manuscript has been withdrawn. If the author send these documents past the suggested time, the journal takes the manuscript as a new submission and the reviewing process starts anew.

Accepted manuscripts are considered property of the journal. Thus, the journal is free to reproduce an entire manuscript or parts of it.

The journal is not responsible of the contents of the published manuscripts and related legal implications.

### Publication Ethics and Publication Malpractice Statement

The journal abides by the *Committee on Publication Ethics* (COPE) standards. These guidelines can be consulted in the following links:

COPE guidelines on good publication practice: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1753164/>

COPE code of conduct: <https://publicationethics.org/resources/code-conduct>

See document pdf (annex)

### Open access policy

The journal enables open access to published articles via its website ([www.racefyn.co](http://www.racefyn.co)) to contribute to the dissemination, accessibility, and visibility of scientific work.

### Author Guidelines

**Research articles.** A manuscript documenting the results of at least one experiment/study by following the following structure: introductions, methodology, results, discussion, conclusions, and references. Extra material can be reported as an appendix.

**Brief articles.** Manuscripts reporting the results of novel experiments/study in a succinct manner and that require prompt diffusion.

**Inaugural articles or Review articles.** Manuscripts reporting literature reviews on a topic. It is one requirement for the Academics to be admitted to the Academy

**Letters to the editor.** Manuscripts proposing critical comments, novel analysis or re-interpretations of published work.

**Book reviews.** Short manuscripts reporting a review of a book recently published within an area of interest to the journal.

**Authors correction**

**Errata**

## Information for Authors

Authors should bear in mind the following

1. Submitted manuscripts must be original and of outstanding quality. They can be written in Spanish or English in an area related to the **Exact, Physical or Natural Sciences**. All works accepted will remain permanent property of the Colombian Academy of Exact, Physical and Natural Sciences so that such work can be published in hard copy or in electronic format, including web posting. (See transference of authors' rights).
2. The corresponding author will be required to state that the work is original, has not been published elsewhere, is not under review elsewhere and that co-authors agree as to the version submitted. Equally important, the corresponding author will be asked to state whether copyrights have been passed on to other parties. (See form for declaration of originality, conflicts of interest, and authors' rights).
3. It is assumed all listed authors have contributed substantially to the manuscript. Their order in the manuscript should be reached by agreement. Finally, each author's contribution should be explicitly stated. Collaborators whose contribution was not substantial (see above) should be mentioned in the 'acknowledgments' section (see <http://www.icmje.org/> for a reference). Financial supports and grants should also be mentioned in this section.
4. The terminology used in the manuscript should follow that used in specific areas (we therefore recommend authors to consult specialised references in this regards as to their own fields of research). Scientific names should follow recommendations such as those stated, for example, by the International Code of Botanical Nomenclature and the International Committee on Systematics of Prokaryotes.

## Submission and Presentation of manuscript

The manuscripts should be submitted using the website of the Academy: <http://www.acefyn.co>

The manuscript, including the title page, the abstract, tables with titles, graphics with descriptive legends, must be prepared in Microsoft WORD processor in double space. Use Arial font size 12 without justification. Do not forget to number the entire manuscript. Maximum extension 30 pages, 5,000 to 8,000 words.

The manuscripts must contain the following information:

1. A page in Microsoft Word with the names and surnames (complete name, first and second family name separated by a hyphen) of all the authors (without positions, and without academic degrees), academic affiliations and email addresses.
2. Complete manuscript title in Spanish and English.
3. Short Title
4. Abstract in Spanish and English using 250 or less words
5. Key words in Spanish and English not containing more than 6 words.
6. Name of the author responsible for all correspondence, including his complete address, telephone number and email address.
7. Electronic addresses of all the co-authors.
8. Text, bibliographical references, and tables in the same file together with the legends for all the figures.
9. Figures must be in jpg or TIF format.

## Manuscript Structure

**Introduction:** there must be a clear description of the theoretical framework of the theme of the investigation, purpose of the article and justification of the study, indicating the limitation of the problem question.

**Materials and methods:** a description of the object of observation or experimentation, instruments or devices and the methodology employed in the study.

**Statistical analysis:** indicate the statistical methods used and the data analysis employed.

**Results:** these must be presented in a logical sequence, with the accompanying tables and figures with their respective explanations and analysis.

**Discussion:** emphasis must be given to those aspects of the study which are new and important, contrasting the results with the relevant information available in the recent literature and relate the conclusions with the proposed objectives. Mention must be made of the implications and limitations of the results found and a comparison of the relevant observations with that of other studies. The results and the discussion may also be presented in a combined form.

**Conclusions:** an up to date survey of the investigation. Mention can be made here of future objectives of the same line of investigation.

**References:** these citations must be verifiable. When a citation is made, indicate in the text the author, the year and page in the following way: last name of the first author and year of publication Pérez (1996). If there are only two authors use both last names Perez and Ribas (1996). If there are more than two authors use only the first last name followed by *et al.*

**Reference list:** alphabetically and following the examples

### Journal article

**Last name, A. A., Last name, B. B., Last name, C. C.** (Year). Title. Journal name, **volume:** pp-pp.

Example

**Kay, M.A., Glorioso, J.C., Naldini, L.** (2001). Viral vectors for gene therapy: the art of turning infectious agents into vehicles of therapeutics. *Nat Med.*, **7:** 33-40.

### Book

**Last name, A. A.** (year). Title, City, Country: Publisher

Example

**Salisbury, F. B., Ross, C. M.** (1994). *Fisiología Vegetal*. Guadalajara, México: Grupo editorial Iberoamérica.

### Book chapter

**Last name, A. A., Last name, B. B.** (Year). Chapter title. In A. A. Last name. (Ed.), Book title (pp. xx-xx). City, Country: Publisher.

Example

**Guba, E.G.** (1983). Criterios de credibilidad en la investigación naturalista. En J. Jimeno Sacristán y A. Pérez Gómez. *La enseñanza: Su teoría y su práctica* (148-165). Madrid, España: Akal.

### Journal on line

**Last name, A. A.** (Year). Article title. Journal, **volume** (issue): pp-pp. Available in <http://www...or DOI>

Examples

**Cintrón, G., Lugo, A. E., Pool, D. J., Morris, G.** (1978). Mangroves of arid environments in Puerto Rico and adjacent islands. *Biotropica*, **10** (2): 110-121. Available in: <http://www.jstor.org/pss/2388013>

**Gutiérrez-Vargas, J.A., Moreno, H., Cardona-Gómez, G.P.** (2016). Targeting CDK5 post-stroke provides long-term neuroprotection and rescues synaptic plasticity. *J Cereb Blood Flow Metab.* doi: 10.1177/0271678X16662476

### References web pages

Date of the access

Example

**Guiry, M.D., Guiry, G.M.** (2015). *AlgaeBase*. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway. Available in <http://www.algaebase.org>., accessed in June 2015.

**Tables and graphics:** The tables and frames are called tables and carry an Arabic numeration in accordance with the order in which they appear. The corresponding title is placed on the upper part of the table and notes are placed in the lower part. Symbols for unit measures must appear in the column

headings. If it is necessary to display some information, use lower case letters from the alphabet according to the appearance of the table: a, b, c, d, e, etc.

Photographs, graphics, pictures, or sketches are named figures, are enumerated in order of appearance, and their legends must be written in a separate page. With respect to microfiches, indicate the size of the augmentation used. People or their names should not be identifiable in photographs, unless written permission for their publication has been obtained.

When tables and figures have been taken from magazines or books, published in hard copy or electronically, specify the source and include the authorization for its reproduction from the respective publication.

**Acknowledgments:** These can be expressed to persons or entities who have aided in the realization of the work. Mention is made of persons and their type of aid provided, as well as to entities or institutions which have provided financial and material assistance. In case of investigative projects with financial support it suffices to mention the registry code and the entity, institution or foundation which provided the economic support.

### Considerations

They will be published in the following issue to the announcement of the correction. They are responsibility of the authors. Errata are responsibility of the Journal.

Fabrication of evidence, data omission, duplicity of data or plagiarism will be penalized. The authors and their institutions, research center or university and sponsors will be notified.

Once the article has been accepted, it will undergo a style and format revision which will bring it to its definitive version. The authors will receive the galley proofs in PDF format for the correction of errors before its printing. The corrected version must be returned for final approval within a period of 48 hours. The manuscript must be accompanied with a letter to the editor informing him of the corrections that were carried out. The editor will inform the author of the date and volume number in which the publication will appear.

If the authors or co-authors, the editors or reviewers (evaluators) have some conflict of interest which may in any way influence the transparency and objectivity of the peer review process and publication, it must be so declared.

The most obvious conflicts of interest are those referred to as financial conflicts, which result between, employer-employee, investments, and patents, as well as honoraria, consulting, paid investigation by companies which depend on the investigative results, etc.

There also exist personal conflicts arising from friendships, animosity, academic competencies and passions in the moral or intellectual field (for example relatives in a company which will benefit from the results to be published, the use of the results for immediate promotion based on the published article, religious beliefs which are in direct conflict with the investigation that will be published, etc.).

### Copyright Notice

#### **Declaration of originality and transfer author's rights**

The authors declare:

The published data and reference materials have been duly identified with their respective credits and have been included in the bibliographic notes and citations that have been so identified and that should it be required, I have all releases and permissions from any copyrighted material.

All material presented is free from any copyright and that I accept full legal responsibility for any legal claims relating to copyrighted intellectual property, fully exonerating from responsibility the **Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**.

This work is unpublished and will not be sent to any other journal while waiting for the editorial decision of this journal. I declare that there is no conflict of interest in this manuscript.

In case of publication of this article, all author's rights are transferred to the **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**, and so cannot be reproduced in any form without the express permission of it.

By means of this document, if the article is accepted for publication by the **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**, the Revista assumes the right to edit and publish the articles in national and international indices or data bases for academic and scientific use in paper, electronic, CD-ROM, internet form either of the complete text or any other known form known or to be known and non-commercial, respecting the rights of the authors.

### Transfer of author rights

In case the article is approved for publication, the main author in representation of himself and his co-authors or the main author and his co-authors must cede the author rights of the corresponding article to the **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**, except in the following cases:

The authors and co-authors will retain the right to revise, adapt, prepare derived works, oral presentations, and distribution to some colleagues of reprints of their own published work, if the corresponding credit is given to the **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**. It is also permissible to publish the title of the work, summary, tables, and figures of the work in the corresponding web sites of the authors or their employers, also giving credit to the Revista.

If the work has been realized under contract, the author's employer has the right to revise, adapt, prepare derivative works, reproduce, or distribute in hard copy the published work, in a secure manner and for the exclusive use of his employees.

If the **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales** were approached for permission by a third party for using, printing, or publishing specifically articles already published, the Revista must obtain the express permission of the author and co-authors of the work or of the employer except for use in classrooms, libraries, or reprinted in a collective work. The **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales** reserves the possible use in its front cover of figures submitted with the manuscripts.

No other right, other than the author's right, can be claimed by the **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**.

### Privacy Statement

The names and e-mail addresses appearing in the journal will be used solely for the purposes explicitly therein expressed and by no means will they be supplied to third parties.

---

### Submission Preparation Checklist

As part of the submission process, authors are required to check off their submission's compliance with all of the following items, and submissions may be returned to authors that do not adhere to these guidelines.

#### 1. Letter of submission, where it is stated that all authors have read and approved that:

- The submitted manuscript conforms in content, organization and presentation with established norms.
- The original article has not been previously published in any form nor has it been submitted to another journal nor will it be until an answer is received from the Editorial Committee.
- In the case the manuscript is accepted, it is then authorized to be published under the journal's norms.
- The document may not be published without authorization of all copyrighted texts and figures.
- The document is fully cited in a list of references.

#### 2. Appearance

- The first page written in Word with names and surnames (complete name, first and second surnames separated by a hyphen) of all authors (without job titles or academic titles), affiliations and e-mail address.
- Complete title of the manuscript in Spanish and English. Short title.
- Name of person responsible for correspondence with their complete address, telephone number and electronic address.
- E-mail of all coauthors.
- Text, references and tables in the same file together with legends of the figures. Figures in jpg or TIF format.

#### 3. Structure of the article

The following sections are to be included:

- An abstract should be included in both Spanish and English.
- Key words (no more than 6) should be included in both Spanish and English.
- Introduction.
- Materials and methods.



- Results and Discussion for short communications.
- Discussion.
- Acknowledgments to collaborators and institutions and organizations which financed the research.
- Declaration of conflict of interest.

#### **4. Additional information: Figures**

- Each figure is included in a separate page in jpg or TIF format
- Corresponding legends are included in a separate page
- Figures should be charged in JPG o TIF format

#### **5. Additional information: Tables**

- Tables are included on a separate page and are presented in a simple manner as a Word table
- Tables are ordered sequentially

#### **6. References**

Citations must follow the journal ACCEFYN's norms found in the authors' instructions

#### **7. Abbreviations**

The first use is introduced in parentheses

#### **8. Nomenclature**

- The generic and specific names are written in italics
- Names of micro-organisms, plants and animals are written out completely the first time that they are cited in the title and in the abstract.

#### **9. Ethics and malpractice considerations**

- All authors must know and approve of the form, content, authors, and the order of the authors
- An article that has been submitted to the journal ACCEFYN has not be submitted or published in any other journal.
- If the article includes research on human or animals have all authors read and followed the guiding principles of the Declaration of Helsinki and the use of non-human primates in the research?

#### **10. Reviewers**

List 3 or 4 possible reviewers with their complete names, academic background and e-mails.

