

ANALES

ISSN 2451-8182



TOMO 64
BUENOS AIRES
2012

ANALES
DE LA
ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
BUENOS AIRES

TOMO 64

BUENOS AIRES
2012

Esta publicación es propiedad de la
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Director
Comisión de Publicaciones de la
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales:
Dr. Enrique J. Baran, Ing. Horacio G. Reggini, Dr. Víctor J. Yohai

Lugar y fecha de edición
Buenos Aires, República Argentina, septiembre de 2015

Toda la correspondencia referente a estos “Anales” debe dirigirse a:
All enquires regarding this publication should be addressed to:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Avda. Alvear 1711, 4° piso
1014 Buenos Aires
República Argentina

Tel.: (54-11) 4811-2998/(54-1) 4815-9451
Fax: (54-1) 4811-6951
E-mail Secretaría: acad@ancefn.org.ar
E-mail Biblioteca: biblio@ancefn.org.ar
Sitio web: www.ancefn.org.ar

SUMARIO

I. HOMENAJES

- Humberto Ciancaglini (1918-2012), por *A.J. Bignoli*..... 5
- Rosendo Pascual (1925-2012), por *Z. Brandoni de Gasparini & M.G. Vucetich*..... 6
- Manuel Belgrano y las Ciencias Exactas, por *E.J. Baran*..... 8
- Homenaje al Dr. Raúl A. Ringuelet, por *J.V. Crisci*..... 15
- Homenaje a Galileo Galilei, por *H.C. Reggini*..... 17

II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

- Presentación del Dr. Yuan Tseh Lee como Académico Honorario en Taipei, Taiwan, por *E.J. Baran*..... 20
- Presentación de la Dra. Zulma N. Brandoni como Académica Titular, por *J.V. Crisci*..... 22

III. ENTREGA DE LOS PREMIOS “ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES” - AÑO 2012

- Apertura del acto de entrega de premios, por *R.L.O. Cignoli*..... 25
- Premios ANCEF N-2012..... 28
- The structural dynamics of biomembranes. Trabajo presentado por *B. Maggio* al recibir el Premio Consagración de la ANCF N-2012 por la Sección de Cs. Químicas, de la Tierra y Biológicas..... 30
- On the black hole inner mechanisms. Trabajo presentado por *G. Giribet* con Motivo de recibir el premio Carlos C. Bollini en Física..... 54
- La Formación Vallecit o como ejemplo de sedimentación eólica cenozoica de las Cuencas andinas del noroeste argentino: Paleoambientes y consideraciones estratigráficas y paleoclimáticas. Trabajo presentado por *A. Tripaldi* con motivo de recibir el premio *Eduardo Aguirre* en Ciencias de la Tierra..... 60
- Remanentes de supernovas: Propiedades espectrales y su conexión con la Producción de rayos cósmicos. Trabajo presentado por *G. Castelletti* con motivo de recibir el premio *Raúl Colomb* en Astronomía..... 84
- Acetil tioureas. Propiedades estructurales y conformacionales del compuesto Modelo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$. Trabajo presentado por *M.F. Erben* con motivo de recibir el premio *José Galvele* en Química..... 93
- Desarrollo de materiales compuestos avanzados basados en fibras de carbono para La industria aeroespacial. Trabajo presentado por *E.S. Rodríguez* con motivo de recibir el premio *Humberto Ciancaglini* en Innovación Tecnológica..... 106

IV. COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

- The Dirac theory of constraints, the Gotay-Nester theory and Poisson geometry, por *H. Cendra, M. Etchehoury & S.J. Ferraro*..... 117

V. ENSAYOS DE BECARIOS

- Becarios “*In Libris Carpe Rosam*” (2009-2011)..... 158
- Becarios “*Eduardo G. Gros*” (2008-2011)..... 158

VI. REFORMA DE ESTATUTOS DE LA ANCF N

- Reforma de Estatutos..... 161

I

HOMENAJES

HUMBERTO CIANCAGLINI: 1918-2012

Arturo J. Bignoli

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Nuestro presidente me solicitó que diga algunas palabras de recuerdo de nuestro Académico Titular, ingeniero civil Humberto Ciancaglini, fallecido al comenzar este mes de marzo.

Partió sin completar su 94mo. año de vida y sus 69 de ingeniero.

Podría parecer absurdo decir, como es casi usual, “cuando todavía se esperaba mucho de él”. Sin embargo, en este caso, la expresión vale, tenía la mente clara y sus opiniones y juicios eran certeros, cuando se trataban temas relacionados con la ingeniería.

Su vocación era anterior a su ingreso a la Facultad de la U.B.A. que tenía el nombre de esta Academia, en la que se cursaban varias carreras además de las dos ingenierías clásicas: Civil e Industrial, con planes muy modernos para la época, aprobados en 1935.

La vocación de Ciancaglini, eran las radio- comunicaciones. Tenía un pequeño laboratorio doméstico, fue radio-aficionado y mientras completaba su carrera de ingeniero civil, la Facultad lanzó la de Ingeniero en Radiocomunicaciones, título que obtuvo en 1945. Ya trabajaba en Philips Argentina, lo que le brindó oportunidades de aprender teórica y empíricamente, en el país y en el exterior, en numerosos países europeos importantes novedades, resultantes del invento del transistor, lo que ocasionó una verdadera revolución, no sólo en la Ingeniería Electrónica, sino también en todas las otras y le permitió llevar la Electrónica a los ordenadores, los satélites y a la Energía Nuclear.

Así, en los años '60 Ciancaglini en la Facultad de Ingeniería de la U.B.A. dirigió simultánea o sucesivamente, todo lo relacionado con la Electrónica. Fue también Secretario de Comunicaciones de la Nación y Profesor Titular de la U.B.A. y en el momento debido Profesor Emérito.

Con toda su brillante carrera como ingeniero, fue Académico Titular de Ingeniería en 1999 y en esta Academia recién en 2007.

Extraños olvidos de una figura señera de la Ingeniería Argentina, que sin duda será recordada como tal.

Presentación realizada el 30 de marzo de 2012.

ROSENDO PASCUAL: 15/7/1925 - 23/12/2012

Zulma Brandoni de Gasparini y María Guiomar Vucetich*

División Paleontología de Vertebrados, Museo de La Plata

El Prof. Emérito Dr. Rosendo Pascual nació en Godoy Cruz, provincia de Mendoza en el año 1925. Se graduó como Geólogo y Doctor en Ciencias Naturales en la Universidad Nacional de

La Plata donde llevó a cabo su larga y fructífera actividad docente y científica. En 1957 fue nombrado Profesor de Paleontología de Vertebrados de la Facultad de Ciencias Naturales (UNLP) y Jefe de la División Paleontología Vertebrados del Museo de La Plata, cargos que ocupó hasta el año 2007. El Dr. Pascual participó del directorio del CONICET bajo la presidencia del Dr. Bernardo Houssay, y durante décadas en distintos estamentos de evaluación de esa institución. En 1975 ingresó a la Carrera del Investigador Científico del CONICET como Investigador Superior y en 1990 la Universidad Nacional de La Plata lo nombró Profesor Emérito reconociendo su excepcional trayectoria como docente y científico.

El Dr. Pascual dedicó su vida profesional al estudio de los vertebrados, principalmente mamíferos, del Cretácico y Cenozoico de América del Sur con énfasis en la interpretación de los eventos geológicos y biológicos que incidieron en la composición y evolución de las faunas sudamericanas de los últimos 80 millones de años. Pascual ha sido un incansable explorador de la Patagonia y el noroeste argentino y el primer paleontólogo en buscar vertebrados fósiles en la Antártida, en la década del 50. La conjunción de una inteligencia privilegiada, una sólida formación geológica y biológica, y una extraordinaria experiencia en el trabajo de campo hicieron que lograra sintetizar en sus trabajos y conferencias esa visión integradora de los procesos evolutivos que habrían llevado a la composición de las distintas faunas mamalianas a lo largo de los últimos 80 millones de años.

Los más de 170 trabajos científicos, y su activa participación en congresos nacionales e internacionales, en prestigiosas instituciones académicas de todo el mundo, permitieron reconocerlo como el referente de la Paleontología de Vertebrados cenozoicos de América del Sur.

Presidente y miembro fundador de la Asociación Paleontológica Argentina, miembro fundador de la revista *AMEGHINIANA*, Miembro Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Premio Konex 1983, Premios al Mérito Paleontológico y Geológico de la Asociación Paleontológica Argentina y Asociación Geológica respectivamente, Guggenheim Fellowship en la Harvard University, además de otras importantes distinciones en el país y el exterior dan testimonio de la trascendencia de sus aportes científicos.

A sus originales y relevantes aportes debe sumarse su labor como Maestro. Incentivó tanto a geólogos como a biólogos a estudiar los vertebrados fósiles en marcos dinámicos e interdisciplinarios. Participó en la creación de la primera carrera de Paleontología en América Latina (Universidad Nacional de La Plata, 1957). Esto último y su continuidad al frente de la División Paleontología Vertebrados del Museo de La Plata, fueron los pilares en la fundación de una Escuela de Paleontología Vertebrados, que hoy incluye a discípulos de tercera generación.

* *Académica Titular de Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*

Su influencia en la formación directa o indirecta de paleontólogos que hoy trabajan no solo en la Universidad Nacional de La Plata y sino en otras instituciones del país y el exterior, en su mayoría miembros de CONICET, confirman su excepcional capacidad como formador de científicos.

Además, Rosendo fue una persona muy querida y reconocida dentro y fuera del ámbito científico. En la ciudad de La Plata y a través de notas y reportajes en medios nacionales e internacionales, fue por décadas el referente de los conocimientos sobre los vertebrados fósiles sudamericanos. En la transferencia fue también un pionero ya que una de sus obsesiones fue la de difundir de manera accesible complejos conocimientos científicos logrados principalmente en nuestro país.

Rosendo Pascual estuvo casado con Nelly Martella, exquisita compañera de su vida familiar y su carrera profesional. Lo sobreviven sus hijos Marcela, Patricia y Miguel Pascual, siete nietos y dos bisnietos.

Manuscrito recibido y aceptado en diciembre de 2012.

MANUEL BELGRANO Y LAS CIENCIAS EXACTAS (2012-Año de Homenaje al Dr. D. Manuel Belgrano)

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Cuando se estudia el inicio y desarrollo de las actividades científicas y tecnológicas en las épocas previas a la Revolución de Mayo y en el período inmediatamente posterior a este histórico acontecimiento, la figura de Don Manuel Belgrano surge con indudable fuerza e impacto [1,2]. A través de su actuación en el Consulado de Buenos Aires y en toda su actividad pública, política y militar, siempre mostró un fuerte interés en el mejoramiento y extensión de la educación, la profundización de la enseñanza de las Ciencias y en la introducción de nuevas tecnologías y modernas metodologías de trabajo en diferentes campos de la producción.

Después de haber finalizado sus estudios en el Colegio de San Carlos, en 1786 y con solo dieciséis años Belgrano y su hermano Francisco, que todavía no había cumplido los quince, fueron enviados por su padre a seguir sus estudios en España [3,4]. La idea del padre era que en la Madre Patria adquirieran una buena formación y experiencia en las prácticas del comercio. Sin embargo, a poco de su llegada a España, Manuel se matricula en la Universidad de Salamanca, para iniciar allí sus estudios de derecho. Después de dos años se trasladó a Valladolid para completar allí su bachillerato en leyes y sus grados de abogacía. En enero de 1789 obtuvo su diploma de Bachiller en Leyes y en febrero de 1793 el de abogado, junto a la licencia para ejercer esa profesión [4].

Terminados sus estudios se radicó en Madrid, donde durante cuatro años tuvo continuado y fluido contacto con los miembros de la Corte española. Allí conoció no solo a grandes escritores y personajes eminentes de la política, sino que además frecuentó cenáculos literarios y filosóficos, en los que rápidamente se llegó a apreciar su erudición, formación e inteligencia.

Pero también esa actividad le permitió apreciar en profundidad los movimientos, los cambios y la evolución de las ideas que se venían produciendo en Europa [4].

El Consulado de Buenos Aires

Estando en Madrid, Belgrano tomó conocimiento de las gestiones del Virrey Arredondo, solicitando la creación de un Consulado en Buenos Aires, con jurisdicción para todo el Virreinato del Río de la Plata. Este pedido respondía a reiterados reclamos de los comerciantes de la ciudad y estaba avalado por el Reglamento de Comercio Libre, dictado en 1778, que facultaba la creación de Consulados en todos los puertos habilitados de España y, por analogía, tales cuerpos podían establecerse legalmente en los puertos americanos [4].

La Corte permaneció indiferente a esta petición hasta el acceso de D. Diego Gardoqui, un hombre con ideas nuevas y amplio espíritu progresista, al Ministerio de Hacienda. A través de sus contactos en la Corte, Belgrano solicitó por nota al Rey se le confiriera la secretaría del organismo por crearse y, finalmente en diciembre de 1793, el Ministro Gardoqui le comunica que su petición había sido resuelta favorablemente y el Consulado fue creado por Real Cédula del 30 de enero de 1794 [4]. En febrero de ese año Belgrano viajó de regreso a Buenos Aires para hacerse cargo de sus nuevas funciones.

Al iniciar su actividad, y al conocer a las personas que el Rey había designado para integrar el Consulado se dio cuenta rápidamente de las dificultades que habría de enfrentar para hacer funcionar exitosamente el organismo cuya secretaría a perpetuidad venía a ejercer. El Consulado estaba constituido sólo por comerciantes, en su amplia mayoría españoles, preocupados tan solo en las medidas que pudieran beneficiarlos y no mostraban ninguna preocupación por la producción agraria, como quedaba establecido en las disposiciones de creación del cuerpo. Los hacendados que en realidad eran los que producían los únicos bienes y riquezas exportables de la colonia se unieron en la defensa de sus intereses y promovieron y lograron la recomposición del organismo, impulsados y asesorados por el propio Belgrano.

Este fue uno de los primeros éxitos de su gestión ya que la incorporación de los hacendados, implicó la presencia de una fuerza renovadora constituida por criollos. Incluso, poco tiempo después y aún en medio de controversias y descontento por parte de los comerciantes, logró imponer el nombre de su primo, Juan José Castelli, para que lo reemplazara en casos de ausencia [3,4].

A través de su labor en el Consulado, Belgrano se transformó en un gran propulsor, artífice y activador de numerosas obras y proyectos.

Encaró la creación de escuelas, incitó el crecimiento de la actividad comercial y el incremento de las comunicaciones. Asimismo, dedicó ingentes esfuerzos a la implementación de la agricultura, cuyas ventajas remarcó permanentemente, y trató de impulsar las industrias para transformar en bienes las producciones primarias. Así, impulsó la instalación de curtiembres, dictó disposiciones sobre marcas y trató de generar un mejor aprovechamiento de la mano de obra disponible, y en gran medida desaprovechada [4]. Las Memorias, que anualmente debía presentar, así como las actas del Consulado nos muestran claramente la enorme variedad de temas, tópicos y problemas en los que enfocaba su atención. Por ejemplo, hay referencias a temas tan dispares como la colocación de boyas en el Río de la Plata para facilitar la navegación; viajes científicos por el Virreinato para confeccionar cartas topográficas; establecimiento de escuelas para la enseñanza de la agricultura y el comercio; fomento al comercio interior o la plantación de bosques en las llanuras para mitigar los efectos de las sequías. Sus conocimientos de preceptos básicos de la Física y la Química se hacen también evidentes cuando en sus escritos se refiere a diversos fenómenos naturales, al manejo de los suelos o al uso de abonos [3].

Un aspecto peculiar e interesante de la actividad y la visión de futuro de Belgrano se da en su relación con José Martín de Altolaquirre. Este importante funcionario colonial, interesado en toda clase de problemas científicos, era un reconocido aficionado a la química, la física y la astronomía y fue también un entusiasta de la modernización de la agricultura [1,3,5,6]. Tenía un par de chacras y quintas en las afueras de la ciudad y en ella se dedicaba a ensayar procesos de aclimatación de especies vegetales exóticas y se lo puede considerar como el iniciador de los cultivos de lino y cáñamo en nuestra región. En su Memoria de diciembre de 1797 Belgrano destaca la importancia de ambos cultivos y llama la atención sobre la importancia que podría tener el cultivo y la utilización del lino [2] y posteriormente el Consulado dispuso la siembra de varios lotes de lino en los terrenos de Altolaquirre, logrando a los pocos años una cosecha abundante que, incluso, permitió iniciar el hilado de la fibra de esa planta [2].

El análisis de todas estas acciones y tareas muestran claramente que el pensamiento económico de Belgrano fue una vía importante para el desarrollo y la promoción del

conocimiento de las ciencias exactas y, obviamente, también para el de las aplicadas, por su estrecha relación con la producción y el intercambio de bienes (agricultura, comercio y artes) [2].

La Academia de Náutica

A comienzos del siglo XVIII España no contaba con una clase comerciante dispuesta financiar o estimular la Ciencia como ocurría, por ejemplo, en Inglaterra o Francia. Para emular lo logrado en esos otros países se hacía imprescindible un esfuerzo monumental ya que no solo había que recibir y asimilar una enorme cantidad de información científica para luego transmitirla al sistema educativo y finalmente al sector productivo. Durante todo ese siglo fueron fundamentalmente los marinos y los militares españoles los que se hicieron cargo de esa tarea, razón por la cual se ha hablado de “la militarización de la Ciencia”. Aparecen luego, las llamadas Sociedades Patrióticas, destinadas a identificar y resolver los problemas regionales y comprometer a la nobleza provinciana, al clero rural y los intereses de la Corona y el Ejército en un triple programa de reforma educativa, agraria y técnica y en la activación de los cultivos industriales y el desarrollo de las manufacturas [7].

Esta era la situación española que Belgrano conocía muy bien y de alguna forma constituye el contexto en que fue creada la Academia de Náutica a sugerencia del Consulado y en base a un Reglamento elaborado por el propio Belgrano. Para el cargo de Director se realizó un concurso de oposición y el mismo recayó en Pedro Antonio Cerviño, un ingeniero naval que había llegado al Río de la Plata integrando la comisión demarcadora de límites de D. Félix de Azara, quien también participó en la organización de la misma [1,2]. La Academia tenía una fuerte y sólida base matemática y funcionaba como una escuela de enseñanza de ciencias exactas aplicadas, con un nivel de matemáticas igual al de las instituciones similares de la península. Asimismo, los textos que se utilizaban eran muy actualizados y eran los mismos que se empleaban en Europa y en los Estados Unidos [8]. El propio Cerviño se encargaba del dictado de los cursos de Geometría, Trigonometría, Dibujo e Hidrografía [1].

La Academia tuvo, sin duda, un fuerte impacto en diversas actividades de la capital virreinal, al aglutinar en su seno a pilotos y otros expertos en navegación con sólidos conocimientos de Matemática y Astronomía [1]. Por otra parte, la presencia de numerosos funcionarios y especialistas relacionados a las comisiones demarcadoras que venían actuando en la región, sin duda ayudaron a darle impulso y calidad [2].

El mismo Cerviño debe ser considerado como una figura relevante en el desarrollo de las ciencias aplicadas en nuestro territorio. Participó de una expedición al Chaco en 1783, navegó los ríos Paraná y Uruguay, realizó mediciones en el pueblo de la Ensenada de Barragán por encargo del Virrey Avilés. Más adelante, y por requerimientos del Consulado trabajó en un mapa del Virreinato, realizó sondeos en el Riachuelo y levantó un plano del arroyo Maldonado [2].

Tanto Cerviño como Belgrano enfatizaron, en numerosos actos públicos y otras oportunidades los valores intrínsecos del conocimiento científico y los beneficios prácticos de la Ciencia [2,9]. Es más, Belgrano tuvo siempre una visión muy clara sobre la importancia de la Matemática y el mismo Mitre afirma que Belgrano estaba “animado de un orden matemático” [3].

Ya desde su creación la Academia fue vista con recelo desde Montevideo [3] y, finalmente, fue cerrada en 1806 por orden del Ministro de Marina y probablemente porque el comandante de Marina del Río de la Plata, brigadier José Bustamante y Guerra, no tenía

interés en mantener esta Academia en Buenos Aires, cuando el apostadero de la flota estaba en Montevideo [2,9].

Unos meses antes de la creación de la Academia, el Consulado, otra vez por iniciativa de Belgrano, creó una *Escuela de Geometría, Arquitectura, Perspectiva y Toda Especie de Dibujo* [1-3] la que, finalmente, funcionó en el mismo edificio que la Academia de Náutica y fue puesta bajo la dirección de Juan Antonio Hernández [3]. Belgrano hizo que se fundasen Premios para esta Escuela, consistentes en medallas de plata, con exposición pública de las obras premiadas. Los progresos fueron tan rápidos, que a los siete meses de su instalación ya se otorgaron los primeros premios por dibujos de cuerpos y cabezas [3].

Es importante recalcar que el concepto de “dibujo”, que se manejaba desde el Consulado y que llevó a la creación de esa Escuela, tenía un enfoque de tipo científico-técnico, ya que se lo consideraba importante para entender los planisferios, las cartas celestes y los diseños de las máquinas [2]. Lamentablemente, su existencia fue muy efímera ya que fue suprimida al año siguiente de su creación, por una real orden.

Esto significa que en menos de seis años luego de su creación, dos emprendimientos valiosos y de notable impacto y trascendencia fueron suprimidos por el gobierno central sin mayores argumentaciones.

La Academia de Matemáticas

Esta situación de ninguna manera amilanó a Belgrano en su interés de seguir fomentando la Matemática y sus aplicaciones. Y así una vez establecida la Junta de Gobierno en 1810, propició la creación de una Academia de Matemáticas, la que comenzó a funcionar en setiembre de 1810 bajo la dirección del coronel ingeniero Felipe Sentenach, un hombre que había tenido destacada actuación en la lucha contra los ingleses durante las Invasiones [1].

Esta Academia, comenzó a desarrollar sus actividades en el mismo edificio en el que anteriormente funcionaron la Academia de Náutica y la Escuela de Dibujo. En su discurso inaugural Belgrano dijo: “En este establecimiento hallará el joven que se dedique a la honrosa carrera de las armas, por sentir en su corazón aquellos afectos varoniles, que son los introductores al camino del heroísmo, todos los auxilios que puede suministrar la ciencia matemática aplicada al arte mortífero, bien que necesario de la guerra” [3].

La nueva Academia tuvo un carácter diferente a la de Náutica, en parte debido a las exigencias de los nuevos tiempos posteriores a la gesta de Mayo. Todos los cadetes y oficiales de la guarnición pasaron a ser sus alumnos. En el plan de estudios, elaborado por Sentenach, se establecía que un oficial de infantería debía conocer cuatro asignaturas: aritmética, geometría plana y trigonometría, geometría práctica y fortificaciones. Por su parte, los oficiales ingenieros y artilleros deberían estudiar otras cuatro: álgebra, secciones cónicas, principios de mecánica y estática y nociones generales de geografía. El plan de estudios para los oficiales comunes duraba un año y para los ingenieros y artilleros un año y medio. [2,10].

También la vida de esta nueva Academia resultó sumamente efímera, ya que quedó disuelta dos años después, en julio de 2012, cuando Sentenach fue fusilado por estar, aparentemente, involucrado en la conjura de Álzaga, que fuera duramente reprimida por el Primer Triunvirato [1,3].

Las Academias Matemáticas del Ejército del Norte

En medio de los diversos desórdenes y conflictos bélicos que se continuaban desarrollando sin interrupción a lo largo y ancho del ex-Virreinato, se hizo bien pronto evidente que la falta de la enseñanza de la Matemática comenzaría a afectar rápidamente la adecuada formación de las nuevas generaciones de oficiales.

La primera solución propuesta para resolver el problema vino de parte del Coronel Francisco Xavier de Viana, nombrado Jefe del Estado Mayor, por Rivadavia, a la sazón Ministro de Guerra del Segundo Triunvirato. Viana dispuso abrir una academia en su propio regimiento, a cargo de un oficial que enseñaba los aspectos básicos de la matemática. Sin embargo, había antecedentes en cuanto a este tipo de solución, por cuanto ya en 1811 Pueyrredón estando en Jujuy con el Ejército del Norte había establecido una Academia General de Oficiales. También el General San Martín, estando frente a este mismo ejército estableció en Tucumán, durante 1814, una academia de matemática y dos años más tarde, cuando Belgrano se hizo cargo de ese ejército volvió a establecer una academia de matemática para los cadetes junto a una escuela para los soldados [2].

Estas actividades e ideas continuaron desarrollándose casi sin interrupción. Así, durante el breve gobierno del Director Supremo Álvarez Thomas se creó una nueva academia para la enseñanza de “las matemáticas y el arte militar”, la que fue puesta bajo la dirección de Felipe Senillosa, un joven y muy activo ingeniero español, y que inició sus actividades en febrero de 1816 [2].

Todos estos hechos muestran claramente que las ideas de Belgrano, difundidas a través de su acción y actividad en el Consulado, con respecto a la importancia fundamental de la matemática y sus aplicaciones, habían sido comprendidas y aceptadas por las autoridades y los ejércitos revolucionarios en sus primeros años de lucha por la Independencia continental.

El Correo de Comercio

Otra obra importante de Belgrano, en el marco de la difusión de temas de interés científico y tecnológico fue la edición del *Correo de Comercio de Buenos Aires*. Este periódico, que salía los sábados, se publicó entre marzo de 1810 y febrero de 1811 [2].

A fines de enero de 1810, Belgrano difundió el prospecto de este nuevo periódico cuyo objetivo principal era el estudio de las ciencias, de las artes y de la historia, dando preferente atención a la filosofía de la historia, a la geografía y a la estadística [3]. Y, además, como bien lo hace notar Mitre, muchos de los escritos aparecidos en el mismo estaban orientados a preparar los ánimos y las mentes para los cambios políticos que se avecinaban [3].

Entre otros trabajos, el *Correo* publicó varios artículos del insigne botánico y naturalista Tadeo Haenke. El primero de ellos, fue simplemente una reproducción de una noticia aparecida en la *Minerva Peruana* relacionada al descubrimiento de una mina de salitre en la intendencia de Arequipa y un método desarrollado por Haenke para transformar el nitrato de sodio en nitrato de potasio (que es uno de los materiales necesarios para la fabricación de pólvora) [2, 11]. Este método, basado además en la exclusiva utilización de materias primas locales, se siguió utilizando regionalmente hasta mediados del siglo XIX [11,12].

Poco tiempo después el periódico publicó algunos otros trabajos de Haenke, relacionados a temas de botánica así como estudios históricogeográficos de la región de

Cochabamba [2]. En realidad, todos los trabajos de Haenke escritos en español fueron publicados por la prensa de Buenos Aires. Ya años antes había publicado un importante número de sus trabajos en el *Telégrafo Mercantil*, entre ellos la descripción de las características fisico-químicas de muchos de los minerales que colectó durante sus viajes así como sobre la composición química de aguas de ríos y arroyos, trabajos que pueden considerarse, por lo tanto, como las primeras páginas de química científica moderna escritas y publicadas entre nosotros [1,5,6,11].

El *Correo* publicó también una serie de artículos descriptivos sobre esta parte del Continente Americano así como algunos enfocados en la geografía, la producción y el comercio de algunas provincias del Virreinato. Asimismo, se publicaron notas de interés general sobre diferentes procesos artesanales y sobre remedios populares, así como algunos vinculados a aspectos médicos y de salud pública [2].

Todo esto muestra claramente que aunque fue pensado y diseñado como una herramienta esencialmente política, el *Correo* no dejó de tener su impacto en la difusión de temas científicos, médicos y tecnológicos, tras los cuales aparece otra vez muy claramente perfilada la figura de Belgrano.

Belgrano y Bonpland

Un último aspecto de la actividad belgraniana en relación con la Ciencia, que merece ser destacado es que tuvo alguna ingerencia, sin bien breve y acotada en el tiempo, conectada a la llegada al país del famoso sabio y científico francés Bonpland.

Aimé Goujaud Bonpland, había nacido en la Rochelle en 1773, como hijo de un conocido cirujano. Realizó estudios de medicina y ciencias naturales, dedicándose finalmente en forma prácticamente exclusiva la botánica. En 1798 Bonpland conoció a Alexander von Humboldt quien lo entusiasmó con su planeado viaje al Nuevo Mundo. En este famoso e importante viaje, que se extendió entre 1799 y 1804, Bonpland fue el compañero inseparable de Humboldt y en él el viajero prusiano encontró además a un científico de una capacidad comparable a la suya [13]. Terminado el viaje Humboldt se instaló en París para comenzar a ordenar y analizar todo el material recogido y trabajar en la redacción de su monumental obra "*Voyage aux régions équinoxiales de Nouveau Continent, fait en 1799, 1800, 1801, 1802, 1803 et 1804 par Alexandre de Humboldt et Aimé Bonpland*" la que llegó finalmente a abarcar 35 volúmenes y cuya redacción le insumió casi 35 años [13].

Estando en París ambos científicos tuvieron la posibilidad de conocer al futuro Libertador de América, Simón Bolívar, que a la sazón tenía sólo 21 años de edad quien estaba completando su formación en la capital francesa. Parece ser que Bolívar se entusiasmó mucho con los relatos que los viajeros hicieron sobre su Patria y, aparentemente quedó muy impresionado por la personalidad de Humboldt, ya que más adelante incluso llegó a decir: "Alexander von Humboldt es el descubridor científico del Nuevo Mundo, cuyo estudio ha beneficiado más a América que todos sus conquistadores" [13,14]. Poco tiempo después Bolívar y Humboldt volvieron a encontrarse en Italia y participaron, conjuntamente, de una ascensión al Vesubio [13]. Por otra parte, uno de los biógrafos de Bolívar afirma que en París, éste le habría dicho a Bonpland que sería capaz de darle la mitad de su patrimonio, si decidiera instalarse definitivamente en Venezuela. Sin embargo, decidió quedarse en París donde aceptó la supervisión de los jardines de Malmaison, la residencia de Josefina Beauharnais, ya separada de Napoleón, dedicándose allí a estudios de adaptación de plantas tropicales y otras especies exóticas [13].

Volviendo ahora nuevamente a nuestro país, durante 1814 la situación política y militar de Buenos Aires se había tornado sumamente compleja y crítica y para ayudar a descomprimirla, el Director Supremo Posadas organizó una serie de misiones diplomáticas al exterior. Una de ellas fue encomendada, conjuntamente, a Rivadavia y Belgrano quienes la iniciaron a fines de diciembre de ese año. Comenzaron sus actividades, primeramente, en Río de Janeiro y luego viajaron a Europa, con estadías en Londres y Madrid. Durante esta misión contactaron a Bonpland, quien después de la caída de Napoleón había vuelto a pensar seriamente en la posibilidad de radicarse en América y de esta forma aceptó rápidamente el ofrecimiento de establecerse en nuestro país, llegando finalmente a Buenos Aires a fines de enero de 1817 [8].

Se radicó en la capital y en 1818 fue nombrado Profesor de Historia Natural de las Provincias Unidas y también efectuó viajes por el Delta del Paraná y la Isla Martín García. Hacia 1820 partió hacia Misiones con la idea de organizar una explotación de yerba mate. A partir de ese momento tuvo una vida muy azarosa y cambiante estando, incluso, detenido en el Paraguay durante casi una década, instalándose finalmente en la provincia de Corrientes donde falleció en 1858 [8,13].

Referencias

- [1] E.J. Baran, en “*En Torno a 1810*”, Publicación de las Academias Nacionales en Homenaje Al Bicentenario de la Revolución de Mayo, Abeledo- Perrot, Buenos Aires, 2010, pp. 81-116.
- [2] M. de Asúa, “*La Ciencia de Mayo*”, Fondo de Cultura Económica, Buenos Aires, 2010.
- [3] B. Mitre, “*Historia de Belgrano y de la Independencia Argentina*”, Editorial Anaconda, Buenos Aires, 1950.
- [4] O. Giménez, “*Vida, Época y Obra de Manuel Belgrano*”, Editorial “El Ateneo”, Buenos Aires, 1993.
- [5] G.F. Furlong, “*Historia Social y Cultural del Rio de la Plata, 1536-1810*”, Vol. 3, “Ciencia”, TEA, Buenos Aires, 1969.
- [6] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **62**, 31 (2010).
- [7] A. Lafuente y N. Valverde, “*Los Mundos de la Ciencia en la Ilustración Española*”, Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, Madrid, 2003.
- [8] M. de Asúa, “*Una Gloria Silenciosa*”, Libros del Zorzal, Buenos Aires, 2010.
- [9] M. de Asúa, en “*En Torno a 1810*”, Publicación de las Academias Nacionales en Homenaje al Bicentenario de la Revolución de Mayo, Abeledo-Perrot, Buenos Aires, 2010, pp. 29-60.
- [10] G. Furlong, “*Matemáticos Argentinos Durante la Dominación Hispánica*”, Huarpes, Buenos Aires, 1946.
- [11] E.J. Baran, en “*La Química en la Argentina*” (L. Galagovsky, Editora), Asociación Química Argentina, Buenos Aires, 2011, pp. 59-63. [12] J. Gicklhorn, *Angew. Chem.* **52**, 257 (1939).
- [13] A. Meyer-Abich, “*Alexander von Humboldt*”, Rowohlt Vlg., Reinbek bei Hamburg, 1967.
- [14] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **61**, 7 (2009).

Trabajo presentado y aceptado en agosto de 2012.

HOMENAJE AL Dr. RAÚL A. RINGUELET

Jorge V. Crisci

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Agradecemos a los organizadores de este evento el honor que le dispensaron a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la República Argentina, al permitirle dirigirse a ustedes en este homenaje al Dr. Raúl Ringuelet.

En 1966 la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales incorporó al Dr. Ringuelet como Miembro Titular, condición que mantuvo hasta su fallecimiento en 1982. Fueron 16 años de una productiva vinculación, en los que nuestra Academia se vio enaltecida por la presencia entre sus miembros, de una de las mentes más penetrantes y originales que la biología argentina ha tenido a lo largo de su historia. Por ello, nuestra Academia quiere reconocer esa deuda con el Dr. Ringuelet, con una activa participación en este merecido homenaje.

Una idea sostenida por Carlyle y Emerson señala que la historia universal, el relato de lo que ha hecho el hombre en el mundo, es en el fondo la historia de los grandes hombres que en él trabajaron: ellos fueron los líderes, los forjadores, los moldes y, en un amplio sentido, los que creadores de cuanto ha ejecutado o logrado la humanidad. En otras palabras, la historia del mundo es la biografía de los grandes hombres.

Siguiendo esta línea de pensamiento, podemos llegar a conocer a los antiguos héroes, pero harto más arduo es descubrir a los héroes contemporáneos ya que el tiempo no ha revelado aún en toda su magnitud su contribución. Hay, sin embargo, nombres que las generaciones venideras no se resignarán a olvidar. Uno de ellos es el de un gran hombre de ciencia, Raúl Ringuelet, quien eludirá el olvido por su valiosísima contribución a la biología del siglo XX.

¿Dónde reside la virtud más representativa de un gran hombre de ciencia? ¿En sus artículos publicados en revistas científicas de prestigio? Es posible. ¿En sus libros? Quizás. Pero no dejará de haber quien mire en una dirección diferente y la encuentre en el magisterio. La necesidad de transmitir conocimientos y habilidades y el deseo de adquirirlos son parte esencial de la condición humana. Por ello, no hay actividad más noble que la del maestro.

Evidentemente, maestro no es quien enseña hechos aislados o quien se aplica a la tarea mnemónica de aprenderlos y repetirlos, porque en tal caso una enciclopedia sería mejor maestro que un ser humano. Maestro es quien enseña con el ejemplo una manera de tratar las cosas, un estilo genérico de enfrentarse con el vasto e incesante universo.

Para aquellos que ven en el magisterio la virtud esencial de un gran hombre de ciencia, Raúl Ringuelet es un ejemplo cabal, pues lo practicó con admirable destreza y profundo amor por lo que transmitía. Destreza y amor que fueron reconocidos por otro grande, también miembro de nuestra Academia, Rosendo Pascual, cuando definió a Ringuelet como “un sembrador de futuro”.

Treinta años después de la desaparición física de Ringuelet, aquí están algunos de sus discípulos como frutos de las semillas sembradas por “el maestro”.

En un pasaje de la Divina Comedia, Dante se encuentra con su viejo maestro Brunetto Latini, a quien le dice con afecto y respeto: “tú me enseñaste como una persona puede llegar a ser eterna”. Más allá del hecho de que Brunetto le haya enseñado a escribir poesía,

Dante sugiere con su frase que el magisterio es una victoria sobre la muerte, es una perpetuación del maestro en sus estudiantes. Perpetuación desinteresada, que consiste en transmitir el deseo de una humanidad digna y con un propósito moral. Asimismo, el verdadero maestro nos hace comprender que ese deseo de una vida decente y civilizada depende de la existencia de otros seres humanos que compartan esa misma esperanza.

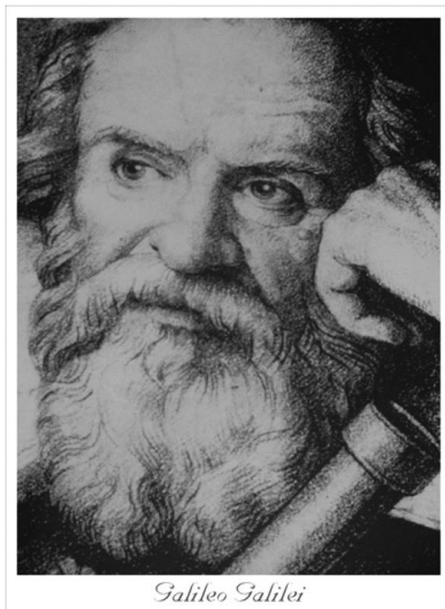
Ringuelet, con su ejemplo, nos enseña a ser eternos como él. Gracias maestro.

Presentación realizada el 7 de mayo de 2012, en el Museo de La Plata, durante el acto de homenaje a Raúl Ringuelet, con motivo del trigésimo aniversario de su fallecimiento.

HOMENAJE A GALILEO GALILEI

Horacio C. Reggini

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



Galileo Galilei (1564-1642) contribuyó con su conducta al fortalecimiento y la elevación de la cultura humana. Él creyó que se confiaba demasiado en el poder de la mente por sí sola. Faltaba que se descubriera que muchos problemas no se resuelven sólo pensando, sino que hay que interrogar a la naturaleza por medio de experimentos. La aplicación sistemática de la experimentación fue una etapa fundamental para el desarrollo de la ciencia y para darle al mundo el aspecto que tiene hoy. Y frente al cuadro de Galileo Galilei y su telescopio rudimentario compuesto por un simple tubo de madera con dos lentes en sus extremos, paso a repetir un relato muy conocido acerca de la experiencia de Galileo Galilei sucedida en 1591. Pero antes, quisiera decir por qué me refiero a Galileo Galilei por su nombre completo ya que no es muy habitual hacerlo. Cuando nos referimos a Issac Newton, no decimos Issac; cuando nos referimos a Niels Bohr, no decimos sólo Niels; cuando hablamos de Robert Oppenheimer -a quien tuve la suerte de escuchar una vez en 1959-, no decimos Robert, etc. A menudo ahora sólo se menciona el nombre de pila Galileo y dejamos de lado su apellido Galilei. No era así en la Italia renacentista donde en cambio era muy común utilizar el nombre sin el apellido para designar a los grandes (Miguel Angel, Rafael, Leonardo, Dante...).

Y retomo ahora la experiencia de Galileo Galilei en Pisa en 1591:

Algunos miembros de la Universidad de Pisa y muchos curiosos están reunidos al pie de la maravillosa torre inclinada de mármol blanco de aquella ciudad. Un activo profesor sube la escalera en espiral hasta que llega a la galería encima de la séptima fila de columnas. La gente lo observa desde abajo mientras se apresta a lanzar dos bochas desde el borde de la galería. Una pesa cien veces más que la otra. Las bochas son soltadas en el mismo instante y se las ve caer por el aire bien juntas hasta que se las oye golpear el suelo en el mismo momento. La naturaleza ha hablado con un sonido indudable y ha dado la respuesta a una cuestión debatida durante dos mil años.

“Este entrometido Galileo debe ser suprimido”, murmuraron los profesores de la Universidad mientras salían de la plaza. “¿Pensará él que mostrándonos que una bocha pesada

y otra liviana caen juntas al suelo podrá debilitar nuestra creencia en la filosofía, que enseña que una bocha que pesa cien libras cae cien veces más rápido que una que pesa sólo una libra? Tal desprecio por la autoridad es peligroso y procuraremos que no se difunda”. Y volvieron a sus libros para poder rechazar la evidencia de sus sentidos y odiaron al hombre que había perturbado su serenidad filosófica basada en Aristóteles (384 a. C. – 322 a. C.).

Por haber sometido las creencias a la prueba del experimento y por basar sus conclusiones en las observaciones, el premio para Galileo en su vejez fue la cárcel, por orden de la Inquisición, y un corazón partido. Es así como un nuevo método científico fue juzgado por los guardianes de la doctrina tradicional.

Lo relatado, lamentablemente, se da en la actualidad en numerosos órdenes científicos y sociales: ante la afirmación de alguien, en lugar del análisis genuino y la acción humilde de contemplar al mundo a través de los anteojos del otro, sus contrarios rechazan tal opción y reiteran inexpugnables posiciones. De esa manera, recrean la postura de los profesores de la Universidad de Pisa, quienes rehusaron la invitación de Galilei a mirar el cielo por medio de su telescopio. Recordemos que Bertrand Russell (1872-1970) afirmó: “La resistencia a nuevas ideas es proporcional al cuadrado de su importancia”.

*Trabajo presentado y aceptado en agosto de 2012.
Además, el autor donó a la Academia el cuadroque ilustra esta nota.*

II

INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

PRESENTACIÓN DEL DR. YUAN TSEH LEE COMO ACADÉMICO HONORARIO EN TAIPEI, TAIWAN

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Se incorpora hoy a nuestra Academia, como Académico Honorario en Taipei, Taiwan, el Dr. Yuan Tseh Lee y agradezco a los colegas académicos el haberme designado para hacer su presentación, situación que constituye para mí un gran honor y una satisfacción personal importante.

La recepción de un nuevo miembro de la Academia siempre es un acto emotivo, gratificante y trascendente pues permite poner de relieve los logros y méritos personales y científicos de un nuevo colega. Pero, en este caso particular, la incorporación del Dr. Lee en la categoría de Académico Honorario, honra muy particularmente a nuestra corporación ya que estamos recibiendo a un Premio Nobel de Química y al actual Presidente de ICSU.

Yuan Tseh Lee nació en Hsinchu, Taiwan, el 19 de noviembre de 1936. Realizó sus estudios primarios y secundarios en su ciudad natal, período durante el cual manifestó una fuerte afición por las actividades deportivas. En 1955 ingresó a la National Taiwan University, para iniciar sus estudios de Química, trasladándose posteriormente a la National Tsinghua University, donde obtuvo su Master. Habiendo finalizado su formación de grado, en 1962 se trasladó a los Estados Unidos de N.A. donde desarrolló su trabajo de Tesis Doctoral bajo la dirección del Prof. Bruce H. Mahan, en la Universidad de California (Berkeley). Obtuvo su Doctorado tres años después, trabajando en el estudio de procesos de quimio-ionización de átomos alcalinos electrónicamente excitados.

Terminado su doctorado continuó trabajando en el grupo de Mahan hasta 1967, año en el que se trasladó a la Universidad de Harvard, como becario posdoctoral, para trabajar con el Profesor Dudley Herschbach. Allí comenzó a dedicar una gran cantidad de esfuerzos al desarrollo de nuevo instrumental para la realización de experiencias con haces moleculares. Al año siguiente aceptó un cargo de Profesor Asistente en el Departamento de Química de la Universidad de Chicago. Allí continuó trabajando en el desarrollo de nuevas herramientas experimentales, realizando numerosos experimentos novedosos y pioneros con haces moleculares y transformando rápidamente a su laboratorio en el centro estadounidense de los estudios con haces moleculares. En 1971 fue promovido a Profesor Asociado y dos años después a Profesor.

En 1974 retornó a Berkeley como profesor de Química e investigador principal en el Lawrence Berkeley Laboratory de la Universidad de California donde expandió significativamente su campo de estudios para incluir también investigaciones sobre dinámica de reacción, procesos fotoquímicos y espectroscopia de “clusters” iónicos y moleculares. También este nuevo grupo de trabajos se transformó rápidamente en un importante polo de atracción para investigadores y estudiantes de todo el mundo.

En 1986 recibió, junto a los profesores Herschbach y Polanyi el Premio Nobel de Química “por sus contribuciones concernientes a la dinámica de procesos químicos elementales”.

En 1994, después de 32 años de investigación y docencia en los EEUU, tomó la decisión de retornar a su país, para hacerse cargo de la Presidencia de la Academia Sinica. Esta Academia es actualmente la institución de investigación más importante de Taiwan y está

conformada por más de 30 Institutos que cubren no sólo las ciencias físicas y biológicas, sino también las ciencias sociales y las humanísticas. Durante su Presidencia, el Dr. Lee trabajó fuertemente para consolidar a la Academia como un centro mundial de excelencia académica y científica.

Asimismo, desarrolló una continuada actividad en la promoción del desarrollo científico y cultural de Taiwan, participando en el comité nacional de reforma educativa y en la creación de diversos organismos de apoyo a las actividades educativas y creativas.

En octubre de 2006 dejó definitivamente la Presidencia de la Academia, pero continuó trabajando activamente en varios Institutos de la misma en sus proyectos de investigación.

Más recientemente, en 2009, recibió el Premio “Ettore Majorana –Erice– Ciencia por la Paz”. Este Premio le fue concedido en reconocimiento por sus trabajos científicos en áreas de frontera pero también por su constante promoción de lo que se conoce como el “espíritu de Erice”, es decir el establecimiento de una ciencia sin secretos y sin fronteras.

El Dr. Lee ha recibido, junto a este Premio y al Nobel, muchas otras distinciones y honores importantes a lo largo de su carrera, y además es miembro de muchas de las Academias más importantes y reconocidas como la American Academy of Arts and Sciences, la National Academy of Sciences de los EEUU, las Academias de Ciencias de la India y de Corea, la Academia de Ciencias de Göttingen, la Academia Pontificia de Ciencias y la Academia de Ciencias para el Mundo en Desarrollo (TWAS), entre otras. Asimismo ha sido designado *Doctor-honoris causa* de más de treinta universidades y desde el año pasado ocupa la Presidencia del International Council of Science (ICSU), motivo por el cual se encuentra en este momento en nuestro país. Dr. Lee, es un gran placer y un gran honor tenerlo entre nosotros y poder incorporarlo a nuestra Academia. Sea Ud. muy bienvenido.

Presentación realizada el 31 de agosto de 2012

PRESENTACIÓN DE LA DOCTORA ZULMA NÉLIDA BRANDONI COMO ACADÉMICA TITULAR

Jorge V. Crisci

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Me siento honrado en dar la bienvenida como Académica Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales a la Doctora Zulma Nélide Brandoni. Este honor conlleva la enorme responsabilidad de presentar a una personalidad científica de méritos excepcionales.

Zulma Nélide Brandoni nació en La Plata. Realizó sus estudios secundarios en el Liceo Víctor Mercante de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Ingresó en 1962 a la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de esta Universidad. En 1967 obtuvo el título de Licenciada en Zoología y en 1973 el de Doctora en Ciencias Naturales Orientación Zoología, con Tesis Doctoral sobre los cocodrilos fósiles de la Argentina: del Triásico al Pleistoceno. La carrera docente la realizó en esta Facultad, ingresando en 1963 como Ayudante Alumno por concurso en Zoología General. Continuó en Anatomía Comparada y a partir de 1973 en Paleontología Vertebrados llegando en 2003 a Profesor Titular de la Unidad Paleontología Vertebrados. En 1996 se desempeñó como Profesor Invitado de la Universidad Autónoma de Madrid, España. En investigación, y bajo la dirección del Dr. Rosendo Pascual, se inició con una Beca de la Universidad Nacional de La Plata, pasando al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) con beca de Perfeccionamiento e ingresó en 1972 a la Carrera del Investigador Científico llegando a Investigador Superior en 2003.

Durante los primeros años se dedicó al estudio de los cocodrilos fósiles de la Argentina, una línea de investigación no explorada en nuestro país, abriendo a partir de mediados de 1975 un programa que incluye a los reptiles marinos mesozoicos de América del Sur, Antártida y el Caribe. A este programa se fueron incorporando los primeros becarios y tesistas, los que devinieron en investigadores que participan en el programa de manera integrada y con sus propios proyectos de investigación. Al programa de reptiles marinos mesozoicos se sumaron principalmente paleontólogos y geólogos de varias universidades de la Argentina, Chile y Cuba lo que permitió el abordaje de estudios interdisciplinarios en los que se analizan los reptiles desde el punto de vista sistemático, filogenético, paleobiológico, paleobiogeográfico en marcos paleoambientales y geotectónicos. Los resultados de estas investigaciones, en lo que hace a la producción de la Dra. Brandoni, se plasmaron en más de 100 publicaciones en su mayoría en revistas indizadas, presentaciones en 80 reuniones científicas en el país y en el exterior, organización de eventos científicos y capítulos de libros. Además, publicó un libro, como editora y autora, "Patagonian Mesozoic Reptiles" en Indiana University Press en 2007 en el que participaron los más destacados especialistas del país. Ha dictado numerosas conferencias y charlas sobre la temática en el exterior y en el país, incluyendo escuelas mapuches. Recientemente, dirigió o co-dirigió cuatro tesis doctorales sobre dinosaurios, abriendo esta línea de investigación en esos reptiles. Curiosamente, en el Museo de La Plata que posee los primeros dinosaurios descubiertos en el país, prácticamente no hubo investigación en el tema en más de 50 años. Incentivarla fue la prioridad de la Dra. Brandoni.

Se desempeñó como Jefe Alternativo en la División Paleontología Vertebrados entre los años 1987 y 1989, y colabora permanentemente con información para las salas de exhibición del Museo de La Plata. Integró Proyectos de Correlación Geológica, de la UNESCO, y fue Presidente de la Asociación Paleontológica Argentina entre 1983.

A lo largo de su carrera recibió apoyo económico, entre otros, de la Universidad Nacional de La Plata; el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas; la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica; la National Geographic Society; y la Agencia Nacional de Medio Ambiente de Cuba. Su labor ha sido reconocida con las siguientes distinciones:

Premio “Bernardo Houssay” otorgado por el CONICET en 1987.

Premio al Mérito otorgado por la Asociación Paleontológica Argentina en 2001.

Premio Florentino Ameghino, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en 2002.

Distinción Honorable Cámara de Diputados de la Nación en 2003 y en 2005.

1er Premio en Paleontología de Vertebrados de América Latina. II Congreso Latinoamericano de Paleontología Vertebrados, Brasil en 2005.

Premio Anual del Ministerio de Medio Ambiente, Cuba en 2005 y en 2011.

Premio Trayectoria de la Asociación Geológica Argentina en 2006.

Ciudadana Ilustre, Municipalidad de La Plata en 2009.

Académica Titular de la Academia Nacional de Ciencias en 2004.

TWAS-Fellow: The Academy of Sciences for the Developing World en 2012.

No es un dato menor, que la Dra. Brandoni es una discípula destacada del Doctor Rosendo Pascual, una de las mentes más lúcidas que ha cruzado la ciencia en la Argentina en toda su historia y Académico de nuestra Academia. Además, merece señalarse que la Dra. Zulma Brandoni es una de las primeras mujeres argentinas dedicadas a la paleontología.

Aunque incompleto, este resumen de los extraordinarios méritos de la Doctora Brandoni justifica plenamente su incorporación como Académica Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Pero esta presentación no estaría completa si no se agrega una visión de la persona Zulma Brandoni. Generosa, noble, despojada de toda soberbia, siempre dispuesta a compartir sus extraordinarios conocimientos, incansable a la hora de dedicarse a la formación de sus discípulos, Zulma es un ser humano excepcional cuyas condiciones personales se equiparan con su extraordinario talento.

Hoy la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales se enaltece al incorporar a la Dra. Brandoni entre sus académicos.

Con el convencimiento pleno de que nuestra Academia se enriquecerá con su presencia y acción, me honro en decir: bienvenida Zulma a esta casa, que a partir de hoy es también la suya.

Presentación realizada el 30 de noviembre de 2012 y 1985.

III

ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES"

- AÑO 2012 -

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS DEL AÑO 2012

Roberto L.O. Cignoli

Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Esta Academia fue fundada el 26 de marzo de 1874, fecha en que se dicta el decreto que determina la constitución y funcionamiento de los cuerpos que formarán la Universidad de Buenos Aires. Medio siglo después adquiere autonomía como institución civil con sus propios estatutos y disposiciones reglamentarias sancionados por el Gobierno Nacional.

Sus fines, establecidos en los estatutos son: "Una asociación civil, de carácter científico, con personería jurídica, cuya finalidad es propender al adelanto, desarrollo y difusión de las ciencias exactas, físicas y naturales y de sus tecnologías, con el objeto de contribuir al progreso de la Nación".

De acuerdo con estos objetivos, hace alrededor de ocho años se inició un programa de educación científica destinado a mejorar la enseñanza de las ciencias a nivel primario y secundario.

Con respecto a la enseñanza secundaria se organizaron talleres sobre "química verde" en Mendoza, Corrientes y Bahía Blanca, y en abril próximo se realizará otro en Santa Fe. Estos talleres están orientados a profesores de química, tanto argentinos como de países latinoamericanos con el propósito de actualizarlos sobre la sustitución de procesos químicos tradicionales por otros de igual efectividad que reducen la contaminación y las necesidades energéticas. La difusión en las aulas de estas ideas contribuirá a que la sociedad tome conciencia de su importancia.

A nivel de la enseñanza primaria, el programa HACE, haciendo ciencia en la escuela, busca que desde las escuelas se incorpore a los chicos en el pensamiento científico.

Para ello, se requiere un entrenamiento previo de los maestros, por lo que la Academia ha desarrollado talleres en distintas provincias y en la Capital. La idea en general es que el maestro los oriente para que hagan su experiencia, observándolos, pero sin que les anticipe las conclusiones y dejando que los alumnos las deduzcan por sí mismos. El método está detallado en un libro publicado este año con el apoyo económico del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Nación: *Educación en Ciencias Basada en la Indagación: Metodología Innovadora para el Nivel Primario y Secundario*.

Estos programas, están complementados con ciclos de difusión científica, una serie de charlas para no especialistas pronunciadas por académicos en nuestra sede. Nos proponemos continuar en el 2013 con esta actividad, grabando las charlas, subiéndolas a INTERNET u otras redes sociales, para ampliar su acceso al público en general.

Cabe destacar también la publicación en colaboración con la Academia Nacional de Ciencias Económicas y la Academia Nacional de Ingeniería, de un libro con estudios sobre distintos aspectos de los recursos hídricos de nuestro país, que se suma a una serie de publicaciones sobre diversos tópicos que se encuentran detalladas en nuestra página de Internet y son exhibidos anualmente en la Feria del libro de la Ciudad de Buenos Aires.

La Academia otorga becas de doctorado y para estudiantes de grado. Estas últimas por donación de la Ingeniera Mastronardi en representación de sus hijos desaparecidos Pablo y

Marcelo Barroso Mastronardi, y de la viuda del Ex –Presidente de esta Academia, Doctor Eduardo Gros.

Otra actividad importante de esta Academia es justamente la que nos convoca en esta ocasión: Premiar la labor de nuestros científicos en áreas vinculadas a las tres Secciones en la que se divide nuestra Academia:

- Sección de Matemática, Física y Astronomía
- Sección de Ingeniería
- Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas

Los premios anuales de la Academia se vienen otorgando sistemáticamente desde 1992. A partir de 2006 se dividieron en dos categorías: **Premios Consagración** y **Premios Estímulo**.

Los **Premios Consagración** reconocen los logros del esfuerzo y dedicación de una vida al servicio de la investigación y/o desarrollo científico. Este año se entregan en las áreas de Ciencias Biológicas, Física e Innovación Tecnológica. Los **Premios Estímulo** reconocen la labor que están realizando los investigadores más jóvenes, de los que se espera una fructífera continuidad en sus carreras científicas.

Anualmente se asocia cada premio estímulo con el nombre de alguna personalidad que jugó un papel de importancia en el desarrollo de la correspondiente disciplina. De alguna manera, se premia con miras al futuro pero recordando el pasado.

Este año el Premio en **Innovación Productiva** lleva el nombre del **Ingeniero Humberto Ciancaglini**, de decisiva influencia en el desarrollo de las comunicaciones en nuestro país: como Secretario de Estado de Comunicaciones tuvo a su cargo la implantación del satélite de comunicaciones para servicios en la Argentina (1983-85) y promovió la incorporación de la telefonía celular. Fue también Experto del Organismo Internacional de Energía Atómica de la ONU. Fue director de proyectos de montaje de laboratorios de electrónica nuclear en África y Latinoamérica.

El Premio en **Ciencias de la Ingeniería** lleva el nombre del **Ingeniero Hilario Fernández Long**, quien unió a su tarea de investigación y docencia una vida profesional de primerísimo nivel. Intervino en los proyectos de diseño y construcción del edificio del Banco de Londres, de la Biblioteca Nacional, del edificio IBM y de los puentes Chaco-Corrientes y Zárate-Brazo Largo, entre otros. Fue decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires entre 1962 y 1965 y, en el mismo período, vicerrector de esa Universidad.

El Premio en **Matemática** lleva el nombre del **Dr. Manuel Sadosky**, quien fue un gran propulsor de las ciencias de la computación en nuestro país, como director del ya legendario Instituto de Cálculo de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA en la primera mitad de la década de 1960, que albergaba la famosa Clementina. Ya como Secretario de Ciencia y Técnica de la Nación en la década de 1980 impulsó la creación de la Escuela Latinoamericana de Informática (ESLAI).

El Premio en **Física** lleva el nombre del **Dr. Carlos Guido Bollini**. Sus trabajos científicos se centraron en el estudio de las fuerzas fundamentales de la Naturaleza. Entre sus más de 100 publicaciones en revistas de la más alta jerarquía, se destacan los trabajos que, junto a Giambiagi, llevaron a resolver un problema central que enfrentaban los físicos de la década de 1970 en sus intentos por unificar esas fuerzas en una única teoría. A la par de sus

investigaciones, Bollini tuvo un papel central en la formación de varias generaciones de jóvenes investigadores que tuvieron mucho que ver con el desarrollo de la física teórica en nuestro país.

El Premio en **Astronomía**, lleva el nombre del **doctor Fernando Raúl Colomb**, brillante científico y gran divulgador de la actividad espacial nacional. Entre otras importantes actividades es de destacar que fue el jefe científico de la misión SAC-C, el satélite argentino que desde hace casi ocho años toma imágenes muy precisas del territorio nacional.

El Premio en **Ciencias Químicas** lleva el nombre del **Doctor José Galvele**, quien ocupó importantes posiciones en la Comisión Nacional de Energía Atómica y obtuvo reconocidas distinciones internacionales por sus importantes trabajos sobre corrosión de metales.

El Premio en **Ciencias Biológicas** lleva el nombre de **Carlos Berg**, naturalista de origen ruso que dirigió y modernizó el Museo Nacional de Buenos Aires desde 1892 hasta su muerte en enero de 1902, habiendo publicado trabajos sobre la flora y fauna de la región en revistas argentinas y europeas.

El Premio en **Ciencias de la Tierra** lleva el nombre del **Ing. Eduardo Aguirre**, que fuera Presidente de esta Academia en el período 1902-1906. Entre sus más notables trabajos figuran sus exploraciones científicas a las canteras de Tandil y Olavarría, el estudio de las serranías del Tandil, desde sus orígenes hasta las últimas estribaciones de Mar del Plata; análogamente estudió el conocido pozo del Balde, primera perforación artesiana del país, la que pudo realizarse por obra de sus sabios consejos.

Por supuesto estas breves reseñas pueden dar sólo una somera idea del porqué de estos nombres. Ahora se dispone de accesibles medios para que aquellos que lo deseen puedan ahondar en todo lo que esos hombres significaron para el desarrollo de la ciencia argentina en el momento que les tocó vivir.

Muchas gracias por su presencia y por su atención.

PREMIOS

“Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

- Año 2012 -

PREMIOS CONSAGRACIÓN

“Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

Sección de Ingeniería: *Dr. Conrado Varotto*

Comisión Nacional de Actividades Aeroespaciales, Buenos Aires.

Sección de Ciencias, Químicas, de la Tierra y Biológicas: *Dr. Bruno Maggio*

CIQUIBIC-Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

Sección de Matemática, Física y Astronomía: *Dr. Marcos Saraceno*

Comisión Nacional de Energía Atómica Universidad Nacional de General San Martín.

PREMIOS ESTÍMULO

“Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

Sección de Ingeniería

Premio Humberto Ciancaglini en Innovación Tecnológica: *Dr. Exequiel Santos Rodríguez*

INTEMA-Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UN Mar del Plata]

Premio Hilario Fernández Long en Ciencias de la Ingeniería: *Dra. Juliana Piña*

PLAPIQUI-Planta Piloto de Ingeniería Química, Bahía Blanca.
[Investigadora Adjunta del CONICET; Profesora Adjunta, UNSur]

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas

Premio Carlos Berg en Ciencias Biológicas: *Dr. José M. Estevez*

IFIByNE-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA.
[Investigador Adjunto del CONICET]

Premio Eduardo Aguirre en Ciencias de la Tierra: *Dra. Alfonsina Tripaldi*

Departamento de Ciencias Geológicas, FCEN de la UBA.
[Investigadora Adjunta del CONICET; Jefe de Trabajos Prácticos, UBA]

Premio José Galvele en Química: *Dr. Mauricio F. Erben*

CEQUINOR-Centro de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UNLP]

Sección de Matemática, Física y Astronomía

Premio Manuel Sadosky en Matemática: Dr. Pablo Groisman

Departamento de Matemática, FCEN de la UBA.

[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UBA

]

Premio Carlos C. Bollini en Física: Dr. Gastón E. Giribet

Departamento de Física, FCEN de la UBA.

[Investigador Independiente del CONICET;

Profesor del Depto. de Física, UBA]]

Premio Fernando Raúl Colomb en Astronomía: Dra. Gabriela M. Castelletti

IAFE-Instituto de Astronomía y Física del Espacio

[Investigadora Asistente del CONICET; Jefe de Trabajos Prácticos, UNGral.San

Martín]

THE STRUCTURAL DYNAMICS OF BIOMEMBRANES

Bruno Maggio

Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC- CONICET).
Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende,
Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina
E-mail: bmaggio@fcq.unc.edu.ar

Abstract

Biological membranes are constituted by a large diversity of self-assembled lipid and protein molecules. These structures show a varied polymorphism and represent one of the more complex and less understood states of matter whose properties underlay and determine biochemical reactions in biomembranes and, as a consequence, all cellular functions. The chemical moieties and interactions at the local level affect the molecular shape that constrains the overall structure and topology of the surface, the membrane-associated enzymatic reactions and the possibilities for biomembrane fission and fusion in cell division and endo/exocytosis. When the molecular structure and interactions are taken into account it becomes inevitable the emergence of curvature tensions and thermodynamic compensations in the self-assembled system. In turn, the lateral and transverse tensions developed at the supramolecular level restrict and modulate the local interactions and molecular organization in a multidirectional communication. In order to describe and understand the structural dynamics of membranes a combination of approaches involving differential geometry, topology, electrostatics, rheology, and statistical thermodynamics is required, constructed over results provided by the molecular biophysics of lipids and proteins in polymorphic meso-structures.

Mixtures of glycerophospholipids, sphingolipids and sterols can transduce molecular-topologic information with the capacity to influence simultaneously the biomembrane behavior in three synergic hierarchical levels: a) Local molecular properties, molecular shape and near-neighbor self-organization; b) Tensions over the lateral and transverse planes, phase state, miscibility and topology; c) Longrange supramolecular dynamics determining ligand/membrane recognition, surface biocatalysis and membrane recombination.

Key words: lipid monolayers; lipid bilayers; sphingolipids; phospholipases; sphingomyelinase; membrane structure.

Resumen

La dinámica estructural de biomembranas. Las membranas celulares contienen una gran diversidad de lípidos y proteínas. Estas estructuras presentan un polimorfismo dinámico constituyendo uno de los estados más complejos de la materia que subyace y determina reacciones bioquímicas y, por consiguiente, todas las funciones celulares. Las estructuras químicas e interacciones a nivel local influyen la forma molecular y determinan la estructura, la topografía, las reacciones enzimáticas y la posibilidad de recombinación (fisión, fusión) de biomembranas. Cuando se toman en cuenta la estructura y forma de las moléculas

autoorganizadas es inevitable la emergencia de tensiones de curvatura, viscoelásticas y las restricciones termodinámicas que ello impone al sistema autoorganizado. A su vez, las tensiones desarrolladas en la estructura supramolecular condicionan y regulan las interacciones y la organización molecular locales, en un complejo lenguaje multidireccional. Para describir y entender las estructuras y la dinámica de membranas biológicas se requieren elementos de geometría diferencial, topología, reología y termodinámica estadística combinados, construidos sobre la base de resultados aportados por la biofísica molecular de lípidos y proteínas en mesoestructuras polimórficas. Mezclas de glicerofosfolípidos, esfingolípidos y esteroides tienen capacidad de transmitir y traducir información molecular-topológica con capacidad de influenciar simultáneamente el comportamiento de biomembranas en tres niveles jerárquicos

sinérgicos: a) Propiedades moleculares locales, forma molecular y auto-organización de corto alcance; b) Tensiones sobre el plano lateral y transversal, estado de fase, miscibilidad y topología; c) Dinámica supramolecular a largo alcance determinante del reconocimiento de ligandos y otras membranas, biocatálisis de superficie y recombinación de membranas.

Palabras clave: monocapas lipídicas; bicapas lipídicas; esfingolípidos; fosfolipasas; esfingomielinasa; estructura de membrana.

Introduction

Different to the rather static picture still conveyed by most models shown in textbooks, membrane structures have revealed an extraordinary polymorphism with complicated dynamics. Understanding their behavior on molecular terms actually means dealing with physico-chemical properties of interfaces, and vectorial self-structuring of amphipathic molecules. This is because the membrane behavior corresponds to that of anisotropic viscoelastic fluids, whose structural dynamics involves many correlated parameters.

These determine and control the surface miscibility of components, phase state, domain segregation, surface curvature and structural topology, as well as exchange of molecular information along and across the membrane. Understanding the molecular principles underlying the self-structuring of these polymorphic liquid-crystalline phases, one of the most complex and least understood states of matter, adds further complexity and limitations because molecular control at each level of inspection is required in order to reach valid conclusions.

It might be interesting to remark that, as summarized elsewhere [1], the study on molecular terms of self-organized amphipathic molecules, such as lipids in aqueous media is a very old story. The phenomenon was empirically known since milleniums ago from the surfaceactive properties of oils and fats as reported on cuneiform tablets in the Hammurabi Code (about 1700s BC). Greeks and Romans began using it about 1,000 years later and organic monolayer films were known in the far-orient according to recipes for the old Japanese printing art *suminagashi*.

Scientifically-based studies of lipid organization using artificial model membranes span more than two centuries. According to the Philosophical Transaction of the Royal Society, in 1774 Benjamin Franklin prepared the first monomolecular layer of oleic acid at constant area on the surface of a pond in Clapham Common, a neighborhood near London. Till this day, most automated monolayer equipments are based on an ingenious method developed by Mrs. Agnes

Pockels in 1881 and Lord Rayleigh published a paper in 1890 suggesting that olive oil films were “of molecular thickness”, between 1 and 2 nm thick.

A milestone for biology was established with the monolayer experiment of Gorter and Grendel [2] in 1925 from which the very idea of a lipid bilayer as the fundamental structure of cell membranes was derived using only the transverse half of a membrane. Thus, it should be recognized that interest and experiments in the now fashionable “Molecular/Structural Biology” were actually initiated with studies of lipids and artificial model membranes at the air–water interface and not with cellular systems as most publication media misinformation conveys to the unaware.

Using such biomimetic systems, increasing experimental evidences began to point out during the late 1970s the extraordinary synergy of molecular factors involved in membrane behavior (for references see [3-5]). In 1981 [6] our laboratory initially reviewed this point with an emphasis on glycosphingolipids and their interactions with membrane components of nerve cells furthering this concept with integrated evidences in a number of reviews since 1994 [7-10].

One of the essential features of the major classes of biomolecules, such as lipids, proteins, nucleic acids, proteoglycans and polysaccharides, is their capacity to self-assemble, thus spontaneously acquiring short- and long-range organization in a vectorial and collective manner.

Practically all we know on the structure and dynamics of cell membranes derives from a rich background of research on few biophysical properties of membrane molecules. The whole membrane becomes involved because it is thermodynamically unavoidable that molecular properties become amplified, balanced, translated, and modulated by and to the supramolecular level of the membrane structure. Variations of local molecular interactions will determine lateral miscibility, phase state, and surface topography; besides, molecular geometry, electrostatics and viscoelastic deformations control surface curvature and topology of the lateral and transverse planes of the membrane. This configures spontaneously organized bio-electro-mechano-chemical molecular nano-micro-processors inherently endowed with highly specific and spatially oriented molecular recognition and reactivity, capable of storing and transducing molecular information among all those levels. Through these properties, events at the atomic (chemical groups) are amplified and modulated up and down amongst the molecular-supramolecular-topographic-topologic levels acting as dynamically-regulated metabolic and structural manifolds.

One of the major parameters that influences, and in turn responds to, variations of molecular packing and surface structuring is the two-dimensional (lateral) surface pressure at the interface. The average surface pressure results from a balance of repulsive electrostatic or hydration forces along the hydrophilic surface, and attractive interactions (mostly dispersion London van der Waals type) or steric/conformational factors in the hydrophobic region of the membrane. The amplitude and frequency of lateral pressure fluctuations depend on the molecular thermal energy, the in-plane elasticity and the surface viscosity and are usually coupled to oscillations of membrane curvature (Fig. 1). There is thermodynamic correspondence between bilayer and monolayer interfacial properties over all the range of possible surface pressures, and average values of 30-35 mN/m have been correlated to those in natural membranes and lipid bilayers [11, 12]. However, this parameter exhibits large fluctuations that can span more than 15 mN/m [13] occurring over time intervals of micro- to milliseconds.

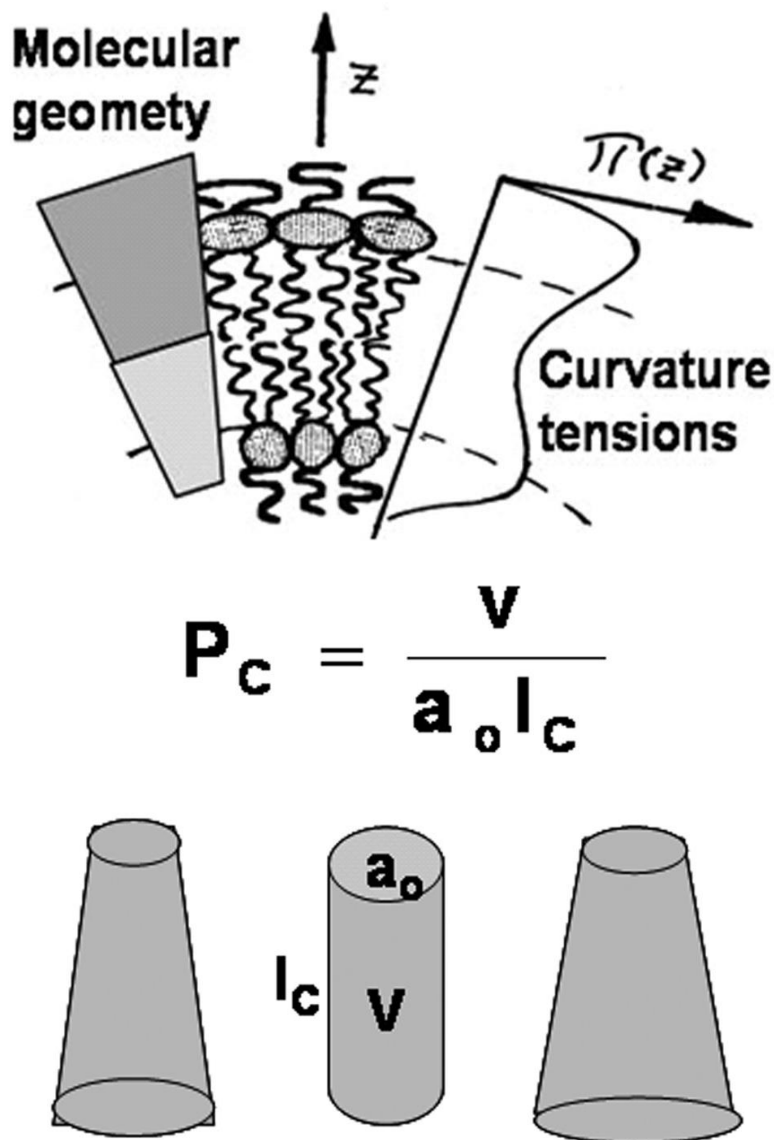


Fig. 1. Upper panel : cartoon showing the curvature tension effects induced by dissimilar molecular geometries of amphipathic molecules. Lower panel: the molecular geometry of amphipaths can be specified by controlled variations of the relative magnitudes of cross-sectional molecular area (a_0), and the length (l_c) and volume (v) of the hydrocarbon moiety.

The fluctuations of lateral pressure are inherently included in the average phase state of the interface, while the in-plane elasticity and viscosity can absorb, dampen or amplify the local variations. If the compressibility of the surface was approximately homogeneous along the lateral plane, the stress generated may propagate radially as uniform dampened oscillations. However, if less deformable barriers (such as segregated phase-condensed domains) were encountered, the lateral tensions may be relaxed to isothermal phase transition, coupled or not to variations of local interfacial curvature. The kinetics for formation/relaxation of relatively small phasesegregated domains is within the time range of surface pressure fluctuations [14] and this can be orders of magnitude faster than the catalytic rate of membrane-associated enzymes [15].

Factors that affect intermolecular packing can be simultaneously transduced to curvature alterations of the interface and vice-versa. The polar head group size, hydration and sectional area exposed to the aqueous phase, in relation to the volume and length of the

hydrocarbon moiety, can determine molecular shapes different to a cylinder and more similar to a cone [16]. Thus, domains enriched in complex GSLs bearing a bulky and negatively charged oligosaccharide tend to increase positive curvature (bending away from the aqueous interface). These effects occur spontaneously whenever lateral pressure fluctuations may drive the molecular packing areas to exceed the critical limit that is compatible with the interfacial curvature..

Another manner of transmitting the molecular information to higher structural levels is by whole topological rearrangement involving non-bilayer phases. In systems constituted by more than one type of molecules, there may be compensations enhancing or alleviating stress that are reflected in the overall topology (Fig. 2). Small amounts of HI(micellar)-phase-forming lipids in binary or ternary mixtures with other lipids that spontaneously tend to form nonbilayer HII (inverted micelle or bicontinuous cubic)-phases cause facilitation, impairment, or elimination of the HII-phase structure [17-19]. A sphingolipid such as Cer, some fatty acids and lyso-derivatives or glycerides have a small polar head group in relation to the hydrocarbon chain volume. Such feature favors self-organization into structures with negative interfacial curvature such as HII-type of phases which facilitate lipid flip-flop across the bilayer. Besides, HII-phase like regions act as key structural intermediates for inducing reduction of membrane symmetry [20,21] leading to cell and lipid bilayer membrane fusion or fission (Fig. 2). The latter process is an important element for controlling release of bioactive compounds from self-assembled liposomes [22]. Several sphingolipids can induce hemi-fusion, whole bilayer vesicle fusion, fusion-mediated exocytotic neurotransmitter release, and whole cell fusion depending on the type of polar head group and on their relative proportions [20,23,24], as well as the susceptibility to respond to specific membrane or water-soluble fusogenic agents [25]. Other studies showed the importance of mutual thermodynamic-geometric compensations and lateral interactions among sphingolipids with different local geometries for controlling the curvature of self-assembled structures, depending on their relative proportions [26]. In addition, the amount of membrane fusion (and thus the release of nanovesicle content) can be controlled by a subtle variation of the relative proportions among a few fusogenic compounds, even if each of them individually facilitate HII-phase formation; this is due to thermodynamic-geometric compensations that can relieve or abolish membrane stress (Fig. 2) [23, 27].

In this work I will describe some representative results from over 40 years of research in our laboratory on local molecular properties and interactions determining supramolecular self-assembly, surface topography and structural topology that can mediate entrapping/release of bioactive compounds, membrane biocatalysis, and proliferation and differentiation of nerve cells grown on surfaces with a defined molecular organization.



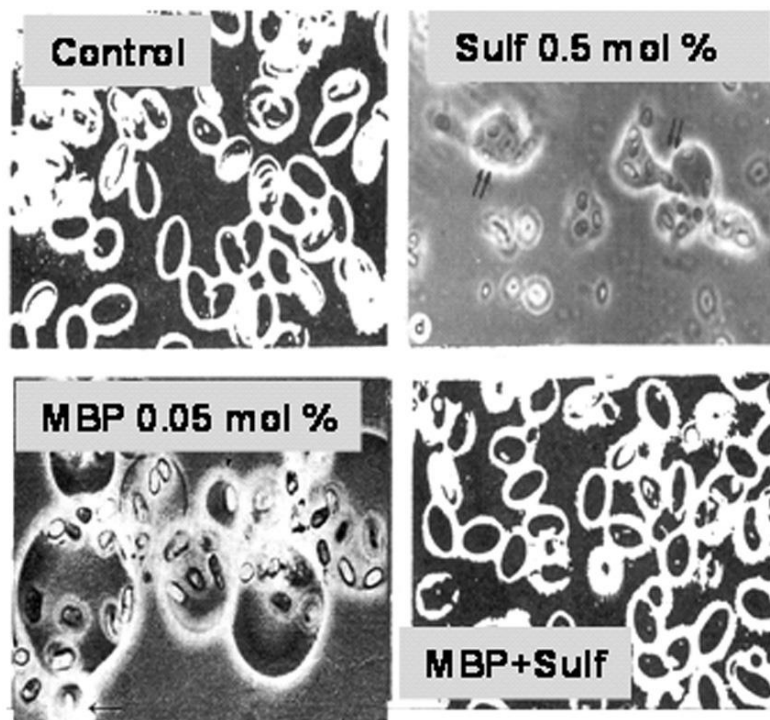


Fig. 2. Upper panel: cartoon showing coexistence of self-organized molecules and changes of supramolecular topology by compensated-uncompensated variations of molecular geometry; the center structure constitutes a base-morphology of a HII-phase within a lamellar phase. Lower panel: formation of HII-phase is a pre-requisite for triggering membrane (and cell) fusion/fission events. The photographs show control uninucleated chicken erythrocytes (upper left image), fused chicken erythrocytes chemically induced to form by incorporating the stated amount of sulfatide (upper right image) or myelin basic protein (lower left image) in the cell membrane; simultaneous incorporation of both fusogenic compounds results in lack of fusion (lower right image). See text and Maggio 1994)

Materials and Methods

A proper knowledge and control of the molecular parameters is necessary to understand the multiplicity of synergic factors underlying the structural dynamics of biomembranes. The supramolecular/structural dimension spans scales from tens of nanometers to micrometers but it is at the “mesoscopic” level where the local molecular properties become transduced (amplified, dampened or even abolished). The micrometer range, and above, includes structures and shape transitions that can be visualized directly by conventional microscopy. The range of tens to hundreds of nanometers (the upper mesoscopic range) requires techniques with higher spatial and temporal resolution that exceeds the capacity of conventional microscopy because the structural dynamics begins to emerge and influences the behavior. On the other hand, at the lower mesoscopic range (nanometers to tens of nanometers) the highly dynamic molecular properties require more specialized techniques and modeling of the phenomena.

For the study and control at the different levels we employ some, or a combination, of the following techniques. For the lower mesoscopic range we can use high-sensitivity differential scanning (DSC) or isothermal titration (ITC) calorimetry, statistical thermodynamics of bi- and tri-dimensional phase transitions, measurement of average molecular parameters in monomolecular interfaces such as molecular surface density, surface free energy, bi-dimensional viscoelasticity, dipole potentials, real-time interfacial enzyme kinetics, surface application of local and external electrostatic fields, electron- and atomic force microscopy, steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy, Fourier-transform

(FT-IR) and attenuated reflection (ATR) infrared spectroscopy, polarization-modulated absorbance/reflection infrared spectroscopy (PM-IRRAS), dynamic correlation light-scattering (DLS), nuclear magnetic (NMR) and electron paramagnetic (EPR) resonance spectroscopy, small (SAX) and wide (WAX) angle X-ray diffraction. For inspecting phenomena occurring on the upper mesoscopic range we have developed different techniques for reconstitution, under controlled molecular organization, of selforganized biomimetic lipid-protein systems with vectorial organization such as direct real-time visualization of the shape and dynamics of phase segregated domains of different composition along the lateral and transverse planes of biointerfaces. Their behavior can be inspected with epifluorescence microscopy, low- and high-resolution Brewster angle microscopy (BAM), imaging ellipsometry and surface absorption/reflection spectroscopy using lipid-protein mono- and multi-molecular layers of defined single, binary, ternary, and more complex composition, ultra-thin-film transfer onto defined liquid and solid supports, immunolabeling, cyclic voltamperometry, perturbation with externally-applied electrostatic fields of controlled intensity, measurement of probe fluorescence to ascertain structural rearrangements with or without changes of topology, chemically-induced membrane fusion, fission, entrapment/release and targeting of bioactive compounds with lipidprotein reconstituted liposomes of defined composition and phase state [7-10, 28].

By proper combination of some or several of the techniques mentioned above applied to planar or curved interfaces one can know and control the mean molecular packing, the electrostatic dipole potential, surface compressibility and viscoelasticity, relative molecular orientation of reactive moieties, lateral and transverse surface topography of segregated domains and control of surface biocatalysis and structural topology.

Results and discussion

In the following section I will provide summarized highlights on how the chemically and physically-controlled organization of individual biomolecules and of their relative proportions allows to precisely specify their interactions, their miscibility properties and, hence, the surface topography and structural topology. The description will follow selected examples throughout more than four decades of work from our group on biomimetic self-assembled systems constituted by sphingolipids, synthetic amphiphiles, membraneactive proteins and phosphohydrolytic enzymes.

Control of lateral membrane organization

Through varied metabolically-driven, and relatively simple selective chemical changes that markedly alters the hydrophilic-hydrophobic balance and molecular shape, sphingolipids confer unique properties for information exchange in membrane dynamics. This represents an important key point at the mesoscopic level linking metabolism and self structuring, aided by the amplification capacity and transduction of surface tension represented by the reduction of dimensionality at the interface. In essence, such crosstalk begins at the very level of enzyme-driven surface catalysis whereby molecular structures are modified.

Fig. 3 summarizes the chemical structure of ceramide, sphingomyelin and more complex glycosphingolipids. The length of the Nlinked fatty acyl chain in sphingolipids has a profound influence on its surface behavior [29]. The hydrocarbon moiety constituted by ceramide, an N-acylated sphingoid base, is a pivotal compound in sphingolipid metabolism and forms the biochemical basic structure of all sphingolipids. In spite that short-chain ceramides are profusedly used to track or study the effects of “ceramide” in cell biology, a field that continues to attract scientist in the lipid signaling field, it is usually disregarded that ceramides

with different fatty acyl chains have dramatically different molecular properties. Surface pressure-molecular area isotherms of C14:0 and C16:0 ceramides indicated the formation of condensed films over all molecular areas. On the other hand, isotherms of C10:0 and C12:0 ceramides showed liquid expanded phases at large molecular areas and in-plane phase transitions to a condensed state at lower molecular areas. In the transition region, formation of flowerlike condensed phase domains occur. The resultant perpendicular dipole moment of the monolayers calculated from the surface potential measurements and the film thickness, as determined by BAM, were shown to increase with the N-acyl chain length (Fig. 4). The overall results support the conclusion that the asymmetric portion of the sphingosine acyl chain can bend over the N-acyl chain in short chain asymmetric ceramides [30].

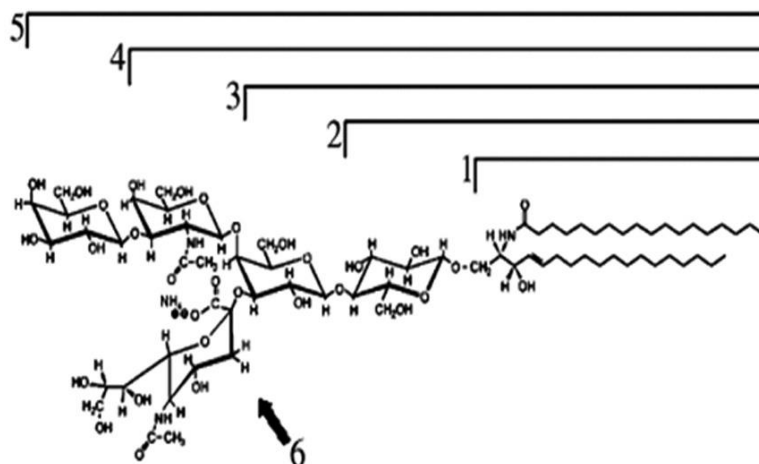


Fig. 3. Illustration of chemical structure of ganglioside GM1 [Galb1-4GalNAcb1-4Gal(3-2aNeuAc) b1-4Glc b1-1' Cer] and summary of neutral sphingolipids lacking the sialic acid residue NeuAc (6): Ceramide [N-acyl-sphingoid] (1), a monohexosylceramide [Glc b1-1' Cer] (2), a dihexosyl-ceramide [Galb1-4Glc b1-1' Cer] (3), a trihexosyl-ceramide [GalNAcb1-4Galb1-4Glc b1-1' Cer] (4), a tetrahexosylceramide [Galb1-4GalNAcb1-4Galb1-4Glc b1-1' Cer] (5). Ganglioside GM3 corresponds to the structure of ganglioside GM1 but lacking the terminal disaccharide [Galb1-4GalNAc]; other complex gangliosides are constituted by addition of further moieties of sialic acid to the terminal galactose or to the sialic acid residues. For a structural description of a complete series of glycosphingolipids according to IUPAB rules see ref 6.

In the ceramide moiety, the presence of hydroxylated or non-hydroxylated fatty acyl chains induces variations of molecular packing areas, surface compressibility and phase state. However, a single carbohydrate residue in cerebrosides partially counteracts the surface effect induced by acyl-chain hydroxylation in the ceramide. This means that two defined changes of chemical structure become compensated in the supramolecular organization. Several other examples of these combined influences were described that can modulate the structural surface and bulk properties (see further refs. in [7-10]).

On biochemical terms, biosynthesizing and degrading pathways of GSLs include specific glycosylating enzymes and glycosidases involving substrate-product transformations between GSLs leading to different oligosaccharide chain complexity. A variety of polar head groups, from a single hydroxyl group in ceramides to several neutral carbohydrates and sialic acid, confer particular charge, hydrogen bonding and hydration properties. The carbohydrates, linked by a- or b-glycosidic bonds form a neutral or negatively charged oligosaccharide chain protruding from the membrane perpendicular to the interface and into the aqueous medium contain a plethora of hydroxyl groups mediating stereospecific recognition to ions, lectins, toxins, enzymes, antibodies and other macromolecules [7-9]. Relatively small modifications of the sphingolipid chemical structure induce marked changes of molecular packing, phase state, surface electrostatics and membrane topology [9,30]. Since more than one surface parameter is simultaneously affected by the presence or absence of defined moieties the combined outcome is complex and difficult to predict.

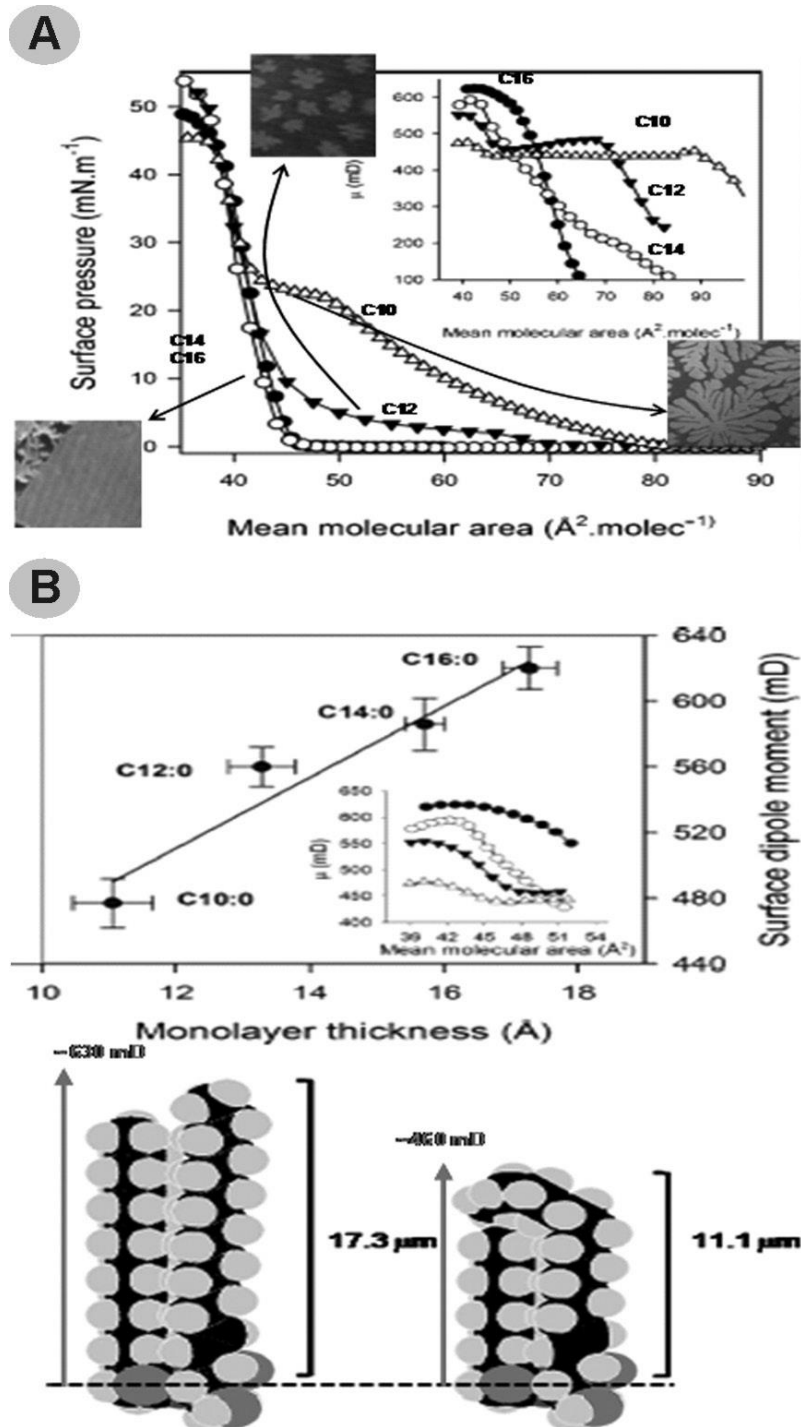


Fig. 4. A) Surface pressure-mean molecular area isotherms and dipole potential (inset) of Langmuir monolayer of ceramides. (●) C16:0 Cer, (○) C14:0 Cer, (▼) C12:0 Cer, and (▲) C10:0 Cer. Measurements were performed at 21°C. The photographs represent the typical liquid-condensed segregated domains in the region indicated by the arrows for each type of ceramide. B) *upper part*: Correlation between film thickness and maximum dipole moment of the condensed phase of ceramides; Inset: resultant perpendicular dipole of the condensed phase of C10:0 Cer (▲), C12:0 Cer (▼), C14:0 Cer (○), and C16:0 Cer (●). *Lower part*: molecular models generated with Alchemy III software (Tripos Ass.) of C16:0 Cer (A) and the proposed arrangement of C10:0 Cer (B). The scales indicate monolayer thickness measured by BAM, and the dashed line shows the probable location of the interface

A spontaneous chemical alteration in the oligosaccharide chain of possible physiological significance is ganglioside lactonization in which both the sialic acid charge and the oligosaccharide conformation are simultaneously and reversibly modified depending on the pH within the interfacial “physiological” range (for a bulk pH of 7 the interfacial pH can be more than 3 units below, depending on the surface charge density). This causes dramatic polar head group-dependent modifications of the sphingolipid molecular packing and dipole potential, further transduced to different interactions in mixed interfaces with phospholipids [32] without requiring slow biochemical alterations of the membrane composition. In the closely packed state there is a preferred orientation of the carbohydrate residues in the polar head groups, mostly perpendicular to the interface, which was confirmed with several methodologies (see further refs. in [7-10]). The orientation of the GSLs polar head group relative to the bilayer surface is not significantly influenced by the acyl chain length but it is sensitive to the lipid cross-sectional area and to the distance of the carbohydrates from the surface which may influence the conformation and orientation of the polar head group [6, 7], an important factor in ligand recognition.

Another major factor influencing membrane organization and dipole potential density is the structure and magnitude of the hydration shell associated to the polar head group. In addition, this is dependent on the long-range water structure in the bulk phase. Thus, hydrophilic solutes that modify entropy through changes of the water structural order greatly affect the surface organization. Interaction of acidic GSLs with proteins have also pointed out hydration-dehydration processes as having important influence on the intermolecular organization [7]. Studies with solvatochromic probes showed that the dye microenvironment at the interface becomes more polar (and more hydrated) in bilayers containing GSLs. When the two-dimensional order of the more complex GSLs is increased by compression, instead of water replacement, release of water molecules into the bulk phase occurs by coalescence of the GSLs hydration shell [7, 9].

Molecular self-miscibility and inherent phase state

It is increasingly more difficult to closely pack GSLs as they contain more complex oligosaccharide chains due to steric, dipole moment and electrostatic charge repulsion, as well as by hydration-dehydration effects mediated by the complexity of the polar head group, balanced by cohesive interactions among the hydrocarbon chains [7]. As a consequence, in a surface region where two different GSLs may coexist, the likelihood for lateral packing defects in the surface lattice increases with the polar head group complexity. When the oligosaccharide chain of the two GSLs is either relatively large or small, compared to the other, surface packing distortions and “molecular cavity” effects can occur whereby some molecules become “hidden” in terms of molecular area contribution, while affecting independently the surface electrostatics and lattice topography [9]. These effects are right in the range of translation of molecular-to-supramolecular phenomena regulating the surface miscibility among components.

It should be pointed out that the concept of “miscibility” can be quite ambiguous and misleading if not clearly focused on the particular scale range of the system to which it is applied [7]. For example, at the molecular level on the nm scale range intermolecular immiscibility in binary monolayers (with or without macroscopic phase domain separation on the mm scale range) can be inferred by additive variation of mean molecular area and dipole potential density as a function of the film composition, together with composition-invariant collapse pressures remaining at the points of the lower- and higher-collapsing components [9]. In binary or ternary systems lateral immiscibility can be observed on the mm scale range by the presence of segregated phase or compositional domains [10]. However, when the system is more

complex regarding composition or surface topography the emergence of lateral thermodynamic tensions and interfacial energy terms eliminate cooperativity at the local (nm) level; this has the consequence of the film exhibiting additive behavior and smooth compression isotherms similar to that corresponding to a homogeneously mixed surface while it actually shows a richly featured surface topography with coexistence of immiscible domains of different composition and phase state [10]. Nevertheless, the existence of microheterogeneity on the nm scale range in the surface topography implies local interactions leading to favorable or unfavorable intermolecular mixing of the different components along the lateral plane on the nm scale range.

Similar to phospholipids, GSLs can exhibit all types of isothermal, surface pressure-induced two-dimensional phase states depending on temperature and the type of oligosaccharide chains [6, 9]. The more simple GSLs have mean molecular areas and polar head group sizes similar to those of phosphatidylcholines [6]. However, the values of the bilayer bulk transition temperatures (T_m) are 20-40°C higher compared to phospholipids with similar hydrocarbon chain length and unsaturation and this also occurs for sphingomyelin (see further refs. in [9]). Similar to the monolayer behavior, chemical or conformational differences in the oligosaccharide chain of sphingolipids introduce marked variations of the bulk phase transitions [7, 9]. A network of inter- and intra-molecular H-bonds involving the carbohydrates, the ceramide hydroxyl as well as the amide groups, together with the polar head group-bound water influences the interfacial properties and phase behavior.

The length of the N-linked fatty acyl chain has a profound effect on the phase state and domain morphology of ceramides [30]. As the number of carbohydrates (and also the possibilities for hydrogen bonding) increase in the oligosaccharide chain a decrease of T_m and transition enthalpy are observed, indicating diminished intermolecular cohesion. When the GSLs polar head groups are properly hydrated, extensive H-bonding to water increases the size of the lipid hydration shell and interferes with carbohydrate-carbohydrate interactions. This impediment can be further emphasized since the relative orientation of donor and acceptor groups at the surface, as well as the comparative sizes of the hydrocarbon portion in relation to interfacial curvature, are critical [6, 7]. The temperature required for reaching a fully liquid-expanded state in monolayers of GSLs decreases as the oligosaccharide chain becomes more complex and hydrated, similar to what is found for the gel-to-liquid crystalline bulk transition in aqueous dispersion [9].

Information transduction projecting molecular structure and lipid miscibility into segregation of membrane domains.

In most polymorphic liquid-crystalline systems of complex composition such as those constituted by biomembranes, the different unbalanced tensions result in lateral or transverse segregation of components. Biomembrane surfaces are loosely ordered microheterogeneous structures. These are in a metastable far-from-equilibrium, state in which thermodynamic, geometrical and viscoelastic tensions determine the spontaneous emergence, shape and composition of segregated domains as transient patches of different composition and/or phase state.

The idea of compositional or phase domain segregation, well known to membrane biophysicist for over 40 years, simply reflects the basic physico-chemical phenomena of eliminating or reducing local tensions derived from thermodynamic incompatibility among different molecules by establishing lateral or transverse immiscibility, a symmetry-breaking event with long-range supramolecular consequences [14]. Another important finding in simple

binary systems was the description of the in-plane coexistence of two phases in the liquid state but with different organization, the liquid-disordered and liquid-ordered phases, with the important influence of cholesterol in the latter. Liquid-liquid phase coexistence in whole natural membrane surfaces with a complex composition was later demonstrated [9, 10].

Close molecular packing among relatively complex sphingolipids is thermodynamically unfavorable at the local level and they become expanded in proportion to the complexity of the oligosaccharide chain [6-9]. The type and relative complexity of the polar head group of a natural sphingolipid species in a binary mixture are of paramount importance for establishing the molecular miscibility properties, the type, and the particular details of the interactions. Interactions among neutral GSLs, and of the latter with ceramide, occur with thermodynamically unfavorable expansions of the mean molecular area and increases (hyperpolarization) of the resultant molecular dipole perpendicular to the interface.

In binary mixtures of ceramide with neutral GSLs the changes are more marked when the oligosaccharide chain is more complex; the intermolecular incompatibility is further emphasized when the binary mixture is constituted by two neutral GSLs with similar polar head group sizes containing an increasing number of carbohydrate residues. On the other hand, interactions of ceramide with gangliosides are characterized by thermodynamically favorable condensation of the mean molecular area (reflecting increased intermolecular cohesion) and favorable matching of the resultant molecular dipoles leading to surface depolarization, in proportion to the complexity of the ganglioside polar head group. All mixtures between different gangliosides reveal immiscible behavior on the molecular (nm) scale range. Based on local average molecular interactions it was concluded that it is thermodynamically unfavorable for GSLs with polar head groups of similar size to undergo mixing between them [34].

Differences in length (chain asymmetry) of the sphingosine base and the N-linked fatty acyl chain in ceramides is of paramount importance for determining their miscibility, phase segregation and domain thickness among different ceramides (Fig. 5). This is also reflected on the surface (dipole) potential of the interface as a whole. The capability of even a single type of ceramide to induce formation of solid-like segregated domains, with effects on the more liquid-like regions of membranes, should be considered only by strictly defining the type of Nlinked acyl chain composition of the ceramides involved and how the components mix among themselves. Actually, one of the most commonly found ceramides in biological systems, C16:0 Cer is not completely solid, contrary to what is usually conceived, but displays a rich phase coexistence even at physiological temperatures; with shorter chain expanded lipids it can also form expanded mixed phases depending on the surface pressure [35]. Thus, transient mixing-demixing processes among different ceramide species can occur in biomembranes, both inside ceramide-enriched rigid domains or platforms as well as in the expanded phase which can regulate lateral partitioning of lipids and proteins.

On the molecular (nm scale) range all GSLs and ceramide were found to spontaneously mix non-ideally in monomolecular films with different phospholipids [6, 7]. In bulk dispersions, the temperature-composition phase diagram of binary systems of DPPC and neutral GSLs with different oligosaccharide chains show marked gel-phase and some liquid-phase immiscibility in which isothermal melting of the pure phospholipid is observed over a rather wide range of composition; however, no isothermal melting corresponding to laterally segregated pure GSLs is found over the whole phase diagram and not even on the GSL-rich side of the composition range. This behavior was pointed out many years ago (see refs. in [6]) as clearly indicating that GSLs do not tend to form a separate phase by themselves but actually become segregated in GSLs-enriched, but mixed, clusters with phospholipids, driven by the spontaneous phase separation of isothermal melting pure phospholipid domains that exclude GSLs [9]. In fact,

interactions among neutral GSLs are too short-range (mostly different types of H-bonding) to constitute a driving force for GSLs clustering and the negative charge on gangliosides precludes their close association. Intermolecular H-bonding, clearly demonstrated only for the more condensed GSLs (cerebrosides) do occur, and may help stabilize specific GSLs within a localized membrane region but only after or during domain formation driven by longer range thermodynamic potentials [8, 9].

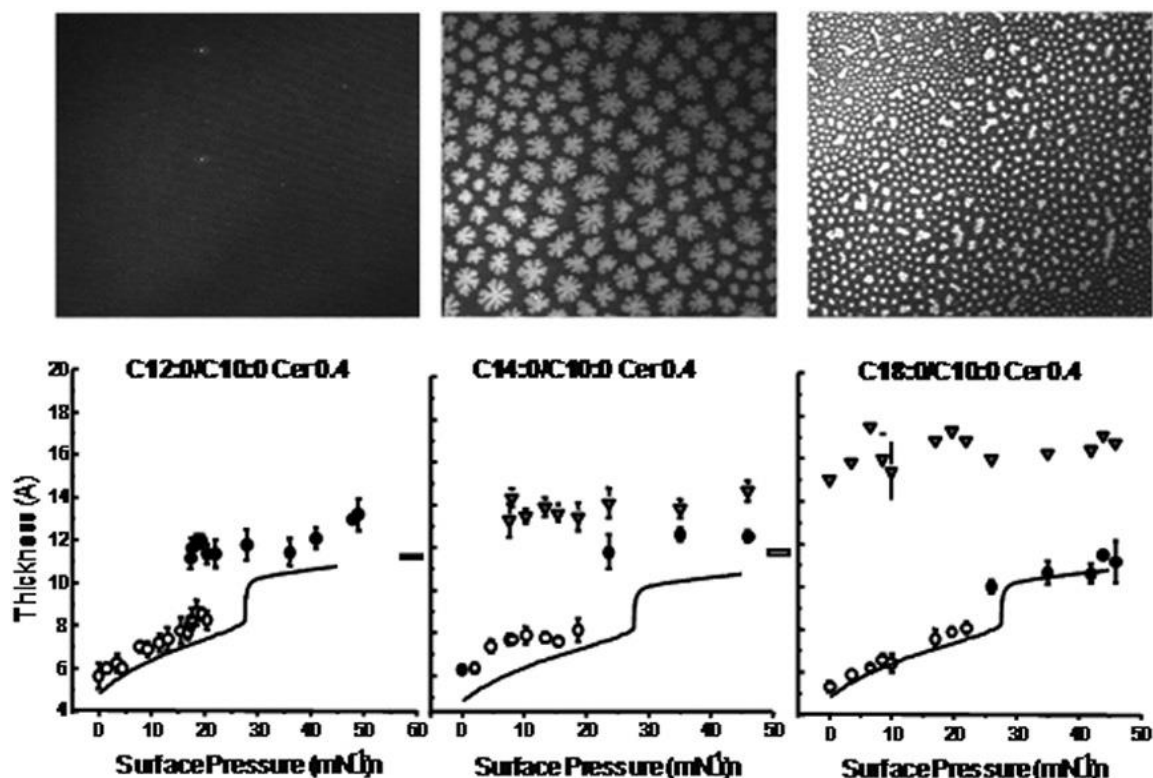


Fig. 5. Representative behavior of miscibility among asymmetric ceramides. The upper panels show the surface topography (BAM) of mixed films of the ceramides in the mole fractions indicated (0.4 for the ceramide with the longer N-acyl chain) ; the lower panels show the variations with the surface pressure of the optical thickness of the liquid expanded (O) and condensed (●) phases, together with the corresponding thickness variation for pure films of C10:0Cer (continuous line) as it undergoes the transition from the liquid-expanded to condensed state. Full (C12:0/C10:0 Cer) , partial miscibility (C14:0/C10:0 Cer) or immiscibility (C18:0/C10:0 Cer) of the C10:0 Cer, depending on the N-acyl chain length of the other ceramide can be clearly ascertained.

Membrane proteins can stabilize and retain defined gangliosides (such as GM1) and anionic (i.e. sulfatides) or neutral (i.e. cerebrosides) GSLs in compositionally-segregated surface domains, as recently found in monolayers formed with all the lipid and protein components of whole myelin membrane (Rosetti et al., 2008). Unlike epifluorescence that distinguishes the differential partitioning of fluorescent probes, Brewster Angle Microscopy derives contrast from differences in the optical properties of thin films [36] and does not require a reporter probe to ascertain phase coexistence. Through a quantitative measurement of the light reflected at the interface, BAM also allows to calculate the relative change in optical thickness of defined surface regions. The pattern observed by BAM indicates that segregated domains have a different optical thickness and showed a transition from round-border domains to fractal domains occurring during compression [36].

Another type of glycolipid results from the modification of Cyclodextrins (CDs) with acyl chains. These are macrocyclic oligosaccharides capable of forming reversible non covalent complexes with a wide variety of guests, which allows them to function as all-purpose molecular containers [37]. The host-guest complex formation provides to the guest a different microenvironment that changes the physico-chemical properties of the included molecule such as its chemical reactivity, stability, solubility and spectroscopic properties (see refs. in [37]). Because of that, important applications were found for their native form as well as for some derivatives.

Modified CDs were successfully applied in constructing molecular carriers and platforms with important perspectives for nano-applications (see refs. in [37]). For a successful design and application of CDs self-assemblies, a fundamental understanding of their self-structuring is crucial in order to provide a solid basis for their rational use in nano-construction. Different CDs derivatives have been prepared by substituting their primary or secondary hydroxyl groups thus obtaining highly amphiphilic compounds. The full substitution of cyclodextrins leads to rigid cylindrical structures that are very anisotropic regarding the vectorial separation of the hydrophobic and hydrophilic moieties. This confers to these molecules a high stability when organized in monolayers at the air-aqueous interface. However, full substitution also confers scarce conformational flexibility to the CD ring and therefore little possibilities for adopting different intermolecular arrangements in the monomolecular film [37].

The presence of a single hydrocarbon chain linked to one glucopyranose unit in the cyclodextrin ring brings about more possibilities for different organizations depending on the lateral surface pressure. The films formed by the amphiphilic cyclodextrin C16- β CD (Fig. 6) show distinctive structural feature such as variations of the surface packing, dipole moment, surface topography and packing-dependent reorientation of the β CD ring. Also, it was found that the organization adopted by the film showed surface pressure-dependent packing hysteresis with the consequent potential for structural information storage [37]. The specific orientation acquired by the oligosaccharide ring of C16- β CD was more precisely inspected by using the variation of the PM-IRRAS band intensity ratios corresponding to specific vibrations of the cyclodextrin moiety [38]. The selection rules of PM-IRRAS spectroscopy at the air-water interface allow determining the orientation of the transition moments of vibrational modes relative to the interface. The up (down) sense of a band relative to the baseline and its intensity are dependent on the orientation of the corresponding transition. If the transition moment is parallel to the interface the absorption results in a strong positive band, whereas the band is negative if the transition moment is perpendicular to the surface. Between these two extreme cases an intermediate orientation of the transition moment will led to compensated positive and negative contributions thus affecting specific band relationships. Detailed structural data referred to the reorientation and intermolecular interaction of amphiphilic cyclodextrin in self-organized monolayers at the air-water interface can be obtained by PM-IRRAS analysis. Furthermore, with this technique it is possible to disclose the presence of intermolecular hydrogen bonding network among β CDs rings [38].

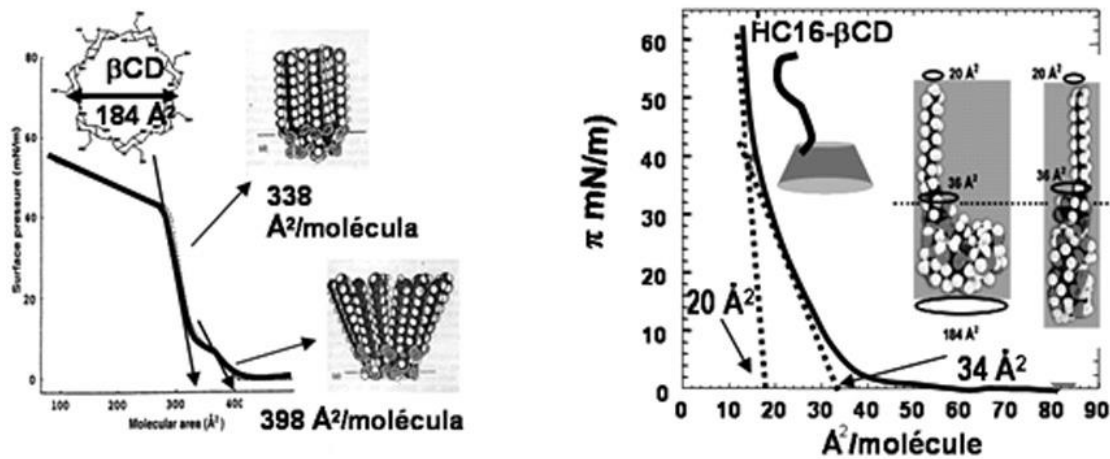


Fig. 6. Surface pressure-mean molecular area compression isotherms of acylated- β -cyclodextrins.

Left panel: per-acylated cyclodextrins, the scheme and cartoons indicate the cavity size and the limiting cross-sectional mean molecular areas in the liquid-expanded and condensed states (see arrows). Right panel: mono-acylated β -cyclodextrin indicating the limiting cross-sectional mean molecular areas (dashed lines with arrows) of the liquid expanded and condensed states; the upper cartoons shows the β -cyclodextrin cavity oriented parallel to the interface; the molecular models represent the mono-acylated β -cyclodextrin with the cavity oriented parallel (left model) and perpendicular (right model) to the interface, depending on the lateral surface pressure; the left model can not be justified by the limiting cross-sectional mean molecular areas experimentally determined at the interface while the right model is compatible with the compression isotherm.

The effects described in the previous section clearly represent an extraordinary capacity for lipid-protein information transduction that is conveyed laterally on the surface but also across the membrane plane. The different length and/or average orientation of the oligosaccharide chains present in GSLs existing in various phase states clearly suggest a relationship between the type of polar head group and the lateral topography and interfacial thickness.

Sphingolipids follow different regimes of variation of reflectance versus surface pressure according to their phase state. Cer and GalCer, with polar head groups containing only a hydroxyl group or a single galactose residue, undergo small changes of reflectance indicating that, on average, the film thickness remains rather constant during compression [36]. These results are in agreement with previous ones showing that these lipids form very condensed films, with small changes of intermolecular packing and polar head group orientation under compression [9]. The topographic appearance by BAM of films of GalCer and Cer at low surface pressure is dominated by the presence of highly mobile, rigid cluster domains, with irregular boundaries, coexisting with gas phase. As the film is compressed, the clusters fill out the optical field and the surface acquires a more homogeneous appearance. Asialo-GM1 (Gg4Cer) and tge mono-sialoganglioside GM1 have large polar head groups constituted by oligosaccharide chains of similar lengths, with four neutral carbohydrate units in Asialo-GM1 and one negatively charged sialosyl residue in the ganglioside. These results in a liquid-expanded interface and BAM images reveal a rather homogeneous surface with the reflectance showing notorious changes during compression [36]. This agrees with previously published measurements of surface (dipole) potential that indicated reorientation of the oligosaccharide chain of both lipids depending on the surface pressure [6-10].

The perpendicular dipole moment of Cer increases as the molecules become more closely packed due to the surface pressure-induced stretching of the hydrocarbon chains as they become condensed. It is well known that the positive end of the dipole moment of aliphatic chains points up to the air side of the monolayer; for a saturated chain of 16-18 carbons the magnitude of the dipole in the condensed state amounts to a maximum of about 350 mD [6, 7, 36]. The maximum

achieved by Cer reaches 562 mD due to the influences of some unsaturation and the hydrated hydroxyl group in the polar head. The thickness of interfaces formed by ceramides with increasing hydrocarbon chain asymmetry is linearly related to the dipole potential and indicated the adoption of a particular structural kink of the N-linked fatty acyl chain when the asymmetry is high [30]. The carbohydrate residues of GSLs contribute with a resultant dipole moment generally oriented opposite to that of the hydrocarbon portion and increases with the complexity of the oligosaccharide chain [6] which brings about a decrease of the molecular dipole moment. In addition, the variations with packing of the resultant dipole moment of the GSLs indicate oligosaccharide chain reorientation into the aqueous subphase more perpendicular to the interface. In good agreement with these results, the surface reflectance increases gradually with film compressions suggesting progressive thickening of the interface [36].

The polar head group size, protrusion and optimal area exposed to the aqueous phase in relation to the volume and length of the hydrocarbon moiety determines a molecular shape further away from a cylinder and more similar to a cone as the GSLs are more complex [16]. Theoretical and experimental studies have shown that neutral GSLs are compatible with a bilayer structure of increasing curvature in the order $\text{GlcCer} \approx \text{Gl-Cer} > \text{LacC} > \text{Gg3Cer} > \text{Gg4C}$. For GSLs with relatively short oligosaccharide chain the packing constraints allow their presence in relatively stable bilayer vesicles, with a low free energy per molecule and the competing factor limiting their size being the entropy of the ensemble [16]. This imposes an upper limit for the number of lipids forming the structure that must be compatible with the entropy of the aqueous phase that continuously favors maximal lipid packing in order to minimize the lipid/hydrocarbon interface.

Positive interfacial curvature is favored due to the increase of area per polar head group exposed to water in relation to the hydrocarbon chain volume; on the other hand, a similar effect would occur at constant lateral surface pressure for the more complex GSLs because of the increased molecular area required by the hydrated oligosaccharide chain [16]. Thus, factors that affect intermolecular packing are simultaneously transduced to curvature alterations of the interface and vice-versa, with the surface free energy of the molecule varying in correspondence; within certain limits this may not conflict with entropy but as the molecular geometry supports increasing stress the structural stability will be affected with the consequence of amplifying the lateral perturbations influencing surface topography changes and/or topological rearrangement. Domains enriched in complex GSLs should spontaneously tend to increase curvature away from the aqueous interface. These effects will occur spontaneously whenever lateral pressure luctuations drive the molecular packing areas to exceed the critical limits compatible with the interfacial curvature.

Two major consequences may occur depending on how the stress is transduced by relaxation. If the fluctuation is relatively small it may be absorbed by the membrane elasticity; the periodical temporal and spatial tangential stress wave and variation of compressibility may dissipate through other factors that control surface topography such as changes of the phase state and intermolecular interactions in both the polar head group and hydrocarbon regions [7-9,13]. If the magnitude of the fluctuations is such that the stress cannot be relieved, the membrane curvature will have to concede changes inevitably introducing tension energy costs; this may be balanced or contained up to when the membrane elasticity becomes no longer compatible with the surface stress at which point the aggregate undergoes abrupt reorganization in a different structural topology [16]. There are many experimental observations confirming early findings [6, 9,16] regarding the combined and amplified influences of the local conformation, overall hydration, charge, size and orientation of the

oligosaccharide chain in determining the thermodynamic stability, shape and lateral topography of GSLs in self-assembled interfaces.

Thermodynamic-geometric compensations and topology

In systems constituted by more than one type of molecules, there may be further compensations that enhance or alleviate stress, reflected in the overall topology, besides the intramolecular balance of factors transduced to lateral and transverse tensions. It was shown that small amounts of HI- phase-forming lipids such as specific gangliosides in binary or ternary mixtures with other lipids that spontaneously tend to form non-bilayer HII-phase cause facilitation, impairment or elimination of the HII-phase structure [17], depending on their relative proportions, a finding also confirmed using other HII-phase-forming lipid mixtures [18].

In GSLs the sphingosine base of 18 carbons penetrates into the bilayer to a depth of only about 13-14 carbons while the amide-linked fatty acyl chain is even longer than the hydrocarbon portion of most phospholipids and can extend to a length of 20-24 carbons. It was thoroughly demonstrated that chain disparity leads to chain interdigitation with the important implication for transversal information transmission by hemibilayer coupling [14]. The long-chain fatty acyl residue of some GSLs extends across the lipid bilayer mid plane and penetrates substantially into the opposing monolayer. When the proportion of asymmetric sphingolipid is increased above 30 mol % the membrane adopts a partially interdigitated structure depending on composition and temperature. If the hydrocarbon chains of ceramide, the basic moiety of all GSLs, are sufficiently asymmetric it can undergo chain interdigitation in phase separated ceramide-enriched domain depending on the relative proportions with phospholipids [26, 39]. This inherently implies the capacity for transverse information transduction since both halves of the bilayer become essentially coupled in those membrane-spanning regions.

Another manner for transmitting transverse information across the membrane is by topological rearrangement involving non-bilayer phases. Ceramide has a very small polar head group in relation to the hydrocarbon chain volume which conveys a preference for self-organizing into negative curvature structures, favoring HII-type of phases on which basis it can flip-flop relatively fast across the bilayer (see refs. in [40]). In addition, hexagonal-II phase like zones are key structural intermediates for inducing cell and lipid bilayer membrane fusion or fission [21]. The interference of GSLs with HII-phase formation was demonstrated for a mixture of total bovine brain gangliosides, GalCer and cerebroside-sulfate in correlation with the long known capacity of several GSLs to affect cell [7] and bilayer vesicle fusion induced by various fusogenic agents [18, 24].

Transient structures of the HII-phase type are important intermediates involved in the hemi-fusion and whole fusion of membranes [21] that can be triggered by a variety of lipids [20] and proteins [27]. Gangliosides and other GSLs can induce or inhibit cell fusion, hemi-fusion and whole bilayer vesicle fusion depending on their relative proportions with respect to phospholipids and the type of their oligosaccharide chain [24] an effect fully consistent with the distortion of geometrical shape and tension discussed above (see Fig. 2). Thermodynamic-geometric compensations can abolish membrane stress leading to fusion when two fusogenic compounds, each of them individually facilitating HII-phase formation, are simultaneously present in the membrane [23, 26, 27].

Self-structured lipid-protein topography and manifold control of surface biocatalysis

As a general overall concept, it is just thermodynamically inevitable that at least one way of relieving lateral and transverse tensions is by segregation of immiscible components into separate domains of different composition and/ or phase state. However, it has been much more difficult to describe the local molecular properties and defined interactions representing the critical thresholds driving the intermolecular immiscibility processes leading to domain formation on the mesoscopic level.

In this section I will summarize selected examples of the involvement of extrinsic or integral proteins, and a membrane-active phosphohydrolytic enzyme, in the process of lateral segregation of phase domains, sculpturing of the surface topography, and the bi-directional modulation of its biochemical and structural reactivity. The description will be restricted to some surface effects of myelin basic protein, Folch-Less proteolipid protein and a neutral sphingomyelinase.

Thermodynamic domains induced by MBP in lipid mixtures of myelin glycosphingolipids

Apart from preferential penetration into, and interactions with, negatively charged interfaces containing sulfatides and gangliosides, MBP causes lateral condensation and affects differentially the thermotropic behavior of single glycosphingolipids (see refs. in [7, 10]). In ternary systems of MBP in bilayers of defined composition constituted by DPPC and different glycosphingolipids the protein causes phase separation and can induce membrane-membrane interactions and recombination depending on the oligosaccharide chain of the glycosphingolipid [8-10]. The protein affects the thermotropic behavior over both the short- and the long-range regarding the features of the segregated phase domains.

Even in simple mixtures of DPPC with the neutral galactosylceramide the protein causes a major asymmetric distortion of the phase transition; this indicates that MBP preferably partitions into the liquid-crystalline lipid phase in which the high temperature asymmetry can be resolved into a broad low-cooperativity peak. Statistical thermodynamic calculations of the cluster size distribution functions reveal that the most probable number of thermodynamically correlated molecules undergoing the transition at $T_{1/2}$ forming the high temperature clusters induced by MBP is below 40 and is narrowly distributed. On the other hand, the cluster size and distribution of the segregated domains undergoing the phase transition at the $T_{1/2}$ of the protein-free mixture remain practically unmodified [8, 9]. In binary lipid mixtures of DPPC with sulfatide and ganglioside GM1 (two major anionic sphingolipids of myelin) MBP induces major changes of the thermotropic behavior. Previous publications reported the complete temperature-composition phase diagrams for binary mixtures of several glycosphingolipids with DPPC see refs. in [7]. Those studies revealed that for protein-free mixtures containing sulfatide and gangliosides the phase diagrams were quite broad and, depending on composition, phase coexistence of phospholipid domains excluding glycosphingolipid-enriched domains were present. The presence of MBP in increasing amounts facilitates the formation of the high-temperature segregated glycosphingolipid-enriched domains.

Sphingomyelinase-mediated surface sculpturing

SMase appears to be sensitive to the phase state of the substrate-membrane. Several studies both in lipid monolayers and bilayers showed an enhanced activity of SMase when the substrate is in a fluid state compared to the gel state. It was also described that SMase is modulated by the presence of a liquid-ordered, *lo* (cholesterol-enriched), phase showing

increasing activity in the order gel<lo<fluid phase [41]. For the largely studied reaction catalyzed by phospholipase A2 (PLA2) several studies have related “membrane defects”, such as those arising from the coexistence of lipid domains in different physical state, with enhanced phospholipases catalytic activity. A proposal was made that the LE-liquid condensed (LC) lateral interfaces (lipid domain borders) in a one component monolayer of dipalmitoylphosphocholine (DPPC) acted as starting points for PLA2 catalytic activity (see refs. In [41]); however, evidence also exists indicating that the surface mixing of the lipid substrate with the products of the enzymatic reaction can account for the surface topography, even in enzyme-free systems (De Tullio & Maggio, to be published).

For SMase, the presence of Cer-enriched domains in the monolayer prior to the SMase action on SM/Cer monolayers favors the activation steps in a way that modulates the morphology of domains generated by the enzyme action and is dependent on the amount of the lateral interface present [15]. These results supported the strong (and generally accepted) hypothesis that lipolytic enzymes depend on physical contact at the domain boundaries in order to become fully active. This “perimeter-activated mechanism” requires revision based on several recent studies.

Recently, we proposed a mechanism on the basis of the area-activated hypothesis for the enzymatic action of SMase that can also explain the regulatory effect of the surface pattern. SMase adsorbs homogeneously to the LE interface and exerts its catalytic activity promoting homogeneous enzymatic generation of Cer in the LE phase. Cer is partially immiscible in the SM-enriched phase [41]. When SMase acts on a uniform LE phase, the rapid production of Cer leads to a metastable, kinetically trapped mixed monolayer, that becomes supersaturated with the latter lipid. This effect acts as driving force for the segregation of Cer-enriched domains following classical nucleation mechanisms. The nucleation process involves a kinetic barrier with consequences on the lengthening of the lag period before full enzymatic catalysis. Accordingly, the number and size of Cer-enriched domains are determined by the extent of Cer oversaturation in the LE phase rather than by the SMase local activity (Fig. 7bd). When SMase exerts its action on a lipid interface that initially shows phase coexistence, the newly formed Cer molecules rapidly diffuse from the LE phase to incorporate into the Cer-enriched (pre-existent) domains. This last situation eludes Cer oversaturation in the SM-enriched phase and therefore, domain nucleation [41, 42].

Supporting such proposed mechanism, it was found [41] that SMase-treated SM/Cer monolayers rather show growing of pre-existing domains than nucleation of new domains. As a consequence, product inhibition of the enzyme is reduced and the pre-catalytic steps can be overcome in a shorter time. In this manner the presence of Cer-enriched domains, micrometers away from the enzyme location, can regulate the enzyme action at a long-range. SMase catalytic activity is favored by the clearance of the product Cer from the LE (substrate) phase that diffuses to incorporate into the Cer-enriched domains. This effect promotes a low product concentration in the enzyme environment as far as Cer diffusion is fast enough, compared to the Cer-production rate, for an efficient SM/Cer demixing. This hypothesis is consistent with the finding that SMase show less activity when acting on more condensed phases (LC/gel phases or cholesterol containing phases) where Cer diffusion may be restricted (see refs. in [41, 42]).

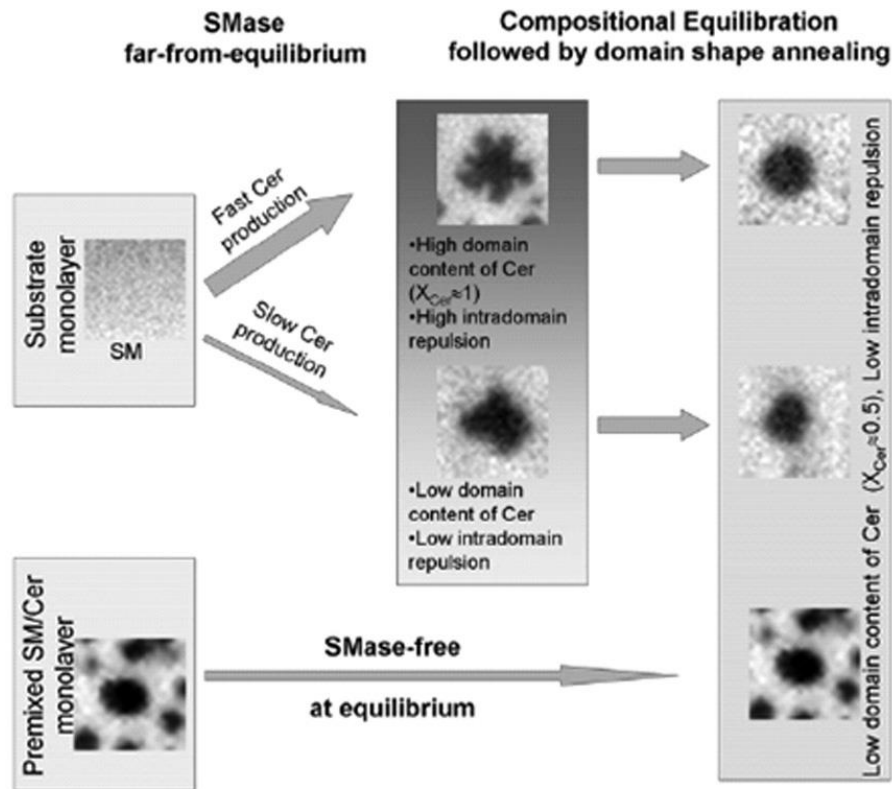


Fig. 7. The schematic representation summarizes domain evolution in a SMase-driven or in an enzyme free SM/Cer interface, depending on the rate of ceramide formation in a far-off equilibrium (high enzyme rate), near-equilibrium (moderate or low enzyme rates) or in-equilibrium (very slow enzyme rate or pre-mixed enzyme-free films).

Domain shape rearrangement following out-of-equilibrium compositional change by SMase action

Active and functional membranes are far-from-equilibrium structures and evolve in steady state conditions controlled by fluxes of energy and matter. Consequently, thermodynamic non-equilibrium effects have direct relevance for the lateral organization of membrane components. A relatively rapid enzymatic generation (< 15 min) of Cer by SMase in SM monolayers leads to a fundamentally different surface morphology and pattern organization when compared to enzyme-free premixed SM/Cer monolayers of the same lipid composition [41]. Detailed pattern analysis by image processing techniques revealed substantial differences in both systems: i) domains formed by the action of SMase show regular sized star-like shapes while condensed rounded domains are observed in the enzyme-free films; ii) in the SMase treated monolayer the interdomain energies force the Cer-enriched domains to adopt a predominantly hexagonal lattice, while less ordered lattices were observed in enzyme-free SM/Cer monolayers, and iii) only in the case of the enzyme-free SM/Cer monolayers, the LC domains formed cover an area whose relatively large size cannot be accounted for by a phase of pure Cer. These differences appear to be the consequence of an out-of-equilibrium state of the SMase coupled monolayers (Fig.7). In consequence, the surface “stores” selective structural information depending on its genesis that is subsequently transduced to the surface topography [41, 42].

The cross-talk between lateral domain structures, dipolar electrostatic fields within and outside the segregated domains, and the effects on biocatalysis add new and rich perspectives for the mechanisms of phospholipase-mediated signal transduction in biological

membranes. Also, surface-mediated cross-talk between SMase and PLA2 activity in monolayers, with the involvement of the respective lipid substrate and products, has been previously described (see refs. In [41, 42]).

Physical control of enzyme activity and topography by electrostatic fields

The application of electrostatic fields of defined strength and polarity can control hosphohydrolytic reactions at the interface by reversibly activate or inhibit PLA2 activity [43]. The effects of several sphingolipids on PLA2 activity is significantly correlated to their dipolar and packing properties [9]. PLA2 activity against mixed lipid monolayers of phospholipids and sphingolipids can be directly modulated by the application of constant electrostatic fields in relation to their magnitude and polarity. In addition, the effects of the external field are superimposed onto and modulated by the depolarization or hyperpolarization induced at the interface by the specific dipolar properties of the sphingolipid molecules in the mixed films. Hyperpolarizing fields enhance the enzymatic activity against pure dilauroylphosphatidic acid while depolarizing fields induce a decrease of activity. Compared to the pure substrate, when the interface containing other lipids is already partially depolarized the magnitude of activation induced by an external hyperpolarizing field is decreased; conversely, depolarizing fields cause an increased inhibition of activity on substrate interfaces that are initially depolarized in part by the presence of other lipids. The effects of sphingolipids depend on their relative proportion in the monolayer. In summary, the activity of PLA2, in addition to responding reversibly to the direct application of external electrostatic fields, is modulated locally by the polarity and magnitude of the lipid polar head group dipole moment [43].

Lipid and protein molecules anisotropically oriented at a hydrocarbon-aqueous interface such as that existing in biomembranes configure a dynamic array of self-organized molecular dipoles. These can act as sensitive local and longrange sensors of the electrical properties along and across the membrane interface. Intrinsic electrostatic features, intermolecular packing and interactions determine a resultant dipole moment density that in conjunction with line tension forces, in the case of molecular immiscibility, are major factors responsible for the individual morphology of coexisting phase domains as well as their lattice organization along the surface [10, 28, 44, 45].

Externally applied electrostatic fields induce a separation of previously existing phases in a monolayer and cause phase separation in an initially microscopically homogeneous system in the absence of the applied field [44, 45]. In a recent work, it was demonstrated the importance of the dipole moment density difference among the immiscible sphingomyelin and ceramide monolayer, coupled to the domain boundary line tension, as major factors to establish both the characteristic domain morphology and their lattice organization in premixed binary films and in those generated by the action of sphingomyelinase [41]. Cer-enriched domains in a Sm-enriched media behave like other mixtures in the sense that positive potentials applied to the upper electrode reversibly repel the domains and negative potentials attract them, but at 10 mN m⁻¹ a threshold potential is required for an increase of domain displacement. The observed field effects strongly depend on the lateral pressure. None of the analyzed parameters that describe the domain properties show significant changes with the lateral pressure. A resultant dipole moment component of the domain that is parallel to the interface and is dependent on pressure is suggested by the induced electrostatic response of the lateral domain topography. The monolayer viscosity appears as a major factor that modifies the field effect in a surface pressure-dependent manner [44].

Biocompatible self-organized ultrathin films from whole cell membranes

Self-organized surfaces can be formed with whole natural membranes with all their compositional complexity. The first microscopic observation of a freshly prepared monolayer from a natural membrane [46], containing all the components of whole myelin, indicated a rich and complex heterogeneity along the lateral plane (Fig. 8). Coexistence of domains in at least two major liquid phases was first described in myelin monolayers and a subsequent similar approach using kidney brush border membranes also showed liquid-liquid phase coexistence (for refs. see [36]). The super-structuring of the myelin monolayer (i. e. shape and size domain distribution), changed upon compression from one morphology dominated by rounded liquid-expanded domains (equilibrium radius $R_e \approx 70 \mu\text{m}$) at low surface pressure to fractal domains formed at higher surface pressures in a selfsimilar topography lacking a characteristic size (fractal dimension $D_f \approx 1.7$). The change from a circular pattern to a fractal one does not show a clear transition point and occurs over a range of 15-30 mN/m (for refs. see [36]) .

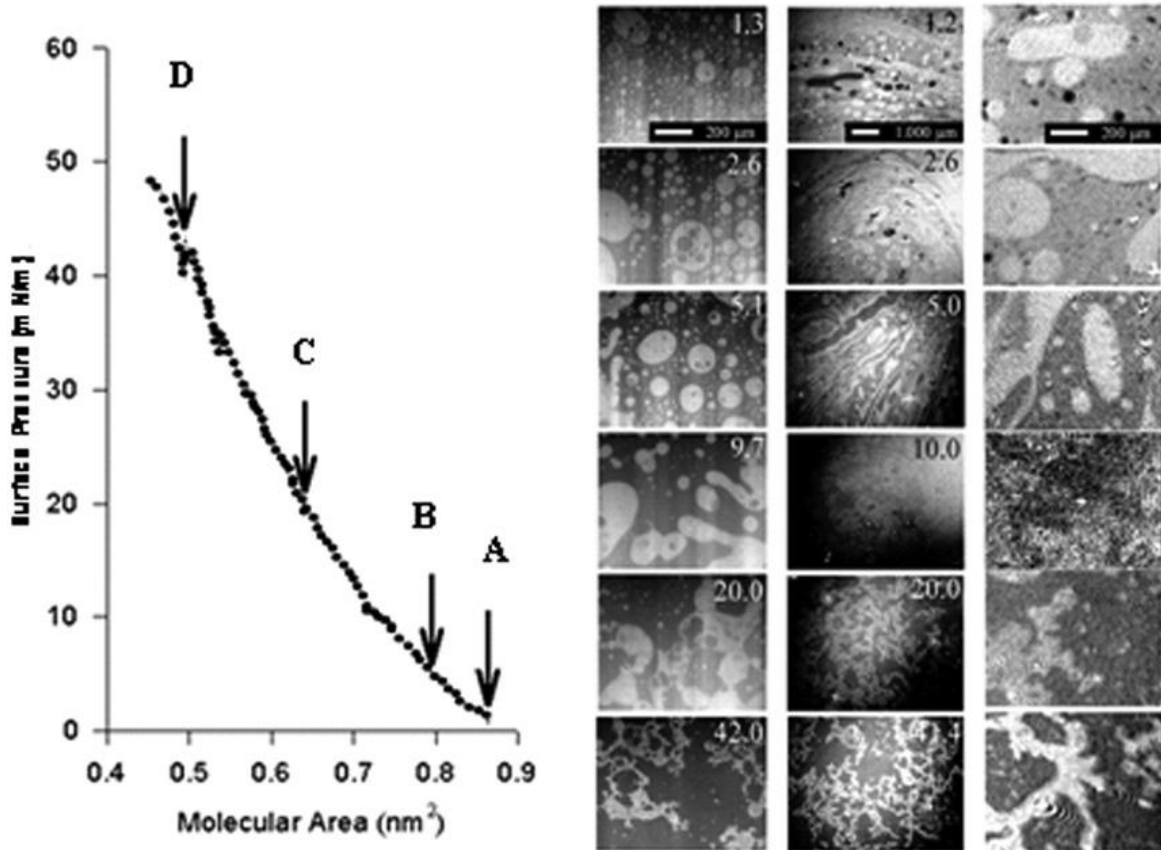


Fig. 8. Left plot: surface pressure-mean molecular area compression isotherm of a monolayer formed with the whole myelin membrane at the air-water interface. Right photographs: images of the surface topography taken at the surface pressures indicated with letters on the isotherm. The first image column from the left corresponds to monolayers doped with 1 mol % NBD-phosphatidylethanolamine to visualize liquid-expanded domains (bright) and liquid-ordered domains (dark); second and third image columns are Brewster Angle Microscopy (probe free) visualizations of the surface, at similar surface pressures, at two different magnifications (see scale bars) showing thicker (bright) and thinner domains (dark).

The myelin monolayers can be transferred onto silyanized glass and immuno-labeled, resulting in a map of the component labeling distribution. This showed two phases in which the labeled components remain within the same domain between 12 and 40 mN/m. Thus, although the distribution and shape of the domains changes upon compression, the composition of the phases appears to remain unaltered, at least qualitatively [36].

The precise control and knowledge of the surface topography formed by whole nerve membranes, or with self-organized reconstituted interfaces formed by some of its purified components, provides a fundamental platform for constructing supports onto which neural cells can be cultured. The contact, proliferation and differentiation response of such cells depends on favorable stimuli provided by different trophic factors from the surrounding medium and from the contacting surface that are sensed by the cell plasma membrane. In this manner, by proper control of the surface composition and organization, the cell growth can be directed and controlled. Pioneering experiments along this line were initiated over the last 20 years by first forming monolayers of axolemma membranes under strict control of its molecular organization, and their transfer on solid supports onto which Schwann cells were subsequently cultured. The growth pattern of the cells depended selectively on the lateral packing and surface electrostatics and responded by changing accordingly their proliferation, differentiation and exposure of lipid and protein membrane antigens [47, 48].

The preparation of the first monomolecular layer of defined composition, thickness and phase state of a glial membrane such as whole myelin was also achieved and it was shown that it conserves many structural features of the natural membrane (for refs. see [36]). These preparations provide natural, self-organized and biocompatible surfaces bearing well controlled/directed molecular organization that can be used as cellular supports in view of the neuron-glia cross-talk for axonal guiding and targeting along directed paths that is of paramount importance in neurodegenerative diseases).

Acknowledgements

The studies described were supported with continuity since 1969 by CONICET, SECyTUNC, Fundación Antorchas and FONCyT, Argentina. Some studies along the years were done with support from the National Multiple Sclerosis Society, A.D. Williams Fund., MCV-VCU Fund, and NIH, U.S.A.

References

- [1] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Press, New York, 1990.
- [2] E. Gorter & F. Grendel, *J. Exper. Med.* **41**, 439 (1925).
- [3] G. Cevc & D. Marsh, *Phospholipid bilayers*, Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [4] J. N Israelachvili, S. Marcelja & R. G. Horn, *Quart. Rev. Biophys.* **13**, 121 (1980).
- [5] M. C. Phillips, in J. F. Danielli, M. D. Rosenberg, & D. A. Cadenhead (Eds.), *Progress in surface and membrane science* (pp. 139–221), Academic Press, New York, 1972.
- [6] B. Maggio, F. A. Cumar & R. Caputto, *Biochim. Biophys. Acta* **650**, 69 (1981).
- [7] B. Maggio, *Progr. Biophys. Mol. Biol.* **62**, 55 (1994).
- [8] B. Maggio, D. C. Carrer, M. L. Fanani, R. G. Oliveira & C. M. Rosetti. *Curr. Op. Coll. & Interf. Sci.* **8**, 448 (2004).
- [9] B. Maggio, M. L. Fanani, C. M. Rosetti & N. Wilke, *Biochim. Biophys. Acta* **1758**, 1922 (2006).
- [10] B. Maggio, G.A. Borioli, M. Del Boca, L. De Tullio, M.L. Fanani, R.G. Oliveira, C.M. Rosetti & N. Wilke, *Cell Biochem. Biophys.* **50** 79 (2008).

- [11] D. Marsh, *Biochim. Biophys. Acta* **1286**,183 (1996).
- [12] S. Feng, *Langmuir* **15**, 998 (1999).
- [13] M. C. Phillips, D. E. Graham & H. Hauser, *Nature* **254**, 154 (1975).
- [14] E. Sackmann, In R. Lipowsky & E. Sackmann (Eds.), *Structure and dynamics of membranes: From cells to vesicles* (pp. 213–298), Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [15] M. L. Fanani & B. Maggio, *J. Lip. Res.* **41**, 1832 (2000).
- [16] B. Maggio, J. Albert & R. K. Yu, *Biochim. Biophys. Acta* **945**, 145 (1988).
- [17] M. A. Perillo, N. J. Scarsdale, R. K. Yu, & B. Maggio, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **91**, 10019 (1994).
- [18] G. Basañez, G. D. Fidelio, F. M. Goni, B. Maggio & A. Alonso *Biochemistry* **35**, 7506 (1996).
- [19] A. Saez-Cirion, G. Basañez, G. D. Fidelio, F. M. Goñi, B. Maggio & A. Alonso, *Langmuir* **16**, 8958 (2000).
- [20] B. Maggio & J.A. Lucy, *Biochem. J.* **155**,353 (1976).
- [21] D. P. Siegel & R. M. Epand, *Biophys. J.* **73**, 3089 (1997).
- [22] B. Maggio, M.G. Mestrallet F.A. Cumar & R. Caputto, *Biochim. Biophys. Res. Comm.* **1265** (1977)
- [23] F. A. Cumar, B. Maggio & R. Caputto. *Biochim. Biophys. Acta* **597**, 174 (1980).
- [24] B. Maggio & R. K. Yu, *Biochim. Biophys. Acta* **1112**, 105 (1992).
- [25] B. Maggio, Q.F. Ahkong & J.A. Lucy, *Biochem. J.* **158**, 647 (1976).
- [26] D. C. Carrer & B. Maggio, *Biochim. Biophys. Acta* **1514**, 87 (2001).
- [27] C. G. Monferran, B. Maggio, G. A. Roth, F. A. Cumar & R. Caputto, *Biochim. Biophys. Acta* **553**, 417 (1979).
- [28] N. Wilke & B. Maggio, *Biophys. Chem.* **122**, 36 (2006).
- [29] X.-M. Li, J. M. Smaby, M. M. Momsen, H. L. Brockman & R.E. Brown, *Biophys. J.* **78**,1921 (2000)
- [30] F. Dupuy, M.L. Fanani & B. Maggio, *Langmuir* **27**, 3783 (2011).
- [31] B. Maggio, T. Ariga & R. K. Yu, *Biochemistry* **29**, 8729 (1990).
- [32] B. Maggio, T. Ariga, R. O Calderón & R. K. Yu, *Chem. Phys. Lipids* **90**, 1 (1997).
- [33] S. Härtel, M.L Fanani & B. Maggio, *Biophys. J.* **88**, 287 (2005).
- [34] B. Maggio, *Chem. Phys. Lipids* **132**, 209 (2004).
- [35] F. Dupuy & B. Maggio, *Chem. Phys. Lipids* **165**, 615 (2012).
- [36] C.M. Rosetti, B. Maggio & R.G. Oliveira, *Biochim. Biophys. Acta* **1778**,1665 (2008).
- [37] R.V. Vico, O.F. Silva, R.H. de Rossi & B. Maggio, *Langmuir*, **24**, 7867 (2008).
- [38] R.V. Vico, R.H. de Rossi & B. Maggio, *Langmuir* **26**, 8407 (2010).
- [39] D.C. Carrer, S. Schreier, M. Patrino & B. Maggio. *Biophys. J.* **90**, 2394 (2006).
- [40] F.X. Contreras, A.V. Villar, A. Alonso, R N. Kolesnick, & F.M. Goni, *J. Biol. Chem.*, **278**, 37169 (2003).
- [41] M. L. Fanani, L.De Tullio, S. Hartel, J. Jara & B. Maggio, *Biophys. J.* **96**, 67 (2009).
- [42] M. L. Fanani, S. Hartel, B. Maggio, L. De Tullio, J. Jara, F. Olmos & R. G. Oliveira, *Biochim. Biophys. Acta* **1798**, 1309 (2010).
- [43] B. Maggio, *J. Lipid Res.* **40**, 930 (1999).
- [44] N. Wilk & B. Maggio, *J. Phys. Chem. B* **11**, 12844 (2009).
- [45] N. Wilke, S.A. Dassie, E.P.M. Leiva & B. Maggio, *Langmuir* **22**, 9664 (2006).
- [46] R.G. Oliveira, R.O. Calderón & B. Maggio, *Biochim. Biophys. Acta.* **1370**, 127 (1998).
- [47] R.O. Calderon, B. Maggio, T.J. Neuberger & G.H. DeVries, *J. Neurosci. Res.* **34**, 206 (1993).
- [48] R.O. Calderon, B. Maggio, T.J. Neuberger & G.H. DeVries, *J. Neurosci. Res.* **40**, 349 (1995).

Manuscrito recibido el 6 de marzo de 2013.

Aceptado el 15 de abril de 2013.

ON THE BLACK HOLE INNER MECHANICS

Gastón Giribet

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires
Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 2do piso, 1428-Buenos Aires, Argentina.
E-mail: gaston@df.uba.ar

Abstract

With the aim of investigating to what extent the statement of the recently proposed laws of black hole inner mechanics hold, here I study the case of higher-curvature theories of gravity. I

focus my attention on certain gravity theories that emerge in the low energy limit of string theory. I prove that, in such a scenario, one of the statements of the black hole inner mechanics –the statement about the product of entropies associated to black hole horizons resulting independent of the mass– does not hold. I make use of this observation to speculate about the origin of the quantization of mass.

Key words: black holes; holography; general relativity.

Resumen

Sobre la mecánica interna de los agujeros negros. Con la motivación de investigar hasta qué punto son válidas las afirmaciones de las leyes de la mecánica interna de los agujeros negros recientemente propuestas, estudio aquí el caso de teorías de gravitación de alta curvatura. Enfoco mi atención en ciertas teorías de gravitación que emergen en el límite de bajas energías de la teoría de cuerdas. Pruebo que, en un escenario tal, una de las afirmaciones de la mecánica interior de los agujeros negros –la afirmación de que el producto de las entropías asociadas a los horizontes de los agujeros negros resulta independiente de la masa– no es válida. Hago uso de esta observación para presentar algunas digresiones sobre el origen de la cuantización de la masa.

Palabras clave: agujeros negros; holografía; relatividad general.

Introduction

Recently, the possibility of formulating the thermodynamics associated to the black hole inner Cauchy horizons was investigated. By exploring a considerably large class of explicit black hole and black (st)ring solutions, the authors of [1] concluded that there exists sufficient evidence suggesting that one can actually formulate a first law of black hole inner mechanics, somehow mimicking what happens with the standard black hole thermodynamics associated to the outer event horizon.

One can begin with the observation that, for all the black hole solutions examined, the following relation holds

$$dM = T_- dS_- - \sum_{a=1} \Omega_-^a dJ_a - \sum_{i=1} \phi_-^i dQ_i, \quad (1)$$

where M , J_a , and Q_i are the Arnowitt-Deser-Misner quantities associated to the mass, the angular momenta, and the electric charges of the solution, respectively. Ω^{-a} and Φ^{-i} represent the chemical potentials associated to the extensive variables J_a and Q_i , i.e. to the a -th momenta and i -th charge. The potentials Ω^{-a} and Φ^{-i} are defined on the inner horizon. S_{\pm} in (1) represents the entropy associated to the inner horizon, which in a theory whose gravitational part is given by the Einstein-Hilbert action happens to take the Bekenstein-Hawking form $S_{\pm} \sim A_{\pm}$, with A_{\pm} being the area of the inner Cauchy horizon.

Equation (1) is totally analogous to the standard first law of black hole thermodynamics associated to the external horizon, and a similar relation had been previously observed for the particular case of Kerr black hole. Whether or not the whole idea of thermodynamics associated to the internal Cauchy horizon has a sensible physical interpretation is an open question; however, it could possibly provide an interesting mathematical artifice to work out the microscopic description of black holes.

A second observation of crucial importance to formulate a black hole inner mechanics concerns the product of the areas A_{-} and A_{+} , the latter being the one associated to the outer horizon. It turns out that, for the large class of black holes examined, the product $A_{+}A_{-}$ is always independent of the mass; that is, the quantity $A_{+}A_{-}$ happens to depend only on the quantized charges J_a and Q_i , (see [2,3,4,5]). This simple observation led to the statement that the product of the entropy associated to the external and the internal horizons obeys a quantization condition of the form

$$S_{+}S_{-} = 4\pi^2 n, \quad (2)$$

with n being an integer number.

This statement, on the other hand, is in consonance with the fact that, in the conformal field theory (CFT) description of black hole microstates, the product $S_{+}S_{-}$ is given by the difference between the number of right-moving (N_R) and left-moving (N_L) degrees of freedom [6]. Therefore, within the holographic framework, a quantization condition like (2) would simply

follow from the level matching condition of the CFT. In fact, there are well known examples of CFT descriptions of black holes thermodynamics for which Cardy-like formulas [7] hold both for the inner and for the outer areas, namely

$$A_{\pm} = 8\sqrt{N_R} \pm 8\sqrt{N_L}, \quad (3)$$

in such a way that the relation $S_{+}S_{-} = 4\pi^2(N_R - N_L)$ is obtained by multiplying the areas.

With the aim of investigating to what extent the assertions of the black hole inner mechanics can be taken as general statements, in this paper we analyze how the inclusion of higher-curvature terms in the gravity action can affect the results of [1]. In the last few years we have learned that including higher-curvature terms in gravity actions introduces new features in the context of holography [8-10]; in turn, it would be interesting to investigate whether the statements about the inner black hole mechanics remain valid or, on the contrary, have to be refined in some way when one augments Einstein-Hilbert action with, for instance, R^2 -terms.

We will observe that, if higher-curvature terms are included, the product of the entropies associated to the internal and external horizons can actually depend on the black hole mass, regardless of whether the theory exhibits diffeomorphism anomaly cf. [11]. At first glance

it may seem that this observation is in contradiction with the analysis of [1], however it is not the case: Without a deeper understanding of the holographic description of black hole thermodynamics one could hardly expect the general arguments of [1] to apply without modification to theories that include higher-curvature terms, specially in the case of asymptotically flat solutions for which a description in terms of a CFT2 is uncertain. Nevertheless, it is still an important question to know whether assertions like (1) and/or (2) still hold in more general theories.

Higher-curvature black holes

We consider the example of Einstein-Gauss-Bonnet gravity action coupled to electrodynamics in d=5 dimensions. That is, consider the Lanczos-Lovelock gravity action coupled to the Maxwell term

$$S = 1/(16\pi G) \int d^5x \sqrt{g} R (-2\Lambda - (1/4) F_{ij} F^{ij} + \alpha (R_{ijkl} R^{ijkl} - 4 R_{ij} R^{ij} + R^2)). \quad (4)$$

Where the first two terms are the Einstein-Hilbert action of General Relativity, $R^i{}_{jkl}$ is the Riemann curvature tensor associated to the space-time metric g_{ij} , Λ is the cosmological constant, and F_{ij} is the field strength associated to the Maxwell field A_i . The three terms of order R^2 in the action above represent higher-curvature corrections to five-dimensional General relativity, whose strength is governed by the coupling constant α . Constant α has dimensions of length^2 , so that the R^2 -terms introduce short-distance corrections to the theory. Constant G is the Newton constant; hereafter we will adopt the notational convention $G=1$.

The equations of motion of this theory are of second order [12] and can be explicitly solved in several scenarios. In particular, the theory admits maximally symmetric solutions with effective cosmological constant

$$|\Lambda_{\pm}| = l_{\pm}^{-2} = -3/(2\alpha) (1 \pm \sqrt{(1+4\alpha\Lambda/3)}) \quad (5)$$

Here, we will consider $\Lambda=0$; nevertheless, it is worthwhile mentioning that the same considerations hold for the case $\Lambda<0$. About this background the theory is free of ghosts [13]. Einstein-Gauss-Bonnet theory also admits static spherically symmetric solutions of the form [13-18]

$$ds^2 = -F(r) dt^2 + dr^2 / F(r) + r^2 d\Theta_3^2, \quad (6)$$

$$A = A_0(r) dt$$

where $d\Theta_3^2$ is the metric of unit 3-sphere, and the function $F(r)$ is

$$F(r) = \frac{1 + r^2/(4\alpha) - r^2/(4a)}{\sqrt{(1 + 16M\alpha r^{-4} - 8Q^2\alpha r^{-6} + 4\alpha\Lambda/3)}} \quad (7)$$

Maxwell field has the Coulomb form in five dimensions; namely

$$A_0(r) = Q/r^2. \quad (8)$$

For certain range of parameters, solution (6)-(7) describes asymptotically flat charged black holes of mass M (more precisely, the mass is proportional to the parameter M as in our conventions we have absorbed a numerical factor in the definition of the parameter) and electric charge Q . As it happens with Reissner-Nördstrom solution of general relativity, the metric above exhibits two horizons; these are located at

$$r_{\pm} = M - \alpha \pm \sqrt{((M - \alpha)^2 - Q^2)} \quad (9)$$

That is, $r_{+2} + r_{-2} = 2(M - \alpha)$, $r_{+} r_{-} = Q$.

It is interesting to notice that horizons exist provided $|Q| + \alpha < M$. This means in particular that, if $Q=0$, solutions with mass parameter in the range $0 < M \leq \alpha$ exhibit a naked curvature singularity. This is reminiscent of the black hole of $d=3$ General Relativity. For $M=0$ metric (6) coincides with that of AdS5 space. That is, in this theory we have a natural mass gap given by $M_0 = \alpha$.

Black hole thermodynamics and inner mechanics

Thermodynamics of black holes in Einstein-Gauss-Bonnet theory was first studied in Ref. [19]. In particular, it can be shown that charged black hole solutions (6)-(7) satisfy the first law of black hole thermodynamics

$$dM = T_+ dS_+ + \Omega_+ dQ \quad (10)$$

where $\Omega_+ = A_0(r_+)$. The black hole entropy is given by

$$S_+ = (\pi^2 / 2) (r_+^3 - 12\alpha r_+) \quad (11)$$

Notice that this expression corresponds to the Bekenstein-Hawking area law plus a correction of order α . This means that, when trying to explore the laws of black hole inner mechanics in this setup one actually has to deal with quantity (11) and its inner analogue (13), and not simply with the areas.

Remarkably, solutions (6)-(7) also satisfy the inner black hole analogue of the first law. In fact, one verifies

$$dM = T_- dS_- - \Omega_- dQ, \quad (12)$$

with $\Omega_- = A_0(r_-)$ and with the inner entropy S_- being

$$S_- = -(\pi^2 / 2) (r_-^3 - 12\alpha r_-) \quad (13)$$

Then, from expressions (12) and (13) we find

$$S_+S_- = -\pi^4/4 Q^3 + 6\pi^4\alpha QM - 42\pi^4\alpha^2Q \quad (14)$$

We observe from this expression that only the first and the third terms are independent of the mass. The first term, as expected, is of the form $A+A\sim Q^3$ and independent of M , while the next-to-leading term in α does depend on M . Besides, the way the mass parameter M enters in expression (14) suggests that, if one assumes that a quantization condition like (2) does hold, then the mass of these R^2 -corrected black hole solutions should be quantized in units of the fundamental mass-gap $M_0=\alpha$. It is worthwhile mentioning that the same feature is observed in lower- and higher-dimensional black holes. Probably, the simpler example to verify this is consider odd-dimensional Lovelock theory in $d=2k+1$ dimensions with R^k -terms. The same feature is found in some black holes in $d=3$ massive gravity, for which a dual description in terms of a CFT2 is well established. Such $d=3$ black holes also exhibit a gap in the mass spectrum.

Conclusions

The conclusion of this analysis may be presented as a refined version of the black hole inner mechanics statement: When higher-curvature corrections to the Einstein-Hilbert action are considered, the product of the entropy associated to the inner and outer horizons may depend on the mass parameter of the black hole. This is the case regardless the higher-curvature model presents diffeomorphism anomaly or if it does not. However, in the examples examined, when $S+S_-$ depends on the mass M , the black hole solutions happen to exhibit a gap in the mass spectrum. Then, the arguments in [1] may be reversed and used to suggest that the mass of such higher-curvature black holes has to be quantized in units of a fundamental scale that depends on each theory.

Acknowledgements

This paper is based on material that appeared in Ref. [20]. I thank my collaborators, A. Castro, N. Dehmami, and D. Kastor for useful discussions. I also thank X. O-Camanho, J. Edelstein, and J. Oliva.

References

- [1] A. Castro & M.J. Rodríguez, *Phys. Rev. D* **86**, 024008 (2012).
- [2] M. Ansorg & J. Hennig, *Class. Quant. Grav.* **25**, 222001 (2008).
- [3] M. Ansorg & J. Hennig, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 221102 (2009).
- [4] M. Cvetič, G. Gibbons & C. Pope, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 121301 (2011).
- [5] M. Cvetič & F. Larsen, *Phys. Rev. D* **56**, 4994 (1997).
- [6] F. Larsen, *Phys. Rev. D* **56**, 1005 (1997).
- [7] A. Strominger, *JHEP* **02**, 9 (1998).
- [8] M. Brigante, H. Liu, R. Myers, S. Shenker & S. Yaida, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 191601 (2008).
- [9] A. Buchel & R. Myers, *JHEP* **08**, 16 (2009).
- [10] A. Buchel, J. Escobedo, R. Myers, M. Paulos, A. Sinha & M. Smolkin, *JHEP* **03**, 111 (2010).
- [11] S. Detournay, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 031101 (2012).
- [12] D. Lovelock, *J. Math. Phys.* **12**, 498 (1971).
- [13] D. Boulware & S. Deser, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2656 (1985).
- [14] C. Lanczos, *Annals Math.* **39**, 842 (1938).
- [15] B. Zumino, *Phys. Rept.* **137**, 109 (1986).

- [16] D. Wiltshire, *Phys. Rev. D***38**, 2445 (1988).
- [17] D. Wiltshire, *Phys. Lett. B***169**, 36 (1986).
- [18] C. Garraffo and G. Giribet, *Mod. Phys. Lett. A***23**, 1801 (2008).
- [19] R. Myers & J. Simon, *Phys. Rev. D***38**, 2434 (1988).
- [20] A. Castro, N. Dehmami, G. Giribet & D. Kastor, arXiv:1304.1696

*Manuscrito recibido el 2 de enero de 2013.
Aceptado el 10 de mayo de 2013.*

LA FORMACIÓN VALLECITO COMO EJEMPLO DE SEDIMENTACIÓN EÓLICA CENOZOICA DE LAS CUENCAS ANDINAS DEL NOROESTE ARGENTINO: PALEOAMBIENTES Y CONSIDERACIONES ESTRATIGRÁFICAS Y PALEOCLIMÁTICAS

Alfonsina Tripaldi

IGEBA-CONICET, Dto. Cs. Geológicas, Universidad de Buenos Aires. Pabellón 2, Ciudad Universitaria,
C1428EGA, Buenos Aires, Argentina.
E-mail: alfo@gl.fcen.uba.ar

Resumen

Las cuencas de antepaís andinas del Cenozoico, del noroeste de Argentina, presentan un relleno sedimentario esencialmente fluvial con intercalaciones de sucesiones eólicas. En este trabajo

se analiza una de estas unidades eólicas, la Formación Vallecito, dominada por sets entrecruzados de areniscas finas, que afloran en la Precordillera y las Sierras Pampeanas. El análisis de facies y arquitectural, en tres localidades de las provincias de La Rioja y San Juan, permitió diferenciar ocho elementos arquitecturales y cinco asociaciones de facies que caracterizan distintos tipos de depósitos eólicos y estadios en la evolución del sistema eólico, respectivamente. Se interpretaron depósitos de manto eólico, interduna, *draas* con dunas crecientes sobreimpuestas, dunas crecientes de crestas sinuosas, dunas crecientes de crestas rectas y morfología variable, y de interacción eólica-fluvial. En función del similar arreglo de facies, composición petrográfica de las areniscas y patrones de paleocorrientes se propone una correlación litoestratigráfica de las sucesiones estudiadas. La información cronológica disponible en la bibliografía indica que la sedimentación eólica habría ocurrido durante el Mioceno temprano. Estas espesas sucesiones eólicas estarían indicando una interacción positiva entre factores climáticos (condiciones áridas) y tectónicos (alta tasa de subsidencia) que posibilitaron la formación de extensos mares de arena y la acumulación y preservación de las arenas eólicas. A nivel regional diversas cuencas del sur de América del Sur indican semejantes condiciones climáticas áridas durante el Mioceno temprano, en tanto a escala global una tendencia de calentamiento y reducción de la extensión del hielo antártico fue interpretada para el intervalo ca. 27-15 Ma.

Palabras clave: paleoambiente eólico, elementos arquitecturales, formación Vallecito, cuencas de antepaís andinas, Cenozoico, noroeste argentino

Abstract

The Vallecito Formation, an example of Cenozoic aeolian sedimentation in the Andean basins of northwestern Argentina: paleoenvironments, stratigraphic and paleoclimatic inferences. The Andean foreland basins, developed during the Cenozoic in northwestern Argentina, comprise a dominantly fluvial sedimentary record with several aeolian intervals along their geologic history. In this work one of these aeolian units is studied, the Vallecito Formation mainly formed by cross-bedded, fine to very fine sandstones outcropping at several places of the Precordillera and the Pampean Ranges. The facies and architectural analysis allowed recognizing eight architectural elements of aeolian origin. Based

on these elements five facies associations were defined depicting different stages in the evolution of the aeolian system of the Vallecito Formation, interpreted as deposits of: aeolian sand sheets, interdune, draas with superimposed crescentic dunes, crescentic dunes of sinuous crests, crescentic dunes of right crests and variable morphology, and fluvial-aeolian interaction. The similar facies arrangement, petrographic sandstone composition and paleocurrent patterns suggest a lithostratigraphic correlation among the successions at the three surveyed locations. The available chronologic information indicates the deposition of the very thick (between 200 and 1200 meters) and laterally extended (hundreds to thousands of meters) aeolian succession likely took place during the lower Miocene. Regionally, several sedimentary basins of southern South America also illustrate arid conditions during this time interval, while at a global scale a warming trend and reduction of the extent of Antarctic ice were inferred during ca. 27-15 Ma.

Key words: aeolian paleoenvironment, architectural elements, Vallecito formation, Andean foreland basins, Cenozoic, northwestern Argentina

Introducción

Las unidades sedimentarias cenozoicas del noroeste de Argentina constituyen un importante registro geológico de la región andina, con numerosos afloramientos y frecuentemente formados por potentes sucesiones que alcanzan cientos a miles de metros de espesor [1]. Estas sedimentitas, junto con las unidades volcánicas andinas, han sido objeto de numerosos estudios para reconstruir la historia geológica de la Cordillera de los Andes y sus cuencas sedimentarias asociadas, tanto en lo que se refiere a los aspectos paleoambientales y paleogeográficos, como aquellos relacionados a la evolución tectónica y paleoclimática de la región, y como complemento a estudios paleontológicos, paleoclimáticos y geofísicos [2-10].

Las cuencas del antepaís andino, desarrolladas durante el Cenozoico en el noroeste de Argentina, están dominadas por depósitos de origen continental, mayormente sucesiones de distintos tipos de sistemas fluviales y donde las areniscas eólicas constituyen un componente frecuente. Entre las unidades cenozoicas de origen eólico pueden mencionarse las siguientes formaciones: Mariño (provincia de Mendoza) [11], Vallecito (provincias de San Juan y La Rioja) [12, 13], Pachaco (provincia de San Juan) [14], Los Llanos (provincia de La Rioja) [15], Santo Domingo (provincia de La Rioja) [16, 17], Laguna Brava (provincia de La Rioja) [18, 19] y Angastaco (provincia de Salta) [20,21].

Además de posibilitar reconstrucciones paleoambientales, fundamentales para la comprensión de la evolución de las cuencas sedimentarias, el estudio de las areniscas eólicas de las cuencas de antepaís andinas también resulta de interés por otros factores. Por un lado, las evidencias de sedimentación eólica posibilitan realizar inferencias paleoclimáticas y paleoecológicas, en general relacionadas a condiciones climáticas áridas a semiáridas [22]. Las características litológicas típicas de las sucesiones eólicas (ampliamente dominadas por areniscas finas a muy finas y en general formando sets entrecruzados de escala mediana a gigante) determinan que los niveles eólicos puedan resultar niveles guías de correlación litoestratigráfica, correlación que luego puede ser mejorada mediante otras evidencias geológicas, información paleontológica y la obtención de edades numéricas. La presencia de depósitos formados por la acción del viento en el relleno de las cuencas de antepaís puede, asimismo, aportar elementos para el análisis de la dinámica estructural/tectónica de dichas cuencas en tanto que para la acumulación y preservación de potentes paquetes eólicos son

necesarias determinadas configuraciones paleogeográficas [23] y altas tasas de subsidencia [24]. Finalmente, los estudios de las sucesiones eólicas de ambientes montañosos, como en general resultan aquellos desarrollados en las cuencas andinas, pueden contribuir en la elaboración de modelos de facies para la interpretación de otras sucesiones sedimentarias así como también pueden aportar elementos para el análisis de los sistemas eólicos actuales desarrollados en las cuencas andinas.

Con el propósito de contribuir al entendimiento de la sedimentación eólica ocurrida durante el Cenozoico en cuencas de antepaís andinas del noroeste de Argentina se presenta en este trabajo la caracterización e interpretación paleoambiental de las areniscas eólicas de la Formación (Fm.) Vallecito. Se propone para este análisis de facies la utilización de la metodología de elementos arquitecturales para depósitos fluviales [25] y aquí modificada para sedimentitas eólicas. Se analizan asimismo las implicancias estratigráficas y paleoclimáticas de la Fm. Vallecito en la evolución de las cuencas andinas del noroeste argentino.

Contexto geológico

El área de estudio se ubica en los Andes Centrales, en el margen continental occidental de América del Sur [26]. Este segmento estuvo sometido a un régimen tectónico compresivo, debido a la subducción oblicua, por debajo de la placa Sudamericana, de la placa oceánica de Nazca, esta última formada por la ruptura de la placa Farallón ocurrida en el Mioceno (ca. 26 Ma) [27]. La subducción tuvo al principio una alta tasa de convergencia, que luego disminuyó alrededor de los 10 Ma [27].

Las sedimentitas eólicas analizadas en este trabajo se desarrollan entre los 29° y los 30° 30' de latitud sur (Fig. 1), comprendiendo afloramientos que ocurren en las provincias geológicas de Precordillera y de Sierras Pampeanas (Fig. 1). En estas latitudes la placa de Nazca subducta a un ángulo muy somero (ca. 5°) determinando un patrón muy complejo de deformación, que incluye componentes de transcurrencia [3, 28-30]. Durante la orogenia del Cenozoico la faja plegada de la Precordillera migró hacia el Este, en tanto bloques de basamento ígneo-metamórfico Precámbrico-Paleozoico inferior fueron elevados por la reactivación de antiguas fallas de alto ángulo dando lugar a las Sierras Pampeanas [30]. Actualmente esta región se caracteriza por la ausencia de un arco volcánico activo y el desarrollo de diversas cuencas de antepaís fracturado (*broken foreland*). Los afloramientos estudiados están incluidos en las sucesiones de las cuencas de Bermejo [31] y de La Troya [32, 33].

Antecedentes

La Fm. Vallecito constituye una sucesión de areniscas rojas de origen eólico definida para el área de Ciénaga del Vallecito (provincia de San Juan, Fig. 1) e incluida en el "Grupo de las areniscas eólicas" (Fig. 2) [34]. Con posterioridad y en la misma área, la Fm. Vallecito fue incorporada en el Grupo Río Huaco (Fig. 3) [35]. En el área de la localidad de Guandacol, paquetes semejantes de areniscas entrecruzadas de gran escala fueron incorporadas en la Fm. Ojo de Agua [36]. Años más tarde, afloramientos de estas rocas en la quebrada de La Flecha se correlacionaron con la sección sedimentaria de la Fm. El Áspero (Fig. 2) [37]. Finalmente, y en base a reglas de prioridad estratigráfica, se propuso la sustitución del término Grupo Río Huaco por el del Grupo del Áspero, incluyendo a la aquí estudiada Fm. Vallecito (Fig. 2) [38].

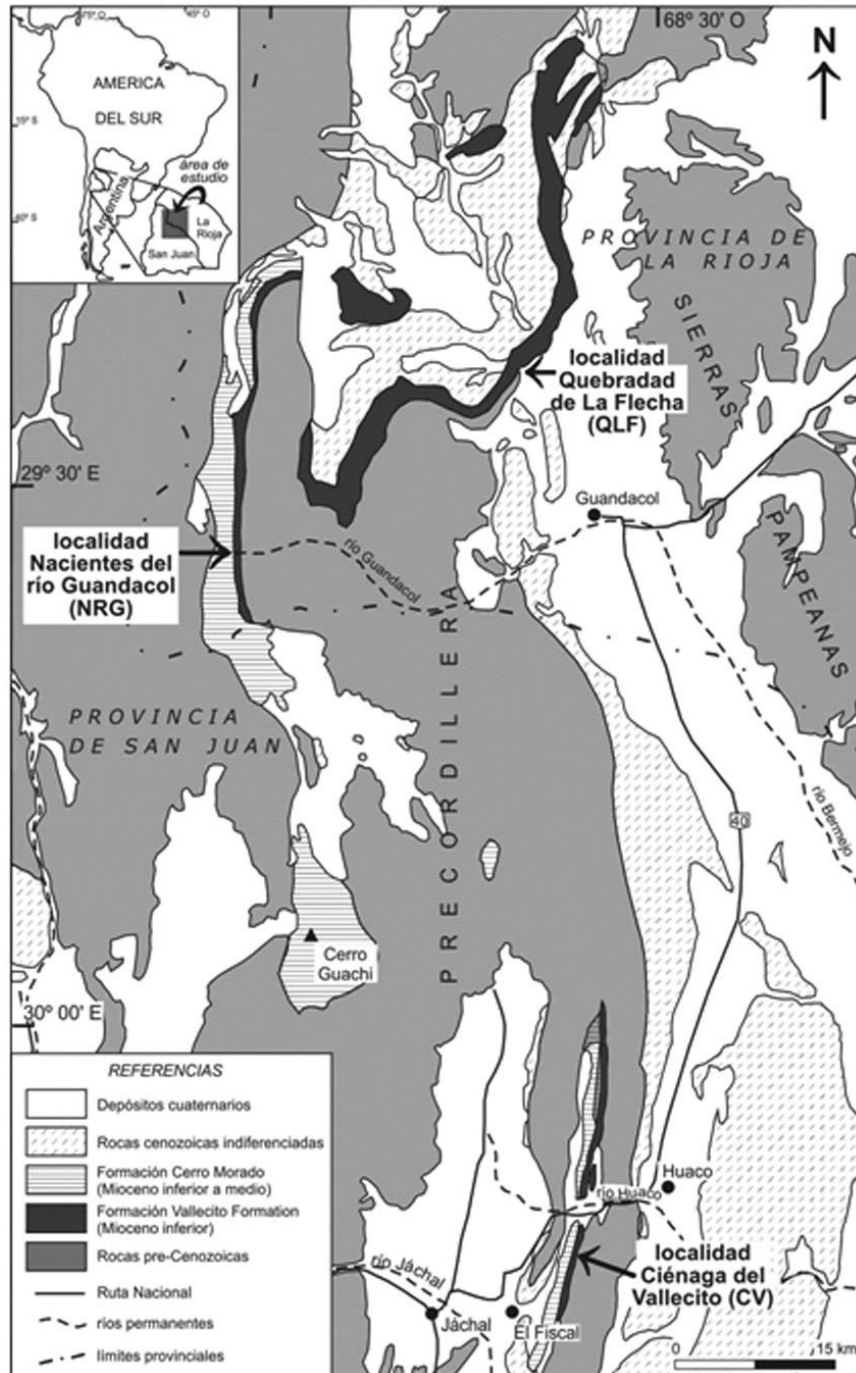


Fig. 1. Mapa esquemático del área de estudio y ubicación de las localidades estudiadas.

Estudios paleoambientales de la Fm. Vallecito fueron posteriormente realizados por varios autores [12, 13, 39], quienes reconocieron la predominancia de facies eólicas en la unidad, depositadas en un mar de arena con distintos tipos morfológicos de dunas.

En cuanto a la edad de depositación de la Fm. Vallecito, la misma solo pudo ser estimada, hasta el momento, por métodos indirectos. Inicialmente esta unidad fue referida al Triásico [34], por correlación con las secuencias “aflorantes en la provincia de Mendoza” y luego al Pérmico [36, 37]. Estudios posteriores permitieron proponer que las areniscas eólicas, mapeadas en el área de Ciénaga de río Huaco (provincia de San Juan) como Fm. Vallecito,

resultarían de edad Miocena [12, 40, 41], en función de dos edades de tobas en estratos subyacentes. Al tiempo que una edad de $32,7 \pm 2,6$ Ma fue obtenida en estratos rojos infrayacentes en la localidad de El Fiscal y otra de $21,6 \pm 0,8$ Ma en afloramientos del valle del río Blanco de la Precordillera central de San Juan; la primera sobre granos de biotita y la segunda sobre feldespatos, en ambos sin indicarse el método empleado ni precisarse la ubicación de las muestras. En estos bancos rojos, luego incluidos en la Fm. Puesto La Flecha [42], otros investigadores reportaron la presencia de restos de placas de tortugas (cf. *Podocnemis argentinensis*), sugiriendo una edad pre-Oligocena para la unidad [43]. Tomando en cuenta todos estos datos la Fm. Vallecito resultaría Miocena o más joven.

Braccaccini (1946)	Furque (1963)	Borrello y Cuerda (1968)		Furque (1972)	Furque (1979)	
Grupo de las areniscas eólicas	Formación Ojo de Agua	Grupo Río Huaco	Formación Cauquenes	Formación El Áspero: b) facies volcánica a) facies sedimentaria	Grupo del Áspero	Formación Cauquenes
			Formación Cerro Morado			Formación Cerro Morado
			Formación Vallecito			Formación Vallecito

Fig. 2. Cuadro estratigráfico comparativo de la terminología empleada por diferentes autores para el intervalo estratigráfico correspondiente a la aquí considerada Formación Vallecito.

En cuanto a las relaciones estratigráficas de techo, son dos las unidades formacionales que aparecen por encima de la Fm. Vallecito en las localidades estudiadas, la Fm. Cerro Morado y la Fm. Vinchina (Fig. 1). La primera cubre a la Fm. Vallecito en afloramientos de las nacientes del río Guandacol y Ciénaga del Vallecito. Unos 15 km al sudoeste de esta última, en el sitio denominado El Fiscal, se cita una edad de $13,4 \pm 1,6$ Ma en zircones detríticos de un rodado andesítico de la Fm. Cerro Morado [40, 41]. Edades semejantes ($17,6 \pm 0,5$ Ma y $18,3 \pm 0,7$ Ma) fueron reportadas para coladas andesíticas de esta unidad [44] en el cerro Guachi (Fig. 1).

En la quebrada de La Flecha, la Fm. Vallecito subyace a areniscas fluviales incluidas en la Fm. Vinchina, en cuya base se señaló la presencia de una edad radimétrica $40K/40Ar$ (roca total) de $50,7 \pm 1,5$ Ma [33]. La posterior obtención de edades mediante dataciones $Pb206/U238$ de zircones detríticos en tobas han indicado edades más jóvenes. La sedimentación de la Fm. Vinchina habría comenzado alrededor de los 19 Ma [45] en la cuenca homónima (quebrada de La Troya, provincia de La Rioja), mientras que en la cuenca de La Troya, al norte de la quebrada de La Flecha, las dataciones señalan el comienzo de la sedimentación a los 15,6 Ma [46]; en ambas localidades también se reconocieron areniscas eólicas posiblemente correlacionables con la Fm. Vallecito por debajo de la Fm. Vinchina [47].

En la Fm. Vallecito, al menos en las localidades estudiadas, no se encontraron intercalaciones de niveles de tobas para realizar dataciones radimétricas que permitieran conocer la edad de depositación de las areniscas eólicas.

Aunque la información precedente expone la complejidad para estimar la edad de la Fm. Vallecito, si se toman los únicos datos publicados hasta el momento, con excepción de la

edad $40K/40Ar$ de $50,7 \pm 1,5$ Ma que resulta muy discordante al resto, la depositación de las areniscas eólicas se habría desarrollado desde los ca. 22 Ma y hasta los ca. 19 a 14 Ma (Mioceno temprano), dependiendo las edades antes mencionadas para las distintas localidades. No debe descartarse, entonces, que las sedimentitas eólicas sean (parcialmente?) diacrónicas en las distintas localidades mencionadas.

Metodología

El estudio paleoambiental de la Fm. Vallecito fue llevado a cabo mediante el levantamiento de perfiles estratigráficos en los cuales se analizaron los cuerpos sedimentarios mediante la identificación y descripción de litofacies y asociaciones de facies (AF) [48, 49, 50]. Las AF fueron estudiadas en función del análisis de elementos arquitecturales [51, 52]. Cada elemento arquitectural se define, además de por una determinada asociación de litofacies, por la geometría externa de los cuerpos sedimentarios, la naturaleza de las superficies que limitan estos cuerpos y el espesor y extensión lateral de los mismos [53].

La caracterización de las asociaciones de facies incluyó también la medición de paleocorrientes en las areniscas eólicas, con el propósito de aproximar el patrón general de distribución de paleovientos. Se midieron los rumbos de la dirección de máxima inclinación de las capas frontales y el valor de inclinación de las mismas, en los sets de estratificación entrecruzada planar, y el eje de simetría y su inclinación cuando se trataba de artesas. Una vez obtenido el valor de rumbo e inclinación regional de la unidad, los valores de paleocorrientes fueron rebatidos a la horizontal estereográficamente. Las mediciones se llevaron a cabo en diferentes niveles estratigráficos de la sucesión, en las tres localidades estudiadas. Los niveles fluviales resultan depósitos subordinados en la Fm. Vallecito y además presentan muy escasas estructuras entrecruzadas por lo que no pudieron realizarse estimaciones sistemáticas de valores de paleocorrientes para estas unidades.

Una de las primeras superficies limitantes definidas para el ambiente eólico fue la superficie de truncamiento múltiple (*multiple parallel-truncation bedding planes*) [54] para describir aquellos planos, de gran extensión areal, que cortan todos los sets entrecruzados previos, controladas por la posición del nivel freático. La duración de los eventos depositacionales fue luego relacionada a la escala física y geometría de los litosomas resultantes, estableciéndose un orden jerárquico con superficies de primero (cortan todas las estructuras eólicas precedentes), segundo (limitan sets entrecruzados) y tercer orden (superficies de reactivación dentro de los paquetes entrecruzados) [55]. Posteriormente, otros autores describieron otras superficies más extensas y de mayor jerarquía que las de primer orden, y que se interpretan como formadas durante períodos de estabilización de un campo de dunas [56, 57] o bien por la inundación del sistema eólico [58]. En este trabajo se utiliza el esquema de [58] (Tabla I) que combina el orden jerárquico e incorpora supersuperficies, las cuales están relacionadas al concepto de crecimiento episódico de los campos de dunas [59]. En la Tabla I se exponen también las escalas de tiempo que involucran la formación de cada superficie limitante [53].

En relación a las litofacies, debe destacarse la gran homogeneidad litológica de las areniscas eólicas de la Fm. Vallecito (areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación milimétrica), que es característico y diagnóstico de las sucesiones sedimentarias de origen eólico [60]. Es por ello que para poder discriminar con mayor resolución los procesos de transporte y depositación eólicos se utilizó para las facies eólicas una versión modificada del código de litofacies [48, 49]. En las Tablas II y III se expone la descripción de cada litofacies junto con los procesos de transporte y depositación interpretados para cada una de ellas.

Una de las diferencias más importantes entre las facies eólicas y fluviales que puede resaltarse es que la migración de óndulas eólicas determina laminaciones horizontales o entrecruzadas de muy bajo ángulo (aquí litofacies Shg y Slg, respectivamente), en lugar de entrecruzadas de alto ángulo (laminación ondulítica de corriente, litofacies Sr) como las óndulas subácuas. Estas laminaciones eólicas puede presentar gradación inversa de intralámina, gradación que a esta escala (láminas desde milimétricas y hasta 1 cm) se forma por la migración de óndulas eólicas por lo que constituye un elemento diagnóstico para el reconocimiento de facies eólicas [61]. La gradación inversa no siempre es distinguible, principalmente a ojo desnudo, por lo que se describieron como litofacies Shm y Slm aquellos niveles de areniscas finas a muy finas, bien seleccionadas, y con laminación milimétrica, comúnmente intercalados con las litofacies Shg y Slg, y que se interpretan también como depósitos de óndulas eólica (Tabla II). Todas estas litofacies corresponderían a los depósitos denominados *subcritically climbing translational strata* [62].

Otro tipo de laminación eólica, horizontal o entrecruzada de muy bajo ángulo, está formada por areniscas bimodales. Se trata de una laminación de alrededor de 1 cm de espesor, constituida por una delgada lámina basal de areniscas finas a muy finas y relieve negativo, cubierta por una lámina superior de areniscas finas a gruesas, que constituye un relieve positivo en los afloramientos (litofacies Shb, Slb). En este caso corresponderían a la migración de óndulas de gránulo o arena gruesa-muy gruesa (*granule aeolian ripples* de [63]).

Los paquetes entrecruzados eólicos, formados por areniscas finas a muy finas y muy bien seleccionadas, pueden resultar tabulares y planares (Spp), tabulares y con caras frontales asintóticas (Spa), en artesa (Ste), acunados (Spw, *wedge cross-lamination*) [64] o festoneados (Spf, *scalloped cross-bedding*) [65] cuando presentan numerosas superficies de reactivación dentro de los sets (Tabla II).

Tabla I. Cuadro comparativo del significado de las superficies limitantes según diferentes autores, procesos y escalas de tiempo involucrados

Stokes (1968)	Brookfield (1977)	Talbot (1985)	Kocurek (1988, 1996)	Langford y Chan (1988)	Proceso	Escala de tiempo (años) [53]
	Superficies de tercer orden		Superficies de reactivación (sR)		Reactivación de caras de avalancha de las dunas	$10^{-3} - 10^0$
	Superficies de segundo orden		Superficie de sobreimposición (sSI)		Migración de dunas sobre dunas	$10^1 - 10^2$
			Superficies de migración de interduna (sMI)		Migración de <i>draas</i> sobre <i>draas</i>	$10^2 - 10^4$
Superficies de truncamiento múltiple	Superficies de primer orden	Superficies limitantes regionales	Superficies (SS)	Superficies de inundación	Estabilización o inundación de un campo de dunas	$10^4 - 10^6$

Tabla II. Código de litofacies para depósitos eólicos utilizado en este trabajo

	Descripción	Interpretaciones
Shg	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación horizontal y gradación inversa de intralámina	Migración de óndulas eólicas de arena (sand aeolian ripples, Fryberger, 1992) sobre mesoformas de pequeño porte (ej. sombras de arena) o en áreas de interduna o manto eólico
Shm	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación horizontal masivas	Caída de granos en mesoformas de pequeño porte (ej. sombras de arena), o migración de óndulas eólicas de arena en interdunas y mantos eólicos
Shb	Areniscas bimodales, muy finas a gruesas, con laminación horizontal	Migración de óndulas de gránulo-arena gruesa (granule aeolian ripples de Fryberger, 1992) en áreas de interduna o manto eólico
Slg	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación entrecruzada de muy bajo ángulo y gradación inversa de intralámina	Migración de óndulas eólicas de arena sobre mesoformas de pequeño porte (ej. sombras de arena) o en áreas de interduna o manto eólico
Slm	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación entrecruzada de muy bajo ángulo masiva	Caída de granos o migración de óndulas eólicas de arena sobre mesoformas de pequeño porte (ej. sombras de arena) o en áreas de interduna o manto eólico
Slb	Areniscas bimodales, muy finas a gruesas, con laminación entrecruzada de muy bajo ángulo	Migración de óndulas de gránulo-arena gruesa sobre mesoformas de pequeño porte (ej. sombras de arena) o en áreas de interduna o manto eólico
Sre	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación ondulítica	Migración de óndulas eólicas
Sme	Areniscas finas a gruesas, masivas, pueden presentar rasgos de bioturbación	Niveles de deflación, que pueden aparecer rellenando hoyos, o arenas masivas por bioturbación
Shd	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación horizontal deformada	Deformación sinsedimentaria por bioturbación o licuefacción de fluidos porales de niveles previamente horizontales
Spd	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con laminación entrecruzada deformada	Deformación sinsedimentaria por deslizamientos gravitacionales en caras de sotavento de dunas
Spp	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con estratificación entrecruzada planar	Migración de dunas crecientes de crestas restas, con caras de sotavento dominadas por caída y flujo de granos
Spa	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con estratificación entrecruzada planar asintótica	Migración de dunas crecientes de crestas rectas, con caras de sotavento dominadas por caída y flujo de granos, y migración de óndulas eólicas en el pie de las dunas
Spf	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con estratificación entrecruzada planar festoneada	Migración de dunas crecientes de crestas rectas a ligeramente sinuosas, que sufren periódicas fluctuaciones en su forma o velocidad de migración
Spw	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con estratificación entrecruzada acuñaada	Migración de dunas crecientes de crestas sinuosas
Ste	Areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con estratificación entrecruzada en artesa	Migración de dunas crecientes de crestas sinuosas

La Fm. Vallecito se estudió en tres localidades, Ciénaga del Vallecito (CV) en la provincia de San Juan y quebrada de La Flecha (QLF) y nacientes del río Guandacol (NRG), en la provincia de La Rioja (Fig. 1), en las que se realizaron observaciones que fueron compiladas en perfiles estratigráficos característicos para cada área. Los espesores resultan de 234, 265 y 1200 m en las localidades NRG, CV y QLF, respectivamente.

Sedimentología de la Formación Vallecito

Elementos arquitecturales

El análisis de las areniscas eólicas de la Fm. Vallecito permitió reconocer nueve elementos arquitecturales que representan depósitos de manto eólico, distintos tipos dunas e interdunas (Fig. 3).

Tabla III. Código de litofacies para depósitos fluviales utilizado en este trabajo

	Descripción	Interpretaciones
Gm	Conglomerados masivos	Depósitos residuales o barras longitudinales gravosas
SGm	Areniscas gujarrosas masivas	Depósitos residuales de canal o niveles en barras gravosas o gravo-arenosas
Sp	Areniscas con laminación entrecruzada planar	Megaóndulas de crestas rectas
Sh	Areniscas finas a muy finas, con laminación horizontal	Depósitos de alto régimen de flujo o de corrientes muy débiles en el caso de las areniscas fangosas
Sr	Areniscas con laminación ondulítica	Óndulas de corriente subacuosa
Sm	Areniscas masivas	Depósitos residuales de canal o niveles en barras arenosas
Hr	Litofacies heterolíticas con laminación ondulítica	Depósitos alternantes de tracción y decantación (áreas de intercanal, cuerpos de agua efímeros, áreas de interduna)
Fl	Pelitas laminadas	Decantación en áreas de intercanal, de interduna o cuerpos de agua efímeros
Fm	Pelitas masivas	Decantación en áreas de intercanal, de interduna o cuerpos de agua efímeros

Elemento arquitectural MA: está constituido por paquetes tabulares, de 1 a 3 metros de espesor, de areniscas con laminaciones horizontales y de muy bajo ángulo (litofacies Shg, Shm, Shb, Slg, Slm y Slb, Tabla II, Fig. 3). En menor medida aparecen también areniscas masivas (Sme), horizontales y deformadas (Shd) o lentes aisladas de areniscas con laminación ondulítica (Sre). Texturalmente todas estas litofacies están formadas por arenas finas a muy finas y muy bien seleccionadas. Otros depósitos característicos son las areniscas bimodales (litofacies Shb, Slb) y las areniscas gruesas a muy gruesas, masivas (Sme), que conforman lentes de hasta 20 cm de espesor, con base cóncava y techo plano.

Los elementos MA pueden ocurrir apilados, limitados por superficies planas y subhorizontales, que se reconocen por la concentración de granulometrías más gruesas (areniscas gruesas a sábulo), que en ocasiones se asocian lateralmente a las lentes de Sme antes descritas. Por su parte, internamente este elemento arquitectural muestra en ocasiones paquetes de Shm-Slm-Shg- Slg-Sre, limitados por superficies convexas hacia arriba.

Interpretación: La textura, granulometría muy fina y homogénea laminación de estas areniscas, así como la presencia de niveles con gradación inversa de intralamina indican un origen eólico para las mismas. Particularmente la prevalencia de areniscas laminadas horizontales y de muy bajo ángulo permite interpretar al elemento MA como formado por la acreción vertical de un manto arenoso donde el proceso depositacional dominante fue la migración de óndulas eólicas [61]. Estas facies corresponden a los depósitos de manto eólico (*aeolian sand sheet*) [66, 67]. Las litofacies Sme y Smb indican procesos de bioturbación y deformación de los depósitos, debido posiblemente a la presencia de una parcial cubierta de vegetación y la acción de organismos, tal cual ocurre en los mantos eólicos del ambiente actual.

Los paquetes laminados y limitados por superficies convexas en el techo se interpretaron como originados por la acreción vertical de sombras de arena [68] o *zibars* [69, 70]. Los mantos de arena, por su parte, habrían estado sujetos a esporádica deflación, que formaron pequeños hoyos de deflación (representados por las lentes de arena gruesa) o bien a eventos mayores de erosión y concentración de clastos que determinaron pavimentos del desierto. En los afloramientos estudiados de la Fm. Vallecito las superficies que limitan los elementos MA presentan una extensión limitada a pocas decenas de metros por lo que no resultarían supersuperficies [57], sino que su orden jerárquico sería equivalente al de las superficies de sobreimposición (Tabla I), indicando periodos menores de estabilización o de deflación parcial del sistema eólico.

Elemento arquitectural MF: constituye bancos tabulares a lentiformes, de espesor promedio de 1 m y extensión lateral de entre 5 y 12 m, de areniscas finas a muy finas y muy bien seleccionadas. Predominan las litofacies Spp o Spa de pequeña escala, acompañadas por niveles de Shm, Slm, Slg, Sre (Fig. 3). Se encuentran limitados por superficies de sobreimposición, mayormente planas y horizontales o de bajo ángulo, y aparecen estrechamente asociados al elemento arquitectural MA.

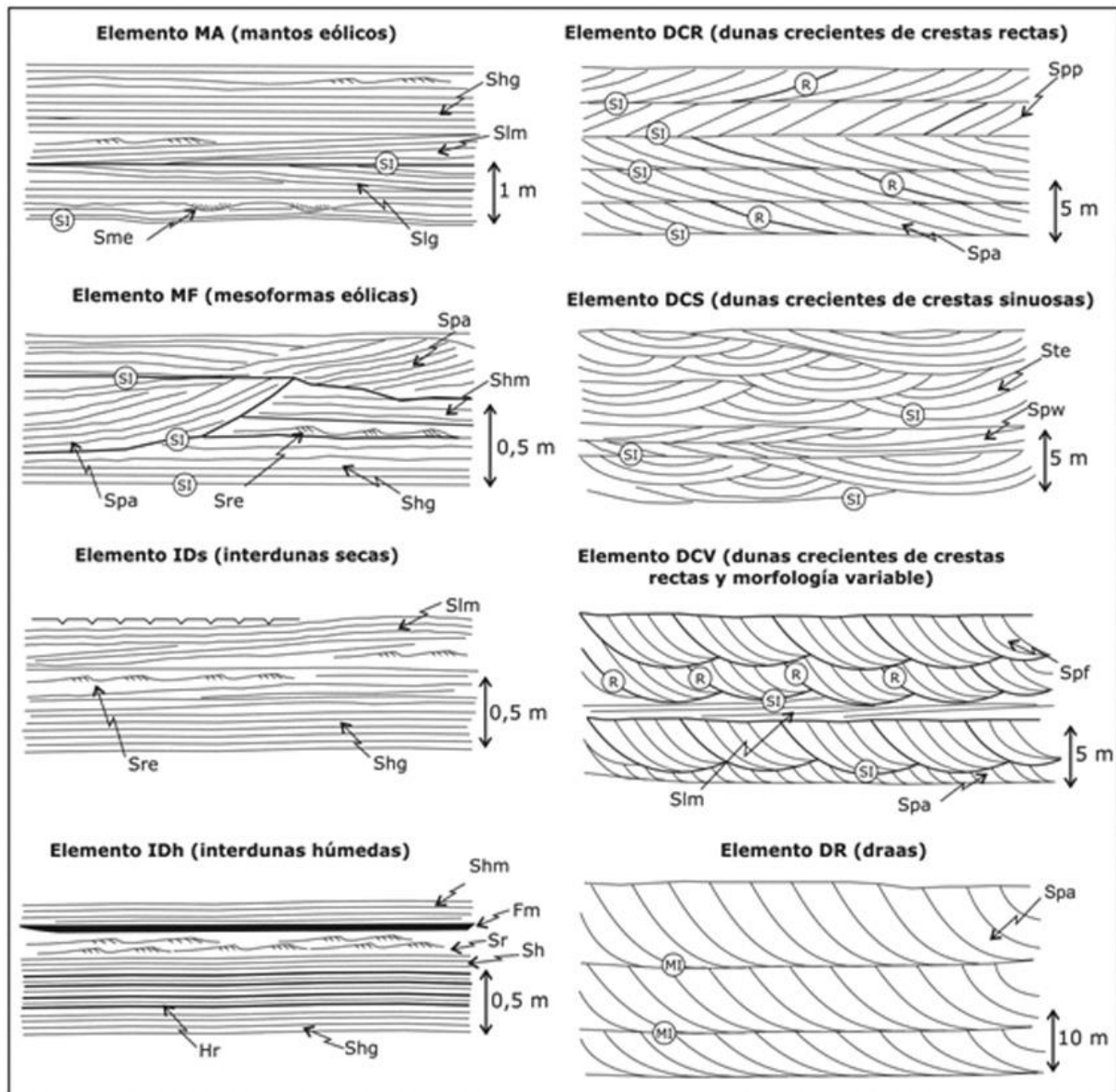


Fig. 3. Esquemas de los elementos arquitecturales eólicos definidos en este trabajo (código de superficies limitantes en Tabla I y de litofacies en Tabla II).

Interpretación: las areniscas entrecruzadas, y con la textura descripta, indican la migración de dunas eólicas [62, 71]. En función de su espesor menor al metro y asociación con facies horizontales pueden interpretarse como mesoformas eólicas del estilo de protodunas o *zibars* que ocurrían en un ambiente de manto eólico.

Las areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, con estratificación entrecruzada de alto ángulo, que conforman sets de gran escala (en promedio varios metros y hasta 20 m de espesor) representan la migración de dunas eólicas [62, 71]. Dentro de estos sets entrecruzados se reconocieron cuatro estilos básicos, que constituyen distintos elementos arquitecturales y cuya morfología responde a distintos tipos de dunas eólicas, en particular de dunas crecientes. Las geoformas crecientes presentan crestas perpendiculares a la dirección de viento predominante, y resultan entonces equivalentes a las dunas transversales, barjan y barjanoides descriptas en el ambiente actual [72]. En todas ellas los procesos de depositación dominantes son la caída y flujo (avalancha) de granos en las caras de sotavento [63], en tanto puede haber acumulación de arenas por la migración de óndulas eólicas al pie de las dunas así como deformación sinsedimentaria en las caras de sotavento que determinan niveles con la litofacies Spd.

Elemento arquitectural DCR: caracterizado por sets entrecruzados tabulares, limitados por superficies de sobreimposición planas y mayormente paralelas entre sí. Internamente, los sets presentan superficies de reactivación, que limitan paquetes de láminas en las caras frontales. Las litofacies Spp y Spa predominan en este elemento arquitectural, conformando sets de hasta 5 metros de potencia (Fig. 3). Esporádicamente, aparecen también rasgos de deformación sinsedimentaria (Spd) dentro de los sets entrecruzados. La presencia de sets entrecruzados planares indican la migración de dunas de crestas rectas (dunas transversales del ambiente actual) [72].

Elemento arquitectural DCS: formado por artesas (Ste) y sets entrecruzados acuñados (Spw), de extensión lateral de varios metros a decenas de metros y espesores menores a 5 m (Fig. 3). Las amplias dimensiones de las artesas (Fig. 4c) determinan que el reconocimiento de las mismas no siempre sea sencilla, necesitando afloramientos con secciones perpendiculares a la dirección de migración de las dunas suficientemente extensas. Por su parte, las superficies de sobreimposición que limitan los sets resultan cóncavas hacia arriba y de limitada continuidad lateral, determinando los paquetes descriptos como sets entrecruzados acuñados [64]. Estas características permiten interpretar a las formas de lecho como dunas de crestas sinuosas (dunas barján o de crestas barjanoides del ambiente actual).

Elemento arquitectural DCV: formado por sets entrecruzados, con espesores de pocos metros y geometría planar y festoneada (Spf, Figs. 3, 4d) que indican que las dunas crecientes de crestas rectas que determinaron estas unidades sufrían periódicas fluctuaciones en su geometría (altura o espaciamiento) o en la velocidad de migración [73], debido posiblemente, a vientos más variables que los que determinaron las geoformas antes descriptas. También es posible que la presencia de sets festoneados indique una menor disponibilidad de arena y de esta forma el retrabajo de los depósitos eólicos contenidos en las dunas.

Elemento arquitectural DR (draas): en los depósitos eólicos de la Fm. Vallecito se reconocieron sets entrecruzados de escala grande y gigante (entre 5 y 20 m espesor), en mayor medida de la litofacies Spa (Fig. 3), limitados por superficies de migración de interduna [57]. El espesor de los sets entrecruzados está relacionado con el ángulo de trepada del tren de dunas por

sobre el siguiente, pero también está fuertemente influenciado por el tamaño de la forma de lecho que le dio origen [74]. En este caso, el gran espesor de los sets entrecruzados, que en varios casos superan los 15 m (Fig. 4b), permiten interpretarlos como formados por la migración de *draas* o megadunas [76, 77]. Este tipo de geoforma eólica fue estudiada en campos eólicos actuales donde se describieron avalancha de granos en caras de sotavento de hasta 120 m de altura [74].

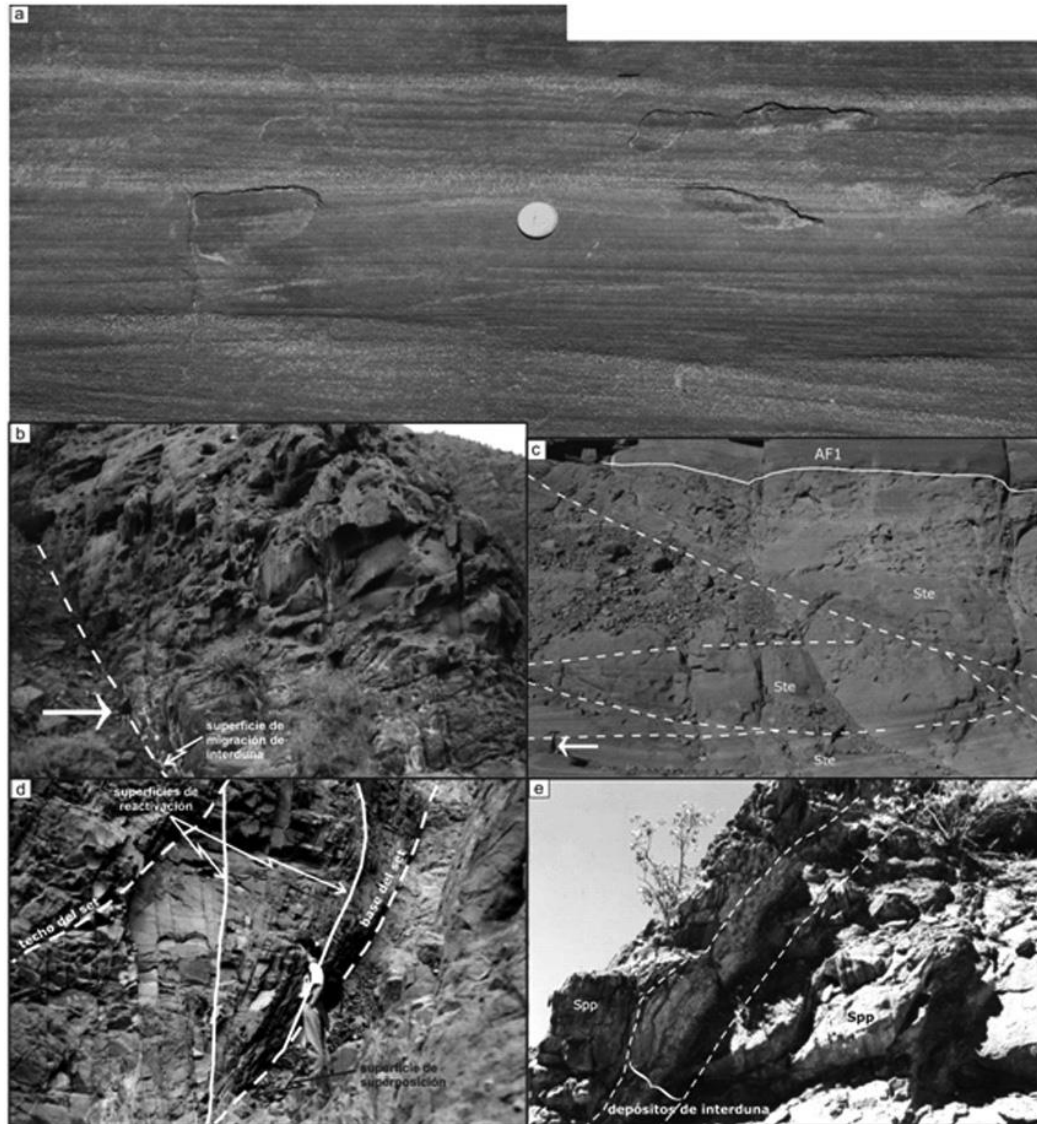


Fig. 4. Aspecto de las areniscas eólicas de la Fm. Vallecito: a, depósitos de manto eólico de la AF1 (localidad QLF); b, set entrecruzado planar de escala gigante, 20 metros de espesor (persona de escala indicada con la flecha) de la AF2 (localidad QLF); c, sets entrecruzados en artesa de gran escala (piqueta de escala indicada con la flecha) de la AF3 (localidad NRG); d, set entrecruzado festoneado de la AF5 (localidad QLF); e, depósitos de interduna húmeda de la AF3 (localidad QLF).

Elemento arquitectural IDs: en este caso se trata de paquetes tabulares, de menos de 1 m de espesor, formados por areniscas, finas a muy finas, con laminación horizontal (Shg, Shm) y entrecruzada de muy bajo ángulo (Slg, Slm) (Fig. 3). Muy ocasionalmente se reconocen intercalaciones de la litofacies Sre así como muy delgadas láminas de Fl con pequeñas grietas de desecación en el tope de los paquetes. Este elemento aparece interestratificado entre los elementos arquitecturales DCR, DCS, DCV y DR.

Interpretación: la presencia de depósitos muy delgados de óndulas eólicas, intercalados en las facies de dunas permite interpretar a los mismos como depósitos de interduna. La ausencia de estructuras de corriente indica que se trataba de interdunas secas [78], donde solo en raras ocasiones podría haber ocurrido la decantación de areniscas fangosas o pelitas en pequeñas acumulaciones de agua en las partes bajas de las interdunas y su posterior desecación y formación de grietas.

Tabla IV. Asociaciones de facies definidas para la Fm. Vallecito.

	Descripción	Paleoambiente
1	Paquetes tabulares de areniscas con laminación horizontal y entrecruzada de muy bajo ángulo, intercalaciones lenticulares y aisladas de areniscas con estratificación entrecruzada planar. Litofacies dominantes: Shg, Shm, Shb, Slg, Slm, Slb Litofacies accesorias: Sre, Sme, Spp, Spa Elementos arquitecturales: MA, ME	Mantos eólicos
2	Sets entrecruzados planares de escala grande a gigantes, muy escasos niveles de areniscas con laminación horizontal Litofacies dominantes: Spp, Spa Litofacies accesorias: Ser, Shg, Shm Elementos arquitecturales: DR, DCR (IDs)	Draas con dunas crecientes de crestas rectas sobreimpuestas, muy escasas áreas de interdunas secas
3	Sets entrecruzados acuñados y en artesa, de escala grande, con intercalaciones de areniscas y pelitas con laminación horizontal Litofacies dominantes: Ste, Spw Litofacies accesorias: Spa, Shg, Shm, Hr, Fl Elementos arquitecturales: DCS, IDh, IDs	Dunas crecientes de crestas sinuosas con áreas de interdunas húmedas
4	Estrecha asociación de conglomerados finos y areniscas gruesas a guijarrosas y areniscas finas, cubiertas por pelitas y areniscas finas laminadas Litofacies dominantes: Ste, Spw Litofacies accesorias: Spa Elementos arquitecturales: DCS, IDh	Sistema de interacción eólica-fluvial
5	Sets entrecruzados planares y festoneados, de escala grande Litofacies dominantes: Spf, Spa Litofacies accesorias: Spp Elementos arquitecturales: DCV, DCR	Dunas crecientes de morfología variable

Elemento arquitectural IDh: en este elemento además de las litofacies descritas en el elemento IDs se le suman niveles heterolíticos y pelíticos laminados (en ocasiones con grietas de desecación y óndulas de adhesión; litofacies Hr, Sr, Fl) y de areniscas muy finas fangosas (Sh) (Fig. 3). En este caso se trata de bancos lenticulares (Fig. 4e), de muy escasa continuidad lateral (menos de 5 m), los cuales presentan un color rojizo característico.

Interpretación: de forma semejante al elemento IDs se trata aquí de depósitos de interduna, pero donde la sedimentación ocurrió tanto por procesos eólicos (migración de óndulas) como subácuos (decantación de fangos alternante con migración de óndulas de corriente), determinado interdunas húmedas [78].

Asociaciones de facies

El análisis sedimentológico de las secciones estratigráficas relevadas permitió reconocer cinco asociaciones de facies (AF) en la Fm. Vallecito (Tabla IV), formadas por determinados elementos arquitecturales, y donde cada AF representa distintos estadios en la evolución de un sistema eólico. Otro elemento característico de la Fm. Vallecito es el color, típicamente morado para el grueso de la sucesión (paquetes eólicos), mientras que los niveles de origen mixto, fluvialeólico, resultan gris verdosos.

AF1: está dominada por areniscas finas a muy finas, y en menor medida aparecen areniscas medianas a muy gruesas, organizadas en el elemento arquitectural MA, y con delgadas (entre 20 cm y 1 m) intercalaciones del elemento MF (Fig. 4). En el perfil de QLF esta unidad alcanza su mayor espesor, 60 m que ocurren en la base de la Fm. Vallecito, mientras que en la localidad NRG la AF1 aparece en el techo de la sucesión, conformando un persistente nivel, por varios kilómetros de extensión lateral y hasta 15 m de potencia máxima (Figs. 1, 5). En los afloramientos de la Fm. Vallecito en la localidad CV no se reconocieron depósitos de la AF1.

Interpretación: La presencia de elementos arquitecturales que indican la depositación a partir de la acreción vertical de mantos de arenas eólicas y mesoformas eólicas, sumado al gran espesor que alcanzan estos depósitos (varios metros a decenas de metros), permite interpretar a la AF1 como un subambiente de manto eólico. Los mantos eólicos generalmente constituyen un área de sedimentación eólica periférica a un campo de dunas o mar de arena [66], y en ocasiones pueden resultar un ambiente en sí mismos, asociados a planicies fluviales efímeras (ej. campo de Talampaya, provincia de La Rioja) [79]. En el caso de la Fm. Vallecito se interpreta la primera situación debido a la asociación con depósitos de dunas y por su posición estratigráfica en la base o techo de la sucesión eólica.

Los afloramientos de la AF1 en la localidad NRG, con respecto a aquellos que aparecen en la QLF, presentan mayor cantidad de superficies limitantes de sobreimposición, marcadas por la concentración de granulometrías más gruesas y por tramos con un relieve irregular, que indican mayor frecuencia de periodos de estabilización y/o deflación de la cubierta eólica. Esta característica y su posición en el tope de la sucesión eólica, que pasa luego a depósitos fluviales, podría indicar que los depósitos de manto eólico de la localidad NRG conformarían el estadio final del sistema eólico, mientras que en las otras dos localidades estudiadas, CV y QLF, los depósitos de dunas fueron erosionados por procesos sedimentarios posteriores.

AF2: se incluyó en esta unidad a un conjunto de areniscas finas a muy finas, que aparecen en sets tabulares de estratificación entrecruzada planar, conformando los elementos arquitecturales DR y DCR, donde el primer elemento resulta ampliamente dominante, con numerosos sets de más de 10 m de espesor. De forma muy subordinada se intercalan niveles centimétricos del elemento IDs. En la localidad QLF esta unidad se apoya sobre facies de manto eólico (AF1), alcanzando un espesor de 400 m, mientras que en los afloramientos de NRG y CV la Fm. Vallecito se inicia con depósitos de la AF1 con espesores algo menores, de 94 m y 150 m respectivamente (Fig. 5).

Interpretación: la prevalencia de sets entrecruzados de más de 1 m de espesor indica que la acumulación de la AF2 se debió a la migración de draas, que por la morfología de los sets corresponderían a geoformas crecientes de crestas rectas. Por su parte, la muy estrecha asociación, intercalación de paquetes de DR con otros del elemento DCR permite interpretar a estos últimos como producto de la migración de dunas crecientes de crestas rectas, por sobre los draas, de forma similar a lo observado en campos de dunas actuales [74]. La escasa presencia de depósitos de interduna, indicados por el elemento IDs, sugiere un campo de dunas y *draas* con interdunas muy estrechas [24].

La medición de paleocorrientes en los sets entrecruzados de la AF2 mostraron caras frontales inclinando hacia el norte (Azimuth 0,7°, dispersión 82,3°, 32 mediciones; Fig. 5), que permiten inferir paleovientos del cuadrante sur.

AF3: también formada por areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas. La característica distintiva de esta asociación de facies es la presencia de sets entrecruzados acuñaos y en artesa (elemento arquitectural DCS), con intercalaciones lenticulares de los elementos IDs y IDh. Este último elemento está particularmente bien desarrollado en la localidad QLF. En los tres perfiles analizados el contacto con la subyacente AF2 resulta transicional. En las localidades NRG y CV se presenta como un único intervalo, de 125 m y 60 m respectivamente (Fig. 5), mientras que en QLF alcanza un espesor de 400 m, siendo dos veces recurrente en el perfil (Fig. 5).

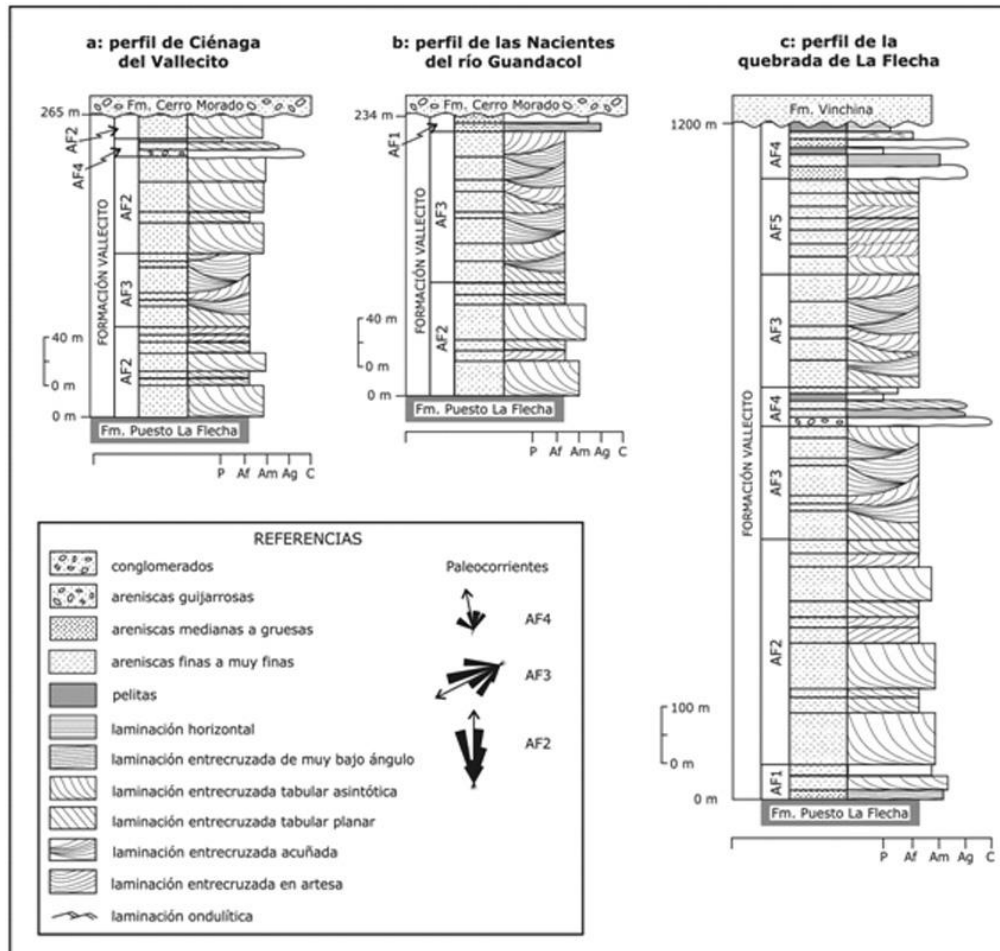


Fig. 5. Perfiles de la Fm. Vallecito en las tres

Interpretación: la AF3 indica un cambio significativo en la morfología y dimensiones de las dunas que constituían el campo eólico representado por la Fm. Vallecito, esto es un pasaje de dunas y *draas* crecientes de crestas rectas a dunas crecientes de crestas sinuosas. A su vez, éstas últimas constituían trenes de dunas con áreas de interduna más amplias que las representadas por la AF2, y una sedimentación mixta, eólica y subácuea (interdunas secas y húmedas).

Las paleocorrientes medidas en la AF3 indican paleovientos del sudeste, según el promedio de inclinación de las caras frontales (Azimuth 242,9°, dispersión 72,9°, 36 mediciones; Fig. 5).

AF4: esta asociación de facies muestra importantes cambios litológicos en relación a las anteriormente descritas, destacándose la presencia de conglomerados finos y areniscas

guijarrosas, de característico color gris verdoso, junto con espesores de pelitas laminadas y masivas moradas. Esta unidad aflora únicamente en la localidad QLF, siendo dos veces recurrente en la parte superior de la sucesión (Fig. 5). Conforman paquetes lenticulares que en decenas de metros se acuñan lateralmente entre los paquetes morados de origen eólico.

En el desarrollo de la AF4 fueron identificados dos conjuntos principales, uno inferior de color gris verdoso y mayor granulometría y otro por encima morado y texturas finas a muy finas. El paquete inferior está formado por conglomerados finos y areniscas gruesas a guijarrosas (litofacies Gm, SGm, Sm; y, en menor medida y en orden de abundancia, litofacies Sh, Sp, Sr), que conforman bancos tabulares a lentiformes, con bases irregulares y de hasta 3 metros de potencia. Entre estos niveles se intercalan areniscas masivas o con laminación horizontal o entrecruzada de muy bajo ángulo, generalmente bimodales (litofacies Sme, Shb, Slb), que exhiben mejor selección textural que las anteriores. Desde el punto de vista arquitectural, y en función de la predominancia de facies producto de corrientes subácueas, estas rocas pueden ser descritas como formando el elemento arquitectural CH [48, 49].

Por encima de las facies anteriores, y con un espesor máximo de 4 metros, aparecen limolitas y arcilitas, por lo general laminadas (litofacies Fl, Fm), entre las que se intercalan varios niveles de areniscas muy finas, con laminación ondulítica y heterolítica (litofacies Sr, Hr), y constituyen el elemento OF [48, 49].

Interpretación: la importante participación de granulometrías gruesas, con estructuras de corriente, estratificadas en bancos lentiformes de bases erosivas, sugiere la existencia de depósitos fluviales [49]. La sedimentación habría estado dominada por depósitos residuales de canal (litofacies Gm, SGm, Sm), depositación en lecho plano de alto régimen (Sh) y esporádica migración de megaóndulas y óndulas de corriente (litofacies Sp, Sr), que sugiere crecidas mayormente mantiformes en canales poco definidos [80]. Por su parte, la intercalación de niveles de areniscas con Shb y Slb, producto de la migración de óndulas eólicas, indica una génesis compleja, con procesos fluviales y eólicos, semejante a los descritos en ambientes actuales [70, 81] y por en facies antiguas [70, 82]. Las limolitas, arcilitas y areniscas muy finas que cubren los depósitos anteriores pueden ser interpretadas como depositadas en pequeños cuerpos de agua efímeros.

La intercalación de la AF4 dentro de depósitos de dunas eólicas (AF3, AF5), acuñándose además lateralmente en pocas decenas de metros, junto con la presencia de facies eólicas íntimamente asociadas a los depósitos subácueos, sugiere una sedimentación producida por una progradación fluvial dentro del sistema eólico. Las facies finas depositadas por decantación podrían relacionarse a la formación de pequeños cuerpos de agua temporarios debido al endicamiento de los canales por la migración de dunas eólicas. Se destaca que estas facies finas son cubiertas luego por areniscas entrecruzadas eólicas incluidas en la AF5 (Fig. 5).

AF5: las areniscas finas a muy finas, muy bien seleccionadas, de esta unidad están organizadas arquitecturalmente en los elementos DCV y DCR, sin intercalaciones de los elementos IDh o IDs. En esta asociación, además de la litofacies Spf, resultan muy abundantes los sets con caras frontales asintóticas y donde, en algunos casos, se reconocieron pequeñas láminas con gradación inversa de intralámina. Por lo general, el espesor de los paquetes entrecruzados no supera los 2 metros, aunque en algunos pocos casos se han observado sets de hasta 6 metros de potencia. La AF5 aparece únicamente en la localidad QLF, donde alcanza un espesor de 150 metros y aparece hacia el tope de la sucesión (Fig. 5).

Interpretación: la presencia de sets tabulares de estratificación entrecruzada (Spp, Spa y Spf) indica que los depósitos de la AF5 son el resultado de la migración de dunas

crecientes de crestas rectas. Por su parte, el elemento DCV indica que parte de estas dunas sufrían periódicas fluctuaciones en su morfología (altura o espaciamiento) y/o velocidad de migración [73].

Las capas entrecruzadas de la AF5 (Azimuth 348,4°, dispersión 87,3°, 24 mediciones; Fig. 5) sugieren paleovientos también del sur, semejantes a los sets de la AF2.

Consideraciones estratigráficas

Una de las problemáticas que presentan las sucesiones sedimentarias cenozoicas del noroeste de Argentina es la realización de correlaciones sustentables en vista de la gran fragmentación que presentan, en muchos casos, los afloramientos de las unidades incluidas dentro de una misma denominación formacional. Esta fragmentación puede ser producto de la deformación andina que estructuró el relieve actual de la región o bien que las sucesiones que fueron incluidas dentro de una misma Formación, al haber sido correlacionadas litológicamente o por sus relaciones estratigráficas, podrían resultar en rigor unidades depositadas en distintas cuencas sedimentarias y que, por lo tanto, no tuvieron continuidad al momento de la sedimentación. Para la resolución de estas alternativas es necesario no solo obtener dataciones numéricas de las rocas sino también realizar investigaciones sedimentológicas, estructurales, entre otras, que permitan reconstruir el desarrollo de las cuencas sedimentarias (configuración paleogeográfica, relleno sedimentario, evolución, etc.).

La Fm. Vallecito no se encuentra ajena a esta problemática, y aunque algunos estudios fueron realizados [12, 13, 40, 41] es opinión de la autora que son necesarios más análisis, tanto cronológicos (en este caso termocronología detrítica ante la ausencia de niveles de tobas, al menos en los afloramientos estudiados) como de análisis de cuenca, entre otros, para arribar a una mejor comprensión del significado estratigráfico de este conjunto de areniscas eólicas.

Los resultados de la presente contribución reforzarían la correlación litológica de las areniscas eólicas (Fm. Vallecito) de las localidades relevadas (Fig. 1) propuesta, en tanto el origen eólico de las areniscas entrecruzadas y su asociación con la facies volcánica de la Fm. Cerro Morado, en las hojas geológicas [12, 13, 40, 41] (Fig. 2). Además de estos elementos, las interpretaciones aquí presentadas muestran un patrón semejante en el ordenamiento litofacial-arquitectural de esta sucesión sedimentaria. En las tres localidades analizadas los primeros paquetes entrecruzados resultan de gran potencia (numerosos sets de más de 10 m de espesor), que pueden ser descriptos mediante los elementos arquitecturales DR y DCR (Fig. 3) y fueron interpretados como depósitos de *draas* con dunas menores sobreimpuestas (morfología de dunas crecientes de crestas rectas) (AF2, Fig. 5). En el perfil de QLF estos paquetes se apoyan sobre areniscas laminadas horizontales (elementos ME y MF, Fig. 3), interpretándose que allí la depositación eólica comenzó con facies de manto eólico (AF1, Fig. 5).

Los *draas* fueron luego reemplazados, en las tres columnas estratigráficas y de forma transicional, por dunas crecientes de crestas sinuosas (AF3, Fig. 5), evidenciadas por una morfología distinta de los sets entrecruzados (elemento DCS, Fig. 3). El perfil del sitio CV muestra nuevamente la migración de *draas* y dunas sobreimpuestas de crestas rectas sobre las dunas sinuosas (AF2, Fig. 5).

Apoyándose sobre los sets entrecruzados de las AF2 y AF3, se observó en los tres perfiles un importante cambio facial, donde los depósitos de dunas pasan a rocas de origen mixto, fluvialeólico (AF4 en CV y QLF, Fig. 5) o de manto eólico con numerosos rasgos de

deflación y presencia de areniscas gruesas y muy gruesas (AF1 en NRG, Fig. 5). Un dato adicional que merece ser destacado es la composición petrográfica de los niveles de la AF4. Las areniscas gris verdosas de la AF4 resultan casi exclusivamente arenitas líticas, dominadas por fragmentos de rocas volcánicas (promedio 58%), mayor porcentaje de plagioclasas (24%) que de feldespatos potásicos (8%) y muy bajos porcentajes de cuarzo (menos de 10%) [83]. Asimismo, los conglomerados que se intercalan con estas areniscas están compuestos mayoritariamente por clastos de volcanitas (andesitas, dacitas y riolitas) [14]. Esta misma composición aparece en las rocas que constituyen la Fm. Cerro Morado (conglomerados y aglomerados aluviales y niveles volcánicos), que cubren las areniscas eólicas en CV (Figs. 1, 5). En función del origen fluvial de algunos de los niveles de la AF4 y de su composición litológica se interpreta que estos depósitos fueron producto de la progradación de cuñas clásticas aluviales desde el arco volcánico representado por la Fm. Cerro Morado [40, 41, 44]. El relieve generado por este arco volcánico habría producido una reactivación de las áreas de aporte, al principio promoviendo facies fluvio-eólicas para luego reemplazar totalmente la sedimentación eólica (sitios CV y NRG, Fig. 5).

En la localidad QLF la actividad fluvial solo quedó registrada como una intercalación de depósitos mixtos dentro de los paquetes entrecruzados (Fig. 5), debido posiblemente a una mayor lejanía del ambiente volcánico. Luego entonces continuó la sedimentación eólica dada por la migración de las mismas dunas de crestas sinuosas (AF3, Fig. 5). Otro rasgo destacable de la AF3 en esta localidad es la intercalación de depósitos de interduna húmeda que indican un nivel freático más somero y mayor disponibilidad de agua en el sistema que podría estar relacionado a la reactivación fluvial interpretada por las facies fluvio-eólicas de la AF4.

Los últimos tramos de la columna de QLF (AF5, Fig. 5) evidencian un nuevo cambio en la morfología de las dunas, representadas por los elementos DCV y DCR (Fig. 3). Hacia el tope la sedimentación eólica fue aquí también interrumpida, primero parcialmente por facies de interacción eólica-fluvial (AF4, Fig. 5) y finalmente con depósitos fluviales (Fm. Vinchina).

Otro elemento que evidenciaría un origen común de las rocas de la Fm. Vallecito estudiadas está representado por la medición de paleocorrientes, ya que se obtuvieron las mismas orientaciones en cada facies en las tres localidades analizadas [13].

Además del patrón semejante de facies, y el característico color morado de los intervalos eólicos de las sucesiones estudiadas, las areniscas eólicas de los tres perfiles estudiados muestran una semejante composición petrográfica. Están formadas por arenitas líticas a feldespático-líticas, dominadas por fragmentos líticos (46%) de rocas volcánicas ácidas a mesosilícicas, metamórficas (pizarras y esquistos) y en menor cantidad sedimentarias, seguido por cuarzo (30%) y mayor proporción de feldespatos potásicos (15%) que de plagioclasas (9%) [83].

Finalmente, y a pesar de la falta de certezas sobre la edad de las areniscas eólicas, la Fm. Vallecito y las unidades cenozoicas asociadas a ella muestran un patrón estratigráfico muy semejante en las cuencas de Bermejo [40, 41], La Troya [33], Vinchina [84] y Rodeo-Iglesia en la Precordillera Central [85]. La sucesión comienza con capas rojas de areniscas y pelitas, de sistemas fluviales efímeros de baja energía y lacustres (Fm. Puesto La Flecha), cubiertas por las areniscas eólicas (Fm. Vallecito) que en varios sitios (CV, QLF y Precordillera Central) presentan intercalaciones de niveles fluviales con fuerte composición volcanoclástica (semejante a la Fm. Cerro Morado). Sobre las areniscas eólicas aparecen nuevamente depósitos fluviales de alta energía (Fm. Vinchina), que en algunas localidades se intercalan además con depósitos piroclásticos (Fm. Cerro Morado).

Consideraciones paleoclimáticas

La predominancia de areniscas que indican la migración de dunas eólicas, conformando afloramientos que presentan una extensión lateral de cientos a miles de metros y espesores de entre 200 y 1200 metros, en cada una de las localidades estudiadas, indican que la Fm. Vallecito representa la depositación en extensos campos de dunas o mares de arena [86]. El elemento esencial para la generación de este tipo de ambiente sedimentario es la presencia de condiciones climáticas áridas a semiáridas, como ocurre en los mares de arena y campos de dunas actuales (ej. Desiertos arenosos del Sahara, Namibia, Taklamakán, oeste de América del Norte, Atacama, centro de Australia, entre otros). Las áreas desérticas están asociadas principalmente a latitudes subtropicales, al interior de grandes continentes o regiones con efecto de sombra pluviométrica (*rain shadow*). Las unidades cenozoicas andinas se habrían depositado fundamentalmente en este último tipo de desierto, desarrollado por un importante levantamiento de la Cordillera de los Andes entre ca. 20 y 15 Ma, que generó un significativo alto topográfico bloqueando la entrada de humedad desde el Pacífico [11, 40, 41, 87].

En estos paleodesiertos cenozoicos se desarrollaron tanto sistemas efímeros, fluviales (ej. Fm. Vinchina) [88] y lacustres (Fm. Río Mañero) [89], entre otras muchas unidades [1], como sistemas de dunas eólicas (formaciones Vallecito, Mariño, Pachaco, Los Llanos, Santo Domingo, Laguna Brava, Angastaco; referencias en la Introducción). La ocurrencia de numerosas unidades eólicas, varias de las cuales podrían resultar de edad miocena temprana, estaría indicando condiciones climáticas más extremas que durante la sedimentación de las sucesiones fluviales. Condiciones de mayor aridez, con muy escasa cubierta vegetal y limitada actividad fluvial que permitieran el desarrollo y migración de dunas eólicas, en varios casos de gran envergadura (ej. *draas* como los aquí interpretados en la AF2) y ocupando amplios sectores de las cuencas sedimentarias (gran continuidad lateral de las areniscas eólicas).

A nivel regional semejantes condiciones climáticas áridas fueron interpretadas para el Mioceno temprano a partir del registro sedimentario de otras cuencas de la región sur de América del Sur [10]. Mientras que a nivel global, entre los ca. 27 y 15 Ma, se interpretó la presencia de una tendencia de calentamiento y una reducción de la extensión del hielo antártico [90].

A pesar de que los sistemas eólicos se asocian a climas áridos [91 - 94] es importante tener presente que no solo el clima puede condicionar la acumulación de facies eólicas [95]. Los componentes que favorecen el desarrollo de los sistemas eólicos, al considerarlos en un contexto estratigráfico y de cuencas sedimentarias, son el aporte de sedimentos, la disponibilidad del mismo para ser transportado por el viento y una suficiente capacidad transporte por el viento [96]. Los dos últimos elementos están íntimamente asociados a condiciones áridas mientras que un alto aporte de sedimentos puede ocurrir bajo distintas condiciones climáticas. De este modo, un gran aporte de arenas puede posibilitar la formación de dunas aún cuando las condiciones climáticas no resultaran tan extremas. Asimismo, aún en sistemas áridos e hiperáridos puede producirse sedimentación subáerea [97], por ejemplo por la presencia de sistemas fluviales alóctonos. Es por ello que al analizar el significado paleoclimático de las sucesiones eólicas deben también considerarse estos elementos y evaluar distintas posibilidades que hubieran favorecido la sedimentación eólica.

Además de los controles que posibilitan la formación de un ambiente eólico, para la generación de un registro sedimentario eólico son necesarias la acumulación y preservación de

los sedimentos depositados. De esta manera, la generación de importantes espesores de arenaseólicas requiere tanto que las condiciones propicias de formación se mantengan por un periodo prolongado de tiempo (al menos miles de años) [86] como que estos sistemas eólicos se desarrollen en cuencas sedimentarias con altas tasas de subsidencia [24].

Las espesas sucesiones eólicas cenozoicas de las cuencas andinas del oeste-noroeste de Argentina estarían indicando una interacción positiva entre factores climáticos (condiciones áridas) y tectónicos (alta tasa de subsidencia) que posibilitaron la formación de extensos mares de arena y la concomitante acumulación y preservación de las arenas eólicas, ya sea durante un intervalo de tiempo determinado o bien a lo largo de varios momentos de la historia geológica e estas cuencas.

Conclusiones

A pesar de que a primera vista las areniscas de la Fm. Vallecito se vislumbran como una unidad de gran homogeneidad de facies sedimentarias un análisis detallado de la arquitectura de los cuerpos sedimentarios (litofacies, estructuras sedimentarias y estilos de los paquetes entrecruzados, geometría, superficies limitantes, espesor y extensión lateral) permitió diferenciar ocho elementos arquitecturales los cuales representan depósitos de manto eólico, de distintos tipos dunas eólicas y de interdunas secas y húmedas (Fig. 3). Dentro de los paquetes entrecruzados se reconocieron depósitos de *draas* con dunas crecientes de crestas rectas sobreimpuestas, de dunas crecientes de crestas sinuosas, dunas crecientes de crestas rectas y morfología variable.

Estos elementos, por su parte, se agrupan espacial- y genéticamente a lo largo de las sucesiones sedimentarias, determinando cinco asociaciones de facies las cuales representan distintos estadios en la evolución del sistema eólico de la Fm. Vallecito (Tabla IV, Fig. 5). Las asociaciones AF1, AF2, AF3 y AF5 muestran la acumulación de sedimentos debido a procesos eólicos como acreción vertical de mantos eólicos o migración de distintas morfologías de dunas, con o sin áreas de interdunas. También se reconocieron depósitos producto de la interacción de procesos eólicos y fluviales (AF4), interpretados como el registro de incursiones fluviales en el sistema eólico, debido a la progradación de cuñas clásticas aluviales por reactivaciones de las áreas de aporte. En función de la composición petrográfica muy rica en clastos de origen volcánico de estos niveles fluviales y la asociación de techo de la Fm. Vallecito con la Fm. Cerro Morado, de semejante composición volcániclastica, podría considerarse que la sedimentación eólica fue parcialmente coetánea con el arco volcánico representado por la Fm. Cerro Morado [44].

El similar arreglo de facies, composición petrográfica de las areniscas y patrones de paleocorrientes permitiría realizar una correlación litoestratigráfica de las sucesiones eólicas desarrolladas en las tres localidades relevadas (CV, NRG, QLF, Fig. 1). La información cronológica disponible [41, 42, 44, 45, 46, 47] indica que esta importante sedimentación eólica, que generó sucesiones de entre 200 y 1200 metros de espesor y cientos a miles de metros de extensión lateral, habría ocurrido durante el Mioceno temprano.

Aun considerando que la presencia de depósitos eólicos no es prueba *sine qua non* de aridez [95, 97] las espesas areniscas eólicas que indican la predominancia del proceso de migración de dunas eólicas, resultaría una evidencia de la presencia de condiciones áridas durante el Mioceno temprano. La posible existencia de una sedimentación sincrónica o parcialmente sincrónica de las unidades eólicas andinas (Vallecito, Pachaco, Los Llanos, Santo Domingo, Laguna Brava, Angastaco), la cuál debe ser confirmada, reforzaría la interpretación

de condiciones climáticas extremas durante este intervalo de la evolución de las cuencas andinas. A nivel regional semejantes condiciones climáticas áridas fueron interpretadas para el Mioceno temprano a partir del registro sedimentario de otras cuencas de la región sur de América del Sur [10].

Finalmente, la generación de un espeso registro sedimentario eólico no se relaciona únicamente con las condiciones de sedimentación sino también que la acumulación y preservación de estos paquetes eólicos, que resultan muy lábiles a la erosión fluvial, señalan altas tasas de subsidencia durante la acumulación de estos depósitos [24].

Agradecimientos

El presente trabajo se basa en algunas de las investigaciones realizadas durante la realización de la tesis doctoral de la autora, un especial agradecimiento entonces a quien fuera mi director de tesis, Dr. Carlos O. Limarino, y el financiamiento dado por los proyectos de investigación de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT X866 y UBACyT X213) y del CONICET PIP 5187. La autora agradece el permanente apoyo provisto por el Departamento de Ciencias Geológicas de la Universidad de Buenos Aires y el CONICET. La lectura crítica realizada por la Dra. Patricia L. Ciccioli permitió mejorar el manuscrito original. Un muy cordial agradecimiento a la Academia Nacional de Ciencias Físicas, Exactas y Naturales por el reconocimiento dado con el Premio Estímulo 2012 y la invitación a publicar la presente contribución.

Referencias

- [1] V.A. Ramos, en *Geología Argentina*, R. Caminos (Editor), Instituto de Geología y Recursos Minerales, Buenos Aires, (1999).
- [2] V.A. Ramos, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **25**, 359 (1970).
- [3] T.E., Jordan, B.L., Isacks, R.W., Allmendinger, J.A., Brewer, V.A. Ramos & C.J. Ando, *GSA Bulletin* **94**, 341 (1983).
- [4] G.H. Ré & S.P. Barredo, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **48**, 241 (1993).
- [5] F. Ruiz & A. Introcaso, *J. S. Am. Earth Sci.* **14**, 655 (2001).
- [6] G., Bossi, S. Georgieff, I. Gavriloff, L. Ibáñez & C. Muruaga, *J. S. Am. Earth Sci.* **14**, 725 (2001).
- [7] C.O. Limarino, A. Tripaldi, S.A. Marensi, L.I. Net, G. Re & A.T. Caselli, *J. S. Am. Earth Sci.* **14** (7), 751 (2001).
- [8] F. Martina, F.M. Dávila & R.A. Astini, *Sed. Geol.* **186**, 51 (2006).
- [9] J.A. Salfity & R.A. Marquillas, *Cenozoic Geology of the Central Andes of Argentina*, SCS Publisher, Salta (2011).
- [10] J.P. Le Roux, *Sed. Geol.* **247**, 1 (2012).
- [11] M.V. Irigoyen, K.L. Buchan & R.L. Brown, *GSA Bulletin* **112**, 803 (2000).
- [12] J.P. Milana, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **48**, 283 (1993).
- [13] A. Tripaldi, *Análisis sedimentológico de depósitos eólicos de valles intermontanos, su aplicación al estudio de secuencias terciarias del noroeste argentino*, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2002).
- [14] J.P. Milana, M. Cevallos, A.M. Zavattieri, M. Prámparo & O.H. Papú, *XII Congreso Geológico Argentino, Actas II*, 226 Mendoza (1993).
- [15] M. Ezpeleta, F.M. Dávila & R.A. Astini, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **61**, 171 (2006).
- [16] F.M. Dávila & R.A. Astini, *Rev. Geol. Chile* **30**, 187 (2003).
- [17] F.M. Dávila, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **60**, 32 (2005).

- [18] A.L. Garrone, F.M. Dávila & R.A. Astini, *XVII Congreso Geológico Argentino Actas IV*, 111 (2008).
- [19] H. Vizán, S. Geuna, R. Melchor, E.S. Bellosi, S.L. Lagorio, C. Vásquez, M.S. Japas, G. Ré & M. Do Campo, *Tectonophysics* **583**, 105 (2012).
- [20] F. Hongn, C. del Papa, J. Powell, P. Payrola, I. Petrinovic & R. Mon, en *Cenozoic geology of the Central Andes of Argentina*, J.A. Salfity & R.A. Marquillas (Editores), Salta, SCS Publisher (2011).
- [21] B. Carrapa, S. Bywater-Reyes, P.G. DeCelles, E. Mortimer & G.E. Gehrels, *Basin Res.* **23**,1(2011).
- [22] C.S. Swezey, *SEPM Special Publication* **77**, 207 (2003).
- [23] S.G. Fryberger & T.S. Ahlbrandt, *Z. Geomorphol.* **23**, 440 (1979).
- [24] G. Kocurek & K.G. Havholm, en *Siliciclastic sequence stratigraphy, recent developments and applications*, P. Weimer & H.W. Posamentier (Editores), American Association of Petroleum Geologists Memoir **58**, 393 (1993).
- [25] A.D. Miall, *Earth Sci. Rev.* **22**, 261 (1985).
- [26] A. Gansser, *J. Geol. Soc.* **129**, 93 (1973).
- [27] R. Somoza & M.E. Ghidella, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **60**, 797 (2005).
- [28] B.L. Isacks, T.E. Jordan, R.W. Allmendinger & V.A. Ramos, *V Congreso Latinoamericano de Geología Actas* **3**, 587 (1982).
- [29] E.A. Rosello, M.E. Mozetic, P.R. Cobbold, M. de Urreiztietia & D. Gapais, *XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos Actas II*, 187 (1996).
- [30] V.A. Ramos, E.C. Cristallini & D.J. Pérez, *J. S. Am. Earth Sci.* **15**, 59 (2002).
- [31] J.A. Beer & T.E. Jordan, *J. Sediment. Petrol.* **59**, 330 (1989).
- [32] J.H. Reynolds, T.E. Jordan & N.M. Johnson, *X Congreso Geológico Argentino Actas II*, 109 (1987).
- [33] A.M. Tedesco, *Estratigrafía, evolución paleoambiental y tectosedimentaria de la Cuenca de La Troya (Paleógeno y Neógeno, Precordillera de La Rioja)*, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2007).
- [34] O. Bracaccini, *Contribución al conocimiento geológico de la Precordillera sanjuanino Mendocina*, Boletín de Informaciones Petroleras 258 (1946).
- [35] A. Borello & A. Cuerda, *Grupo Río Huaco (Triásico), San Juan*, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata (1968).
- [36] G. Furque, *Descripción geológica de la Hoja 17b, Guandacol, provincias de La Rioja y San Juan*, Dirección Nacional de Geología y Minería (1963).
- [37] G. Furque, *Descripción geológica de la Hoja 16b, Cerro Bolsa. Provincias de La Rioja y San Juan*, Dirección Nacional de Geología y Minería (1972).
- [38] G. Furque, *Descripción geológica de la Hoja 18c, Jáchal (provincia de San Juan)*, Servicio Geológico Nacional (1979). [39] C.O. Limarino, H.L. Sessarego, O.R. López Gamundí, P.R. Gutiérrez & S.N. Césari, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **42**, 153 (1987).
- [40] T.E. Jordan, R. Drake & Ch. Nasser, *XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos Actas II*, 132 (1993).
- [41] T.E. Jordan, R.W. Allmendinger, J.F. Damanti & R. Drake, *J. Geol.* **101**, 135 (1993).
- [42] A.T. Caselli, S. Marensi, A. Tripaldi, C.O. Limarino & M.L. Gagliardo, M.L., *XV Congreso Geológico Argentino Actas I*, 679 (2002).
- [43] M. De La Fuente, P. L. Ciccio, C.O. Limarino, P.R. Gutiérrez & L.E. Fauqué, *Ameghiniana* **40**, 617 (2003).
- [44] C.O., Limarino, L.A., Fauqué, R., Cardó & M.L. Gagliardo, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **57**, 289 (2002).
- [45] F.M. Dávila, G. Collo, R.A. Astini & G. Gehrels, *XVII Congreso Geológico Argentino Actas II*, 95 (2008).
- [46] P.L. Ciccio, C.O. Limarino & R. Friedman, *I Simposio del Mioceno-Pleistoceno del Centro y Norte de Argentina Actas*, 16 (2012).

- [47] P.L. Ciccioli, C.O. Limarino, S. Marensi, A.M. Tedesco & A. Tripaldi, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **66**, 146 (2010).
- [48] A.D. Miall, *Earth Sci. Rev.* **13**, 1 (1977).
- [49] A.D. Miall, *Principles of Sedimentary Basin Analysis*, 3rd. Edit., Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [50] G. Kocurek, en *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*, Chap. 5 Desert aeolian systems, Blackwell, Oxford (1996).
- [51] A. Heward, A., en *The three-dimensional facies architecture of terrigenous clastic sediments and its implications for hydrocarbon discovery and recovery*, A.D. Miall & N. Tyler (Editores), SEMP, Concepts in Sedimentology and Paleontology (1991).
- [52] S.A. Cain & N.P. Mountney, *Sedimentology* **56**, 1774 (2009).
- [53] A.D. Miall, en *The three-dimensional facies architecture of terrigenous clastic sediments And its implications for hydrocarbon discovery and recovery*, A.D. Miall & N. Tyler (Editores), SEMP, Concepts in Sedimentology and Paleontology (1991).
- [54] W.L. Stokes, *J. Sediment. Petrol.* **38**, 510 (1968).
- [55] M.E. Brookfield, *Sedimentology* **24**, 303 (1977).
- [56] M.R. Talbot, *Sedimentology* **32**, 257 (1985).
- [57] G. Kocurek, *Sed. Geol.* **56**, 193 (1988).
- [58] R.P. Langford & M.A. Chan, *GSA American Bulletin* **100**, 1541 (1988).
- [59] N. Lancaster, *Geology* **16**, 972 (1988).
- [60] T.S. Ahlbrandt, en *A Study of Global Sand Seas*, E.D. McKee (Editor), U.S. Geological Survey, Professional Paper 1052 (1979).
- [61] R.E. Hunter, *J. Sediment. Petrol.* **47**, 697 (1977).
- [62] R.E. Hunter, *Sedimentology* **24**, 361 (1977).
- [63] S.G. Fryberger, P. Hesp & K. Hastings, *Sedimentology* **39**, 319 (1992).
- [64] M.L. Porter, *Sedimentology* **34**, 661 (1987).
- [65] D.M. Rubin & R.E. Hunter, en *Eolian sediments and processes*, M.E. Brookfield & T.S. Ahlbrandt (Editores), Development in Sedimentology (1983).
- [66] S.G. Fryberger, T.S. Ahlbrandt & S.A. Andrews, *J. Sediment. Petrol.* **49**, 733 (1979).
- [67] G. Kocurek & J. Nielson, *Sedimentology* **33**, 795 (1986).
- [68] P.A. Hesp, *J. Sediment. Petrol.* **51**, 101 (1981).
- [69] J. Nielson & G. Kocurek, *Sed. Geo.* **48**, 1 (1986). [70] A. Tripaldi & C.O. Limarino, *Latin Am. J. Sed. and Basin An.* **15**, 43 (2008).
- [71] G. Kocurek & R.H. Dott, *J. Sediment. Petrol.* **51**, 579 (1981).
- [72] E.D. McKee, *A Study of Global Sand Seas*, U.S. Geological Survey, Professional Paper 1052 (1979).
- [73] D.M. Rubin, *Cross-bedding, Bedform and Paleocurrents*, Soc. Econ. Paleont. Miner., Concepts in Geology, Tulsa (1987).
- [74] D.M. Rubin & R.E. Hunter, *Sedimentology* **29**, 121 (1982).
- [75] I.G. Wilson, *Sedimentology* **19**, 173 (1972).
- [76] K. Pye & H. Tsoar, *Aeolian Sand and Sand Dunes*, Springer, Berlin (2009).
- [77] K.G. Havholm & G. Kocurek, *Sedimentology* **35**, 649 (1988).
- [78] T.S. Ahlbrandt & S.G. Fryberger, *SEPM Special Publication* **31**, 293 (1981).
- [79] A. Tripaldi & C.O. Limarino, *Geogaceta* **28**, 145 (2000).
- [80] B.A. Hampton & B.K. Horton, *Sedimentology* **54**, 1121 (2007).
- [81] R.P. Langford, *Sedimentology* **36**, 1023 (1989).
- [82] R.P. Langford & M.A. Chan, *Sedimentology* **36**, 1037 (1989).
- [83] A. Tripaldi & C.O. Limarino, *J. S. Am. Earth Sci.* **19**, 343 (2005).
- [84] P.L. Ciccioli, C.O. Limarino, M. Marensi, A.M. Tedesco & A. Tripaldi, en *Cenozoic Geology of the Central Andes of Argentina*, J.A. Salfity & R.A. Marquillas (Editores), Salta, SCS Publisher (2011).
- [85] MS. Alonso, C.O. Limarino, V.D. Litvak, S.M. Poma & J. Suriano, en *Cenozoic Geology of*

- the Central Andes of Argentina*, J.A. Salfity & R.A. Marquillas (Editores), Salta, SCS Publisher (2011).
- [86] I.G. Wilson, *Sed. Geo.* **10**, 77 (1973).
- [87] B.G. Ruskin & T.E. Jordan, *J. Sed. Res.* **77**, 661 (2007).
- [88] A. Tripaldi, L.I. Net, C.O. Limarino, S. Marensi, G. Re & A.T. Caselli, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* **56**, 443 (2001).
- [89] D.C. Malizia & A. Villanueva García, 1984. *IX Congreso Geológico Argentino, Actas V*, 146 (1984).
- [90] J.C. Zachos, M. Pagani, L. Sloan, E. Thomas & K. Billups, *Science* **292**, 686 (2001).
- [91] R.C. Blakey, F. Peterson & G. Kocurek, *Geology* **56**, 3 (1988).
- [92] D.B. Loope, M.B., Steiner, C.M. Rowe & N. Lancaster, *Sedimentology* **51**, 315 (2004).
- [93] G.D. Veiga & L.A. Spalletti, *Gond. Res.* **11**, 286 (2007).
- [94] J.P. Rodríguez-López, N. Meléndez, P.L. De Boer & A.R. Soria, *Sedimentology* **55**, 1253 (2008).
- [95] B. Chase, *Earth Sci. Rev.* **93**, 31 (2009).
- [96] G. Kocurek & N. Lancaster, *Sedimentology* **46**, 505 (1999).
- [97] N. Lancaster, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **76**, 279 (1990).

Manuscrito recibido el 3 de abril de 2013.

Aceptado el 15 de mayo de 2013.

REMANENTES DE SUPERNOVA: PROPIEDADES ESPECTRALES Y SU CONEXIÓN CON LA PRODUCCIÓN DE RAYOS CÓSMICOS

Gabriela Castelletti

Instituto de Astronomía y Física del Espacio (IAFE, CONICET-UBA), Casilla de Correo 67 - Suc. 28,
C1428ZAA-Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
E-mail: gcastell@iafe.uba.ar

Resumen

Los remanentes de supernova (RSNs) son una de las principales fuentes de inyección de energía en las galaxias y grandes modificadores de la dinámica del medio interestelar (MIE). La radiación proveniente de RSNs, observada desde las ondas de radio hasta los rayos gamma, no sólo muestra que estos objetos son aceleradores eficientes de partículas hasta energías de los TeV sino que aporta evidencias contundentes en favor de la idea por la cual los RSNs serían, en nuestra Galaxia, fuentes naturales de los rayos cósmicos (RCs) que bombardean nuestro planeta. En este trabajo presento una puesta al día de los resultados observacionales relacionados con la producción de partículas altamente energéticas en RSNs galácticos, así como también una revisión del marco teórico vigente incluyendo una discusión detallada de algunos interrogantes pendientes de solución.

Palabras clave: remanentes de supernova, emisión sincrotrónica en radio, rayos X, rayos gamma, rayos cósmicos.

Abstract

Supernova remnants: multispectral properties and their connection with production of cosmic rays. Supernova remnants (SNRs) are one of the principal sources of energy input into galaxies and great modifiers of the dynamics of the interstellar medium (ISM). The radiation from SNRs, observed from radio to gamma rays, not only shows that these objects are efficient particle accelerators up to TeV energies, but also provide strong evidence favoring the idea that SNRs would be natural galactic sources of cosmic rays (CRs) that bombard the Earth. In this work I present an update of the observational results related to the production of highly energetic particles in galactic remnants as well as a revision of the existing theoretical framework including a discussion about some important pending solution questions.

Key words: supernova remnants, radio synchrotron emission, X-rays; gamma-rays, cosmic rays.

I. Introducción

Los remanentes de supernova (RSNs) son creados tras el colapso termonuclear o gravitacional producido al finalizar la evolución de estrellas masivas (con masas superiores a 8 masas solares) o enanas blanca formando parte de un sistema binario. En cualquier caso, el colapso estelar es inexorablemente seguido por la explosión de la estrella como supernova (SN). Tales

eventos, implican una inyección prácticamente instantánea de unos 10^{51} erg en el medio interestelar (MIE) y la creación de poderosas ondas de choque, caracterizadas por números de Mach altos, que no sólo comprimen y calientan el material barrido a su paso, sino que además son capaces de acelerar partículas a muy altas energías.

Desde hace más de seis décadas, los frentes de choque en los RSNs ocurridos en nuestra Galaxia han sido considerados responsables de la producción de rayos cósmicos (RCs) hasta energías de 10^{15} eV [1]. Los rayos cósmicos, compuestos principalmente por protones, electrones y núcleos atómicos, serían inyectados al medio interestelar luego de ser acelerados en el frente de choque del remanente. Por tratarse en su mayoría de partículas cargadas, sus trayectorias son alteradas por la presencia de campos magnéticos en el medio interestelar, lo cual dificulta enormemente la determinación de la dirección de arribo de estas partículas. Si bien en los últimos años la evidencia observacional a favorecido la interpretación de los RSNs galácticos como aceleradores de RCs, aún son muchos los interrogantes por responder, y por tal razón esta idea es todavía materia de discusión.

En este trabajo describo los resultados obtenidos al observar la emisión proveniente de RSNs, cubriendo el espectro electromagnético desde las ondas de radio hasta los poderosos rayos gamma, que brindan una evidencia indiscutible sobre los procesos de aceleración de partículas en RSNs y su conexión con la producción de rayos cósmicos galácticos. Sobre la base de estos resultados, analizo los alcances y limitaciones de las predicciones teóricas vigentes.

II. Propiedades Morfológicas y Espectrales de los RSNs

Los RSNs creados por el colapso gravitacional de una estrella masiva pueden albergar los objetos más densos posibles en el Universo, como las estrellas de neutrones (que pueden detectarse como pulsares) o los enigmáticos agujeros negros. Contrariamente, en los eventos de SN producidos por el colapso termonuclear de una enana blanca en un sistema binario, la estrella progenitora es completamente destruida y como resultado de la explosión no queda ningún remanente compacto.

La morfología y distribución de brillo en los remanentes de supernova, tal como es observado en los diferentes regímenes espectrales, se debe tanto a factores intrínsecos como extrínsecos. Los primeros incluyen, por ejemplo, el mecanismo y geometría de la explosión de la estrella progenitora así como la presencia de una estrella de neutrones inyectando partículas relativistas y campos magnéticos intensos en el interior del remanente. Por otro lado, inhomogeneidades presentes en el material interestelar que rodea el remanente, tales como nubes densas o cavidades, pueden modificar la expansión del frente de choque de la supernova. Estos factores internos y externos al combinarse impactarán directamente en la evolución del RSN a lo largo de decenas a centenares de miles de años.

La mayor parte de los RSNs conocidos al presente fueron descubiertos por su emisión no térmica (sincrotrón) en longitudes de onda de radio producida por las partículas aceleradas que se acoplan con el campo magnético comprimido detrás del frente de choque o en la estrella de neutrones que pudiera estar presente en su interior, o en ambos. Si bien la emisión sincrotrónica en radio constituye la marca característica de los RSNs, estos objetos pueden ser también observados en el resto de las bandas del espectro electromagnético, desde el óptico hasta los energéticos rayos gamma. En efecto, el enfriamiento radiativo del gas comprimido y la excitación colisional del material en la interacción entre el frente de choque y las nubes interestelares dan lugar a la formación de delgados filamentos ópticos brillantes. La emisión en rayos X puede observarse en la banda de rayos X blandos y/o duros. La radiación

térmica en rayos X blandos es producida por el proceso de emisión conocido como bremsstrahlung térmico¹ y por la emisión de especies ionizadas de elementos tales como carbono, nitrógeno, oxígeno, hierro, neón, magnesio, etc, producida en el interior de los RSNs a varios millones de grados. La emisión de los rayos X duros, por su parte, es la contraparte no térmica de la radiación observada en ondas de radio. En el infrarrojo, la emisión proviene del polvo interestelar calentado por el avance del frente de choque. Finalmente, en los últimos años han sido asociadas a RSNs fuentes de muy alta energía emitiendo en rayos gamma, originadas por la interacción del frente de choque con nubes moleculares densas o por la presencia de una estrella de neutrones.

III. Aceleración de Partículas en RSNs

El vínculo entre los restos de supernova y la aceleración de partículas se describió hace poco más de 50 años tras el descubrimiento de la radiación sincrotrónica en ondas de radio de electrones relativistas con energías de hasta los GeV en el remanente de Tycho [2]. Posteriormente, en las décadas del 70 y 80 el desarrollo teórico de los procesos difusivos de aceleración de partículas (DSA, *Diffusive Shock Acceleration*) en los frentes de choque astrofísicos, definitivamente estableció un nexo entre los RSNs y la producción de partículas aceleradas [3,4]. En este modelo, el incremento de energía de las partículas cargadas es explicado en forma sencilla sobre la base de colisiones estocásticas que éstas experimentan con turbulencias presentes en el campo magnético. Las sucesivas colisiones hacen que las partículas crucen el frente de choque repetidas veces, incrementando su energía en cada cruce. Si bien esta teoría ha explicado exitosamente muchos de los resultados obtenidos al observar RSNs, existen casos que no pueden ser descritos adecuadamente por el modelo difusivo original. Por esta razón, algunos autores han considerado la conveniencia de incluir en el mecanismo de aceleración difusiva la generación de turbulencia magnética por partículas aceleradas y los efectos causados por la reacción de las partículas aceleradas sobre la estructura del frente de choque [5,6,7,8].

Desde el punto de vista observacional, los datos obtenidos en diferentes bandas del espectro electromagnético confirman que el mecanismo de aceleración resulta ser un proceso eficiente que se mantiene activo en los diferentes estados evolutivos de los RSNs, produciendo en algunos casos partículas con energías de hasta unos 100 TeV [9,10,11]. Por ejemplo, la emisión observada en ondas de radio proveniente de RSNs demuestra que los electrones son acelerados en el frente de choque hasta energías de al menos 1 GeV. Por otro lado, la emisión sincrotrónica en rayos X duros y la emisión gamma detectada en algunos remanentes galácticos en el rango de energías entre los GeV y los TeV, constituye una información complementaria importante en favor de la producción de electrones acelerados y posiblemente también partículas hadrónicas en estos objetos [12].

Recientemente, la detección, utilizando los telescopios orbitales *Chandra*, *XMM-Newton* y *Suzaku*, de filamentos delgados emitiendo radiación sincrotrónica en rayos X en las cercanías del frente de choque de algunos restos de supernova (SN1006, Cas A, Tycho, etc, ver Sec. VI), ha sido interpretada como una evidencia de que las partículas aceleradas difusivamente pueden generar campos magnéticos turbulentos cuyas intensidades (con valores entre $\sim 100 \mu\text{G}$ y 1 mG) superan ampliamente los valores del campo magnético presente

¹El bremsstrahlung térmico es el proceso de emisión de radiación producido cuando una partícula cargada (por ejemplo un electrón) en movimiento curva su trayectoria debido a la presencia de una segunda partícula cargada (por ejemplo un ión). El cambio en la trayectoria de la partícula incidente modifica su velocidad, correspondiéndose esto con la emisión de energía en forma de un fotón cuya longitud de onda depende de la interacción entre las partículas.

inicialmente en el medio interestelar (el cual nunca es mayor a unos pocos μG) [13]. La emisión gamma, por su parte, detectada en el rango de energía de los TeV por telescopios Cherenkov, como H.E.S.S., MAGIC, VERITAS, etc y en el rango de los GeV por los telescopios espaciales AGILE y *Fermi*-Large Area Telescope (LAT) (ver Sec. VI) puede ser explicada como el resultado de interacciones hadrónicas (protón-protón) entre las partículas aceleradas y el medio interestelar denso barrido por el frente de choque del RSN con producción y subsecuente decaimiento de piones neutros. No obstante, existe también un escenario leptónico alternativo en el cual la producción de rayos gamma se debe a *scattering* por Compton inverso de electrones relativistas sobre un fondo de fotones. La detección de emisión gamma es, entonces, sólo una pieza del rompecabezas, pues por sí misma es incapaz de determinar sin ambigüedad cuál de los dos escenarios mencionados originan los rayos cósmicos observados. Si bien existen en la actualidad algunos RSNs para los cuales el origen de tal emisión ha sido determinado con claridad, en la mayor parte de los objetos asociados a fuentes gamma la naturaleza de la emisión a energías tan elevadas no ha sido confirmada. Es en este punto donde la observación del medio interestelar en ondas de radio submilimétricas, para determinar posibles sitios de interacción entre el frente de choque en expansión y nubes densas, así como la búsqueda y detección de fuentes pulsantes en radio y/o rayos X, proporciona una herramienta crucial para discernir cuál es el mecanismo que domina la emisión gamma observada.

IV. El Paradigma de los RSNs

Para los RSNs, el espectro de la radiación sincrotrónica detectada en la banda de radio está caracterizado por una única ley de potencia $S_\nu \propto \nu^\alpha$, donde S_ν es la densidad de flujo integrada sobre el objeto y ν es la frecuencia de observación. El estudio espectral de RSNs en esta ventana del espectro electromagnético constituye un poderoso diagnóstico sobre los mecanismos de aceleración de partículas en los frentes de choque, pues permite trazar la distribución de energía $N(E)$ ($N(E) \propto E^{-\gamma}$, $\gamma = 1-2\alpha$) de los electrones relativistas responsables de la radiación observada. Desde un punto de vista teórico, la propiedad más atractiva que posee el modelo de aceleración difusiva de partículas radica en que, en el caso de frentes de choque intensos como los que tienen lugar durante la evolución de los RSNs, éste reproduce de manera simple el comportamiento espectral (caracterizado por una ley de potencia con un índice cercano a $\gamma \approx 2$) observado en los rayos cósmicos galácticos. Esta propiedad, sumada a una tasa de ocurrencia en nuestra Galaxia de 2 a 3 explosiones de SN por centuria [14], y considerando la enorme cantidad de energía liberada en cada uno de estos eventos ($E \sim 10^{51}$ erg)² [15], hacen de los RSNs las únicas fuentes naturales capaces de producir electrones, protones e iones acelerados hasta energías de 106 GeV (lo que se conoce como la “rodilla” en el espectro de rayos cósmicos). Con el transcurso del tiempo esta idea se ha transformado en un paradigma, el llamado “*paradigma de los RSNs*”, en el cual los rayos cósmicos resultan de partículas aceleradas mediante procesos difusivos en el frente de choque de los RSNs que, dependiendo de la energía alcanzada en este proceso, logran escapar y se propagan difusivamente en la Galaxia. Si bien la propagación difusiva de los rayos cósmicos en la Galaxia puede ser demostrada observacionalmente, todavía existen varios aspectos básicos poco comprendidos en el paradigma, los cuales sugieren la falta de completitud en los modelos físicos vigentes (ver Sec. V).

²En relación al contenido energético necesario para la producción de rayos cósmicos, sería en verdad suficiente considerar al menos entre el 10 y el 20% de la energía cinética en el frente de choque para producir en forma eficiente el flujo de rayos cósmicos observado en la Tierra.

V. Interrogantes Pendientes de Solución

Como fuera mencionado anteriormente, el mecanismo de aceleración difusiva adoptado usualmente predice, para las partículas aceleradas en choques intensos, un espectro de energía $\sim E^{-\gamma=2}$. No obstante, este comportamiento espectral no es consistente con el observado en algunos RSNs en el rango de energía de los rayos gamma, cuya emisión proviene del decaimiento de piones neutros originados en colisiones inelásticas protón-protón (origen hadrónico). En este caso, los valores observados para el índice espectral γ se encuentran entre 2.3 y 3, según se trate de remanentes jóvenes o evolucionados³, respectivamente [12]. Este inconveniente persiste incluso al considerar otros marcos teóricos más complejos comparados con el modelo standard de aceleración difusiva, los cuales incorporan, por ejemplo, el tratamiento de no linealidades causadas por la reacción dinámica de las partículas aceleradas en la estructura del frente de choque. Estos modelos, predicen espectros aún inferiores ($\gamma < 2$) a los obtenidos al considerar el modelo standard [16]. Existe entonces una fuerte necesidad de reconciliar los modelos teóricos con la gran cantidad de datos observacionales proporcionados por las nuevas generaciones de experimentos en la banda de rayos gamma y por los conocimientos actuales sobre la propagación de RCs en la Galaxia. En este sentido, muy recientemente se han dado a conocer nuevos desarrollos teóricos los cuales intentan resolver las inconsistencias espectrales incluyendo en la teoría los efectos que la amplificación de la intensidad del campo magnético produce sobre el *scattering* de rayos cósmicos en el frente de choque de RSNs [12,17].

Además del problema espectral mencionado, las teorías propuestas aún presentan dificultades para establecer respuestas a aspectos tales como, cuál es la cantidad mínima de energía necesaria para que las partículas sean inyectadas eficientemente en el proceso de aceleración y qué parámetros físicos (número de Mach en las ondas de choque, intensidad y distribución del campo magnético, geometría del frente de choque, etc.) regulan la eficiencia del proceso de aceleración. Por otro lado, si bien no existe duda alguna sobre la importancia que la detección de la radiación gamma asociada con RSNs ha tenido para demostrar el rol que desempeñan estos objetos en la producción de partículas altamente energéticas, en muchos de los casos observados hasta el presente las incertezas relacionadas con la distribución del gas ambiente, junto con la pobre resolución angular de los instrumentos operando en rayos gamma, impiden establecer sin ambigüedad el origen de la emisión a tan altas energías. Un ejemplo claro de esta situación es el RSN G338.3+0.0 (ver Fig. 1). En este caso, las observaciones en ondas de radio no han confirmado la presencia del objeto compacto detectado en rayos X, al cual algunos autores adjudican el origen de la emisión en rayos gamma [18]. Desafortunadamente, los datos existentes del medio interestelar circundante a este remanente no poseen la calidad necesaria para aportar evidencias sólidas sobre un posible origen hadrónico de la emisión detectada a altas energías [19]. En relación a la producción de RCs, aún es necesario comprender cabalmente el modo en el cual éstos escapan de los RSNs para ser inyectados al medio interestelar. La descripción actual de este proceso es principalmente cualitativa. Básicamente, se espera que primero escapen los RCs de mayor energía y luego, progresivamente en el tiempo, a medida que disminuye la velocidad de expansión del frente de choque, se espera escapen los RCs de menor energía [20].

³La determinación de la edad de un RSN es estimativa. Básicamente, un remanente puede ser considerado joven o evolucionado si la explosión de SN que lo origina ocurrió hace menos de 2000 años o más de 10000 años, respectivamente.

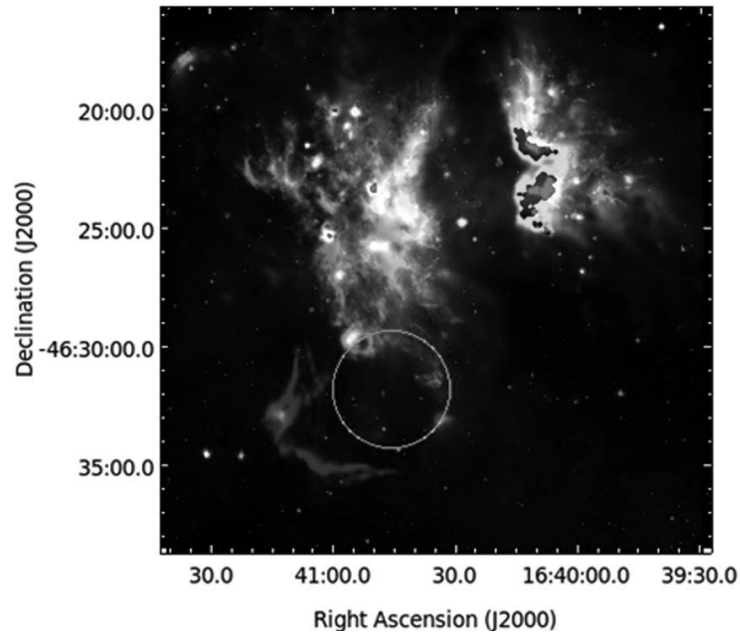


Fig. 1. Una imagen combinada de la emisión en infrarrojo en $8\mu\text{m}$ (verde), $24\mu\text{m}$ (rojo) y continuo de radio en 610 MHz (azul) de la región alrededor del RSN G338.3+0.0. Las zonas blancas muestran la superposición de emisión en ambas bandas del espectro electromagnético.

El círculo verde indica el tamaño y posición de la fuente de emisión gamma detectada HESS 1640-465, cuyo origen no ha sido establecido [18].

El advenimiento de nuevas técnicas instrumentales proveerá resultados observacionales de mayor precisión que sin duda iluminarán aquellos aspectos aún poco comprendidos en relación a la producción de partículas altamente energéticas en RSNs.

VI. Resultados Relevantes en al Campo de los RSNs

Del total de los casi 280 RSNs catalogados al presente (ver síntesis en el sitio <http://www.mrao.cam.ac.uk/projects/surveys/snrs/>), existen menos de una decena de fuentes en las cuales se ha detectado emisión sincrotrónica en rayos X. Este tipo de radiación fue observada por vez primera en el RSN histórico SN1006 [21] y posteriormente en las fuentes Cas A [22], RX J1731- 3946 y RX J0852.0-4622, estos últimos detectados también en rayos gamma [23,24,25]. Recientemente, a partir de observaciones realizadas con el telescopio espacial *Chandra* se ha descubierto un curioso patrón de franjas equi-espaciadas en el RSN Tycho, las cuales han sido interpretadas como regiones de compresión magnética y aceleración de partículas [26].

Al presente, han sido observadas aproximadamente 60 fuentes, emitiendo radiación gamma en el rango de energías de los TeV. Sólo en algunos de estos casos se ha determinado con claridad una asociación ya sea con RSNs, con nebulosas de viento creadas por estrellas de neutrones, o con estrellas Wolf Rayet4 (ver síntesis en los sitios <http://tevcat.uchicago.edu> y <http://www.physics.Umanitoba.ca/snr/SNRcat> [27]). Existen también objetos compuestos, caracterizados por la presencia de un pulsar y una cáscara de emisión no térmica en ondas de radio interactuando con nubes moleculares densas del medio interestelar, para los cuales todavía es un interrogante si la emisión a altas energías se debe a la interacción con el gas molecular circundante o a partículas energéticas inyectadas por el pulsar. Por supuesto, no se descarta un escenario híbrido en el cual ambos factores contribuyan independientemente a la

producción de rayos gamma. EL RSN W44 constituye un ejemplo claro de este grupo de fuentes. Este remanente, producto de una explosión de SN ocurrida hace más de 20000 años, evoluciona en el interior de un complejo de nubes moleculares con el cual interactúa y por ello ha adoptado una morfología caracterizada por la presencia de múltiples filamentos. Además, W44 alberga el pulsar PSR B1853+01 en el interior de la cáscara en expansión observada en la emisión sincrotrónica en ondas de radio [28]. En la Fig. 2, se muestra una imagen de este remanente obtenida a partir de observaciones realizadas con el interferómetro Very Large Array en continuo de radio en la frecuencia de 324 MHz. En esta imagen se observa con claridad la estructura filamentaria que posee la cáscara del remanente. Durante varios años se consideró que la emisión gamma en la región de W44, observada por los primeros instrumentos operando en estas energías, tenía su origen en las partículas energéticas provenientes del pulsar [29]. Recientemente, la detección de rayos gamma en el rango de energías desde 50 MeV hasta 10 GeV obtenida con los satélites AGILE y *Fermi*-LAT abrió nuevamente la discusión. Si bien existen ciertas discrepancias en la interpretación detallada que se le ha dado a la emisión detectada por estos instrumentos, en ambos casos se considera que los rayos gamma observados tienen un origen hadrónico debido al decaimiento de piones neutros producidos por protones/iones acelerados que interactúan con el gas circundante [30, 31].

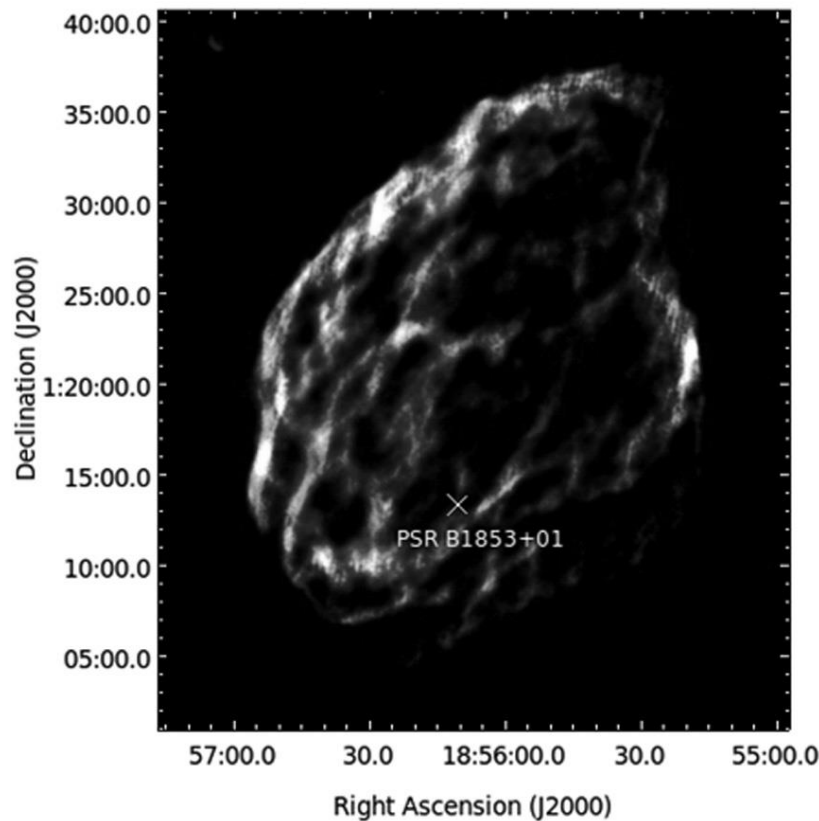


Fig.2. Imagen en continuo de radio del remanente de supernova W44 obtenida a partir de observaciones realizadas con el interferómetro Very Large Array (VLA, USA) operando en 324 MHz [28]. La cruz marca la posición del pulsar PSR B1853+01 creado luego de la explosión de SN. La estructura altamente filamentaria de este objeto es causada por la interacción del frente de choque en expansión con nubes densas de gas molecular circundante.

⁴Las estrellas Wolf-Rayet son objetos evolucionados caracterizados por tener masas entre 20 y 30 veces la masa del Sol y temperaturas superficiales entre 25000 y 50000 K. Estas estrellas sufren grandes pérdidas de masa debido a vientos estelares intensos compuestos por partículas cargadas expulsadas al medio interestelar.

Otro de los RSNs para el cual existe una fuerte evidencia observacional de estar asociado con una fuente de emisión gamma es G353.6- 0.7. En este caso, la emisión a altas energías presenta una morfología tipo cáscara cuya parte más brillante coincide con la emisión, muy débil, detectada en la banda de radio [32]. Este hecho convierte a esta fuente en uno de los pocos RSNs de tipo cáscara con emisión en el rango de los TeV. Por su parte, las observaciones en rayos X, aun cuando cubren sólo una parte de la fuente, dan cuenta de una naturaleza no térmica para esta emisión [33]. Este remanente es uno de los pocos conocidos en nuestra Galaxia que puede considerarse acelerador de rayos cósmicos, y por lo tanto es un objeto fascinante para investigar los procesos de aceleración de partículas en el frente de choque de los restos de supernova.

VII. Conclusiones

El número de asociaciones claramente establecidas entre RSNs y/o nebulosas de viento de pulsares y la emisión a altas energías se ha incrementado notoriamente durante los últimos años a partir de observaciones realizadas en diferentes bandas del espectro electromagnético, en radio con los interferómetros Expanded Very Large Array (EVLA), Giant Metrewave Radio Telescope (GMRT), etc, en rayos X utilizando los observatorios espaciales *XMM-Newton*, *Chandra* y *Suzaku*, en rayos gamma en diferentes rangos de energía con los instrumentos H.E.S.S, *Fermi-LAT*, VERITAS, AGILE, etc. Es de esperar que con las futuras generaciones de instrumentos incluso los RSNs más débiles asociados con fuentes TeV sean identificados.

En este trabajo han sido presentados algunos de los resultados observacionales más impactantes que favorecen la idea de que los RSNs pueden acelerar en forma eficiente partículas e incluso dar origen a la radiación cósmica de origen galáctico, producida por la inyección de partículas energéticas al medio interestelar. Los modelos teóricos vigentes, por su parte, resultan incompletos, en el sentido que presentan dificultades a la hora de explicar la física de los fenómenos involucrados. Para responder los interrogantes que aún persisten es necesario continuar ampliando la variedad de datos observacionales de alta calidad en diferentes regiones del espectro.

Referencias

- [1] W. Baade & F. Zwicky, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **20**, 259 (1934).
- [2] B. R. Hanbury, *The Observatory* **74**, 185 (1954).
- [3] A. R. Bell, *MNRAS* **182**, 147 (1978).
- [4] R. Blandford & D. Eichler, *Physics Report* **154**, 1 (1987).
- [5] L. O' C. Drury, *Rep. Prog. Phys.* **46**, 973 (1983).
- [6] F. C. Jones & D. C. Ellison, *Space Sci. Rev.* **58**, 259 (1991).
- [7] M. A. Malkov, *ApJ* **485**, 638 (1997).
- [8] P. Blasi, *Astropart. Phys.* **16**, 429 (2002).
- [9] A. A. Abdo y col., *ApJ* **718**, 348 (2010).
- [10] V. A. Acciari y col., *ApJ* **730**, L 20 (2011).
- [11] F. Giordano y col., *ApJ* **744**, L2 (2012).
- [12] D. Caprioli, *JCAP* **7**, 38 (2012).
- [13] J. Ballet, *Advances in Space Research* **37**, 1902 (2006).

- [14] G. A. Tammann, W. Loeffler & A. Schroeder, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **92** 487 (1994).
- [15] A. M. Hillas, *J. Phys. G, Nucl. Part. Phys.* **31**, 95 (2005).
- [16] D. Caprioli, P. Blasi & E. Amato, *MNRAS* **396**, 2065 (2009).
- [17] D. Caprioli, *JCAP* **5**, 26 (2011).
- [18] A. Lemiere, P. Slane, B. M. Gaensler & S. Murray, *ApJ* **706**, 1269 (2009).
- [19] G. Castelletti, E. Giacani, G. Dubner, B. C. Joshi, A. P. Rao, R. Terrier, *A&A* **536**, A98 (2011).
- [20] S. Gabici, *Memorie della Societa Astronomica Italiana* **82**, 760 (2011).
- [21] K. Koyama, R. Petre, E. V. Gotthelf, U. Hwang, M. Matsuura, M. Ozaki & S. S. Holt, *Nature* **378**, 255 (1995).
- [22] E. V. Gotthelf, B. Koralesky, L. Rudnick, T. W. Jones, U. Hwang & R. Petre, *ApJ* **552**, L39 (2001).
- [23] G. Cassam-Chenai y col., *A&A* **427**, 199 (2004).
- [24] F. A. Aharonian y col., *Nature* **432**, 75 (2004).
- [25] F. A. Aharonian y col., *A&A* **437**, L7 (2005).
- [26] K. A. Eriksen y col., *ApJL* **728**, L28 (2011).
- [27] G. Ferrand & S. Safi-Harb, *Adv. Space Res.* **49**, 1313 (2011).
- [28] G. Castelletti, G. Dubner, C. Brogan & N. E. Kassim, *A&A* **471**, 537 (2007).
- [29] O. C. de Jager & A. Mastichiadis, *ApJ* **482**, 874 (1997).
- [30] A. Giuliani y col., *ApJ* **742**, L30 (2011).
- [31] Y. Uchiyama y col., *ApJ* **749**, L35 (2012).
- [32] W. W. Tian, D. A. Leahy, M. Haverkorn & B. Jiang, *ApJ* **679**, 85 (2008).
- [33] A. Bamba y col., *ApJ*, **756**, 149 (2012).

*Manuscrito recibido el 3 de abril de 2013.
Aceptado el 17 de mayo de 2013*

ACETIL TIOUREAS. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y CONFORMACIONALES DEL COMPUESTO MODELO $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$

Mauricio F. Erben

CEQUINOR (UNLP, CONICET-CCT La Plata), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 962, 1900- La Plata, República Argentina.
E-mail: erben@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Las propiedades conformacionales y estructurales del compuesto modelo tiourea de 1-acetil-3-metilo $-\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3-$ han sido estudiadas teóricamente utilizando métodos provenientes de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). La conformación más estable corresponde a la forma plana "S" con los dobles enlaces C=O y C=S orientados mutuamente en posición antiperiplanar. Esta forma se encuentra estabilizada por un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ que favorece la formación de un pseudo-anillo de seis miembros en el esqueleto central $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NH}-$. De acuerdo con los resultados de análisis de población provenientes del formalismo NBO (Natural Bond Orbitals), una estructura resonante que involucra una fuerte deslocalización del par libre del átomo de nitrógeno hacia el orbital antienlazante $\pi^*(\text{C}=\text{S})$ del grupo tioamida es responsable de la presencia de un enlace (S)C–N(3) muy corto para el grupo tioamida, que muestra un carácter de doble enlace. Asimismo, los resultados teóricos ponen de manifiesto la importancia de equilibrios conformacionales y tautoméricos para especies tioureas de 1-acilo-3-monosustituidas.

Palabras clave: tioureas, estructura molecular, propiedades vibracionales, propiedades electrónicas, puente de hidrógeno

Abstract

Acylthioureas. Structural and conformational properties on the model compound $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$. The conformational and structural properties of the model compound 1-acetyl-3-methyl thiourea $-\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3-$ have been studied theoretically by using DFT methods. The most stable conformation corresponds to the "S" form with the C=O and C=S double bonds adopting a mutual antiperiplanar orientation. This form is stabilized by an $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ intramolecular hydrogen bond which forms a pseudo-six-membered ring within the central $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NH}-$ moiety. According to the Natural Bond Orbitals (NBO) population analysis, a strong delocalization of the nitrogen lone pair orbital into the antibonding $\pi^*(\text{C}=\text{S})$ orbital is responsible for a short (S)C–N(3) bond length in the thioamide group, which have considerable double bond character. Moreover, the importance of conformational and tautomeric equilibria on 1-acyl-3-mono-substituted thioureas is highlighted by the quantum chemical calculations.

Key words: thiourea, molecular structure, vibrational properties, electronic properties, hydrogen bond

Introducción

Los compuestos organosulfurados conocidos como tioureas poseen el grupo funcional ($>N-C(S)-N<$) [1, 2] y dependiendo del grado de sustitución en los átomos de nitrógeno, puede haber derivados mono-, di-, tri o tetra sustituidos. La sustitución 1-(acilo) implica la presencia de un grupo carbonilo ($C=O$) unido directamente al núcleo tiourea. Dentro de este grupo, la especie $CH_3C(O)NHC(S)NH_2$ se conoce desde hace más de un centenar de años cuando fue sintetizada por Neucki [3]. Puede haber sustitución también en el segundo átomo de nitrógeno, dando origen a tioureas 1-(acilo)-3-(mono-sustituidas) y 1-(acilo)-3,3-(di-sustituidas), con fórmula general $R^1C(O)N(1)HC(S)N(3)R^2R^3$, donde R puede ser un sustituyente alquilo, aralquilo, arilo, heterocíclico, etc. (ver Fig. 1).

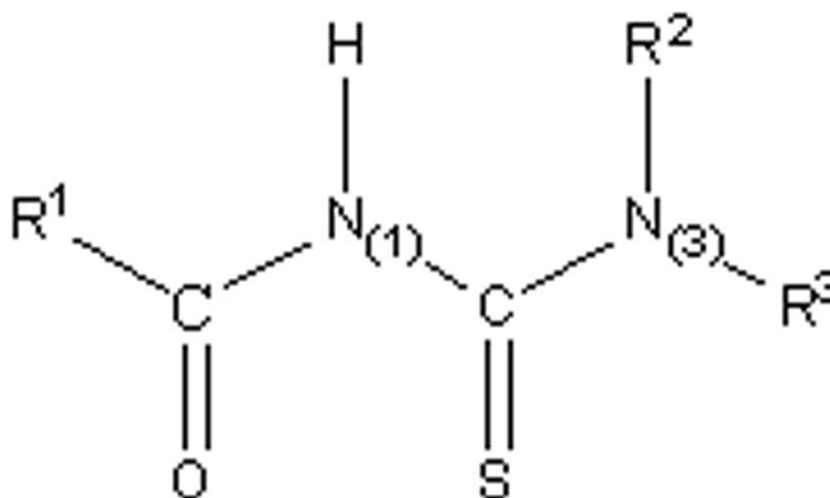


Fig. 1. Representación esquemática de la estructura molecular de derivados tioureas de 1-acilo.

Las últimas décadas han sido testigo de un renacimiento de la química relacionada con la síntesis y aplicación de una amplia variedad de tioureas 1,3-sustituidas. En particular, muchas de estas especies son materiales de partida extremadamente versátiles para la síntesis de una variedad de compuestos heterocíclicos, además de haber mostrado propiedades como ligandos en química de coordinación [4, 5]. En efecto, la presencia de sitios donores “duros” y “blandos” en estos compuestos ofrece una potencialidad de enlace enorme, ya que ambos grupos $C=O$ y $C=S$ pueden coordinar iones metálicos de transición. La química de coordinación de compuestos tioureas de 1-(acilo)-3-(alquil)- y 1-(acil)-3,3-(dialquil)- sustituidas, especialmente en relación con metales del grupo del platino, ha sido revisada por Koch hace más de una década [6]. Compuestos del tipo acil-tiourea son importantes ligandos para la complejación selectiva de cationes metálicos suaves, usados en la extracción de minerales por procesos de flotación de espumas [7]. En años recientes, una variedad de complejos metálicos conteniendo ligandos tioureas han sido sintetizados y entre sus aplicaciones más prominentes se destaca su probada utilidad como ionóforos en electrodos selectivos de iones [8, 9]. Nuevas aplicaciones para estos complejos metálicos involucran su utilización como precursors de nanopartículas de sulfuros metálicos [10, 11]. Más aun, la relevancia biológica de este tipo de compuestos ha sido señalada recientemente [12]. En parte y debido a su versatilidad desde el punto de vista sintético, pueden realizarse estudios de estructura-actividad de manera de optimizar las propiedades en química medicinal a partir de bibliotecas conteniendo un gran número de compuestos [13].

Desde el punto de vista conformacional, dependiendo de los ángulos diedros alrededor del enlace N-acilo y de los enlaces N–C del grupo tiourea, pueden esperarse varias conformaciones estables para este tipo de compuestos [14-16]. Siguiendo la nomenclatura propuesta por Woldu and Dillen [17], se denotan con las letras *S*, *U*, *M* y *Z* a las cuatro formas principales mostradas en la Fig. 2, donde las letras reflejan las posiciones de los dobles enlaces C=O y C=S relativos al enlace N–H dibujado verticalmente.

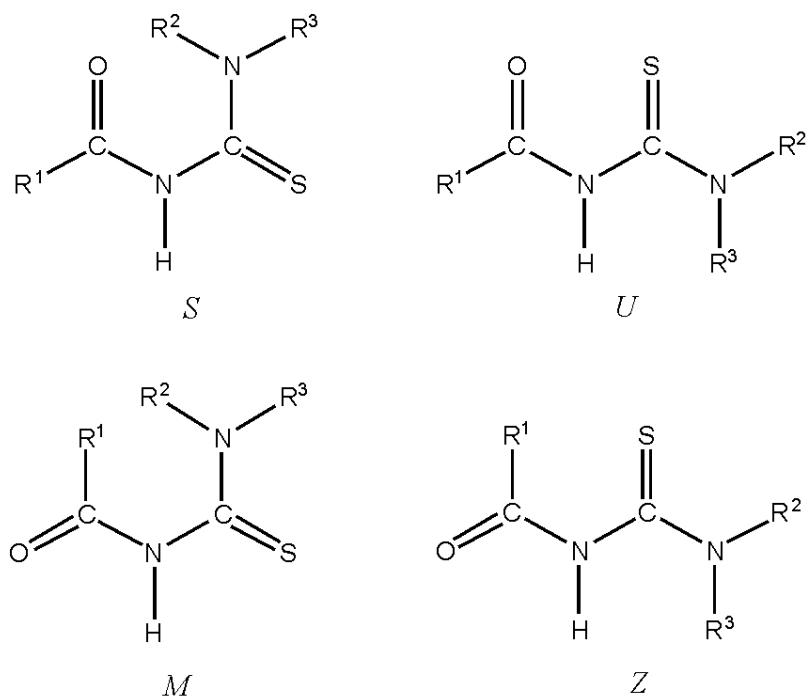


Fig. 2. Representación esquemática de diferentes conformeros de compuestos del tipo tioureas de 1-acilo.

En un artículo reciente, Becker y colaboradores [18] analizaron 739 estructuras depositadas en la base de datos CCD (Cambridge Crystallographic Database) conteniendo el grupo carbonilo unido a una núcleo tiourea. A partir de este estudio, pudo establecerse la prevalencia de las formas *S* y *U*. En particular, para tioureas del tipo 1-(acilo)-3,3-(monosustituídas) (con $R_2 = H$), es preferida una estructura plana con una orientación opuesta de los dobles enlaces C=O y C=S (“forma *S*”). Como se muestra en la Fig. 3, en esta conformación se asiste la formación de un anillo de seis miembros que favorece una interacción puente de hidrógeno intramolecular entre los grupos C=O y H–N [19-21]. En el caso de tioureas de 1-(acilo)-3-(di-sustituídas), con $R_2 \neq H$ y $R_3 \neq H$, la formación de puentes de hidrógenos intramoleculares está impedida y la conformación preferentemente adoptada es la correspondiente forma *U*, generalmente menos impedida por factores estéricos.

Muchas propiedades químicas y biológicas de las tioureas de 1-acilo están directamente relacionadas con la estructura molecular y las diferencias observadas entre tioureas 3-monoy 3,3-di-sustituídas se atribuyen a la diferente conformación que adoptan alrededor del enlace tioamida. En el marco de un programa que abarca el estudio de especies moleculares del grupo de los Calcógenos, en nuestro grupo de investigación se han realizado aportes tendientes a la determinación estructural y vibracional de moléculas pertenecientes a esta familia [21-26]. A fin de comprender de manera más acabada los factores intervinientes en la preferencia conformacional de tioureas de 1-acilo-3-mono-sustituídas, en este trabajo se presenta un estudio teórico para la especie $CH_3C(O)NHC(S)HNCH_3$ (tiourea de 1-acetil-3-metilo ó *N*-acetil-*N'*-metil tiourea). Se trata de una molécula para la cual no se han

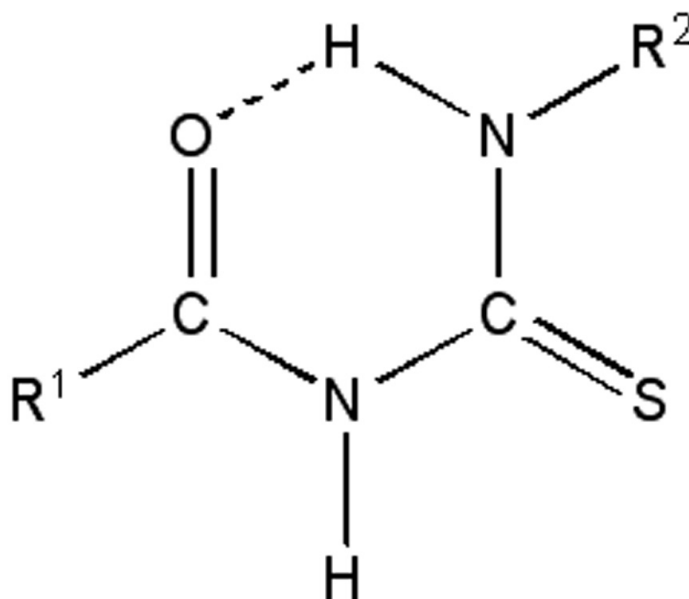


Fig. 3. Representación esquemática del puente de hidrógeno intramolecular presente en tioureas de 1-acilo-3-monosustituídas.

encontrado reportes previos en la literatura y teniendo en cuenta la sustitución $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$ representa la especie más sencilla para modelar el comportamiento de tioureas del tipo 1-acilo-3-mono-sustituídas.

Resultados

Estructura y conformación molecular

A fin de estudiar el espacio conformacional de la especie $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ se obtuvo primeramente la curva de energía potencial para la rotación alrededor del enlace $\text{N}(1)-\text{S}$ utilizando la aproximación de los funcionales de la densidad al nivel $\text{B3LYP}/6-31+\text{G}^*$. La curva obtenida para la variación del ángulo diedro $d(\text{CN}(1)-\text{CN}(3))$ se muestra en la Fig. 4, donde se calculó la energía electrónica de la molécula resultante de optimizar los restantes parámetros geométricos para un ángulo diedro $d(\text{CN}(1)-\text{CN}(3))$ dado. La variación de este ángulo se produjo en pasos de 10 grados, mientras el grupo $\text{N}(3)-\text{CH}_3$ se optimizó para valores correspondientes a su conformación *syn* respecto del enlace $\text{C}=\text{S}$.

La curva de energía potencial muestra un mínimo para valores de ángulo diedro $d(\text{CN}(1)-\text{CN}(3)) = 0^\circ$, estructura que corresponde a la forma *S* mostrada en el la Figura 2, con los grupos amida y tioamida contenidos en un mismo plano y los dobles enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$ orientados en direcciones opuestas (pseudo-antiperiplanar). La curva de energía potencial es simétrica respecto del plano de simetría correspondiente a un arreglo planar del esqueleto determinado por los átomos pesados (excepto los hidrógenos de los grupos CH_3). Notablemente, la estructura con $d(\text{CN}(1)-\text{CN}(3)) = 180^\circ$, donde nuevamente los grupos amida y tioamidas son coplanares pero la orientación de los dobles enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{S}$ es pseudo-synperiplanar, corresponde a un máximo en la curva de energía potencial. Es así que la forma *U* (Fig. 2) de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ posee una geometría no planar, determinada por dos estructuras del tipo enantioméricas con valores de ángulo diedro $d(\text{CN}(1)-\text{CN}(3))$ de 150° y 210° , caracterizadas en la curva de energía potencial de la Fig. 4 por los mínimos locales ubicados a energías cercanas a 15 kcal/mol por encima del mínimo anterior.

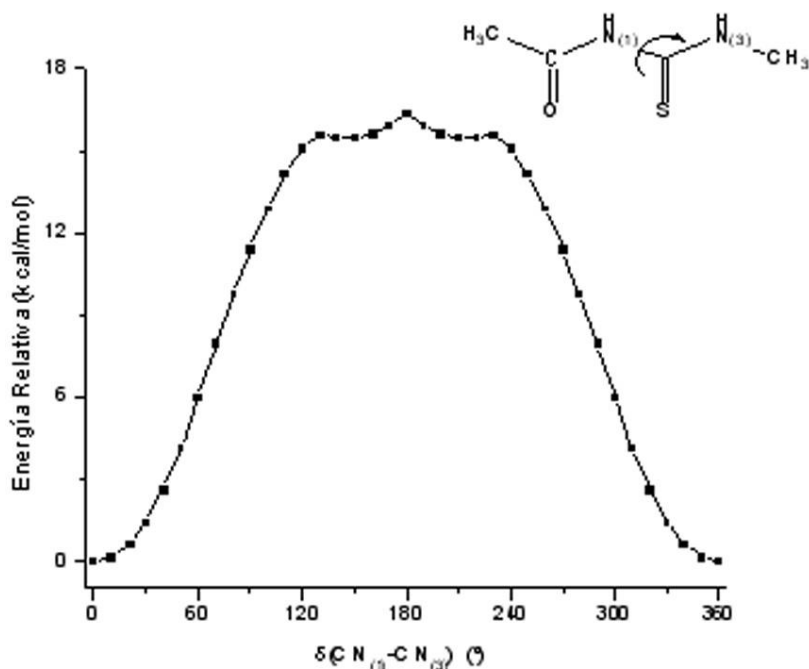


Fig. 4. Curva de energía potencial alrededor del enlace N(1)-C(S) de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ calculada al nivel B3LYP/6-31+G*.

Tabla I. Valores de energías relativas (E° , en Kcal/mol) calculados para los conformeros S y U de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ aislados en vacío y en solventes (según la aproximación PCM, ver texto) al nivel B3LYP utilizando dos conjuntos de funciones bases. Se muestran los valores de energía calculados al nivel CBS-QB3 para los conformeros aislados en vacío

	B3LYP 6-311++G**	B3LYP aug-cc-pVTZ	CBS-QB3
Conformero S (vacío)	0,00 ^a	0,00 ^b	0,00 ^c
Conformero U (vacío)	14,10	14,32	14,23
Conformero S (agua)	0,00 ^d		
Conformero U (agua)	4,58		
Conformero S (DMSO)	0,00 ^e		
Conformero U (DMSO)	4,75		

^a $E^\circ = -740.200004$ Hartrees. ^b $E^\circ = -740.239878$ Hartrees. ^c $E(\text{CBS-QB3}) = -739.181309$ Hartrees. ^d $E^\circ = -740.218615$ Hartrees. ^e $E^\circ = -740.217371$ Hartrees.

Para cada una de estas conformaciones se realizó la optimización completa de la geometría molecular utilizando los nivel de cálculo B3LYP/6-311++G** y B3LYP/aug-cc-pVTZ y se calcularon los modos normales de vibración a fin de corroborar su naturaleza de mínimo en la hypersuperficie de energía potencial. Con el fin de determinar con mayor confiabilidad la estabilidad relativa de estos conformeros se realizaron cálculos de energía utilizando el modelo de extrapolación CBS (Complete Basis Set) al nivel CBS-QB3. Los valores de energía relativa que arrojaron estos métodos se muestran en la Tabla I. Los tres métodos utilizados arrojan resultados muy concordantes en cuanto a la preferencia de la forma S para la especie $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ aislada en vacío. La conformación U se encuentra muy por encima del mínimo anterior, a valores de $\Delta 0$ calculados de 14,2 kcal/mol (promedio). A fin de establecer

posibles efectos conformacionales inducidos por la presencia de solvente, se llevaron a cabo cálculos de optimización y frecuencia (B3LYP/6-311++G**) utilizando la aproximación PCM (Polarizable Continuum Model) para dos solventes típicos utilizados en la química de este tipo de sustancias, como son el DMSO y agua. Los resultados obtenidos también se muestran en la Tabla I. Se observa una estabilización muy importante de la forma *U* del CH₃C(O)NHC(S)NHCH₃ en medios de constante dieléctrica elevada, con un valor de DE₀= 4,58 kcal/mol para el caso del H₂O. Es probable que estos cambios estén asociados a interacciones del tipo dipolo-dipolo, de acuerdo con los valores de momento dipolar calculados para las especies en vacío $m=2,67$ y $6,79$ Debye para las formas *S* y *U*, respectivamente. Estudios más detallados de microsolvatación pueden arrojar una descripción más acabada de la forma en que la solvatación modifica el equilibrio conformacional.

En la parte izquierda de la Fig. 5, se muestra la estructura optimizada del conformero más estable (forma *S*), junto con los parámetros geométricos del grupo central 1-acetil tiourea (valores B3LYP/aug-cc-pVTZ), mientras que en la parte derecha se muestra la estructura optimizada para el conformero *U*.

Puede observarse en la Fig. 5 la formación del enlace de hidrógeno intramolecular para la conformación *S* del CH₃C(O)NHC(S)NHCH₃, caracterizado por una distancia N–H···O=C muy corta, calculada en 1,873 Å según el modelo B3LYP/aug-cc-pVTZ. La comparación de las distancias de los enlaces C–N es uno de los análisis geométricos de mayor interés para este tipo de compuestos. En general, se encuentra la siguiente tendencia: $N_{(3)}-C(S) < C(O)-N_{(1)} < N_{(1)}-C(S)$, comportamiento que ha sido relacionado con las propiedades de enlace de los correspondientes grupos tioamida y amida, como se discutirá más adelante. Se ha reportado un estudio de difracción de rayos X para la especie relacionada N-acetil tiourea, CH₃C(O)HNC(S)NH₂, con valores de distancias de enlace $N_{(3)}-C(S)$, $C(O)-N_{(1)}$ y $N_{(1)}-C(S)$ de 1,314(4), 1,376(1) y 1,389(5) Å, respectivamente [27]. Esta tendencia es también observada para la especie aquí estudiada, cuyos valores calculados son los siguientes: $d(N(3)-C(S))=1,331$ Å, $d(C(O)-N(1))=1,376$ y $d(N(1)-C(S))=1,405$.

Algunas características geométricas pueden también determinarse indirectamente a través de su espectro vibracional. Los valores de frecuencia e intensidad relativa calculados para los modos vibracionales del conformero *S* de la especie CH₃C(O)NHC(S)NHCH₃ se muestran en la Tabla II. La asignación propuesta se basa en la comparación con espectros reportados para especies similares [23, 24, 26] especialmente CH₃C(O)NHC(S)NH₂ [28] y en la animación de los vectores desplazamiento obtenidos por cálculos químico cuánticos.

El análisis vibracional muestra que los dos modos de estiramientos $n(N-H)$ esperados para la especie en estudio difieren en valores de frecuencia e intensidad. En efecto, el modo fundamental $n(N_{(3)}-H)$ del grupo tioamida aparece como una absorción muy intensa a menores valores de frecuencias que el modo $n(N_{(1)}-H)$. Este corrimiento hacia el rojo –asociado con una disminución en la constante de fuerza– y el aumento en la intensidad del modo normal $n(N_{(3)}-H)$, están relacionados con la formación del puente de hidrógeno intramolecular $N(3)-H···O=C$, fenómeno observado experimentalmente en otros compuestos R₁C(O)NHC(S)NHR₂ [29] [20-22].

Un efecto similar es observado en la región de estiramiento carbonílico, donde el modo $\nu(C=O)$ es calculado como una absorción intensa a valores cercanos a 1731 cm⁻¹. En general, los valores de frecuencias observados para el modo fundamental $\nu(C=O)$ en espectros infrarrojos de tioureas monosustituídas (R²= H) son menores que los correspondientes a tioureas disustituídas

Tabla II. Modos vibracionales calculados para el conformero S de CH₃C(O)NHC(S)NHCH₃ al nivel B3LYP/ aug-cc-pVTZ.

Frecuencia ^a	Intensidad ^b	Asignación tentativa ^c
40,4	0,05	τ(CH ₃ -C=O)
91,0	10,2	τ(N ₍₁₎ -C=S)
98,9	0,5	τ(CH ₃ -NH)
125,1	0,8	τ(N ₍₁₎ -C=O)
190,8	14,1	τ(N ₍₃₎ -C=S)
219,1	2,5	ρoop(C=S)
238,6	4,7	δ(N ₍₃₎ C=S)
352,2	1,7	δ(N(1)C=S)
377,1	8,4	δ(CCN)
548,4	7,2	δ(CC=O)
585,8	11,0	ρoop(C=O)
636,3	21,4	δ(O=CN(1))
643,0	16,8	δ(CN ₍₃₎ C)
674,1	56,9	ρoop(N ₍₁₎ -H)
728,8	26,7	ρoop(N ₍₃₎ -H)
805,1	4,4	v(C=S)
946,5	17,2	v(C-CH3)
1010,3	19,6	ρasCH ₃ / (CH ₃ -C(O))
1056,7	7,5	ρs(CH ₃) / (CH ₃ -C(O))
1081,5	64,0	ρs(CH ₃) / (CH ₃ -NH)
1148,6	53,9	v(N ₍₂₎ -CH3)
1150,3	0,3	ρasCH ₃ (CH ₃ NH)
1217,8	107,9	v(N ₍₁₎ -C(S))
1250,6	97,9	v(N ₍₁₎ -C(O))
1367,5	146,6	v(N ₍₂₎ -C(S))
1402,3	36,5	δs(CH ₃) / CH ₃ CO
1460,0	65,3	δs(CH ₃) / CH ₃ NH
1464,9	11,1	δas(CH ₃) / CH ₃ CO
1475,6	13,1	δas(CH ₃) / CH ₃ NH
1488,3	11,0	δs(CH ₃) / CH ₃ CO
1505,9	5,9	δs(CH ₃) / CH ₃ NH
1550,3	553,3	δ(N ₍₁₎ -H)
1592,5	245,3	δ(N ₍₃₎ -H)
1730,9	235,2	v(C=O)
3037,7	30,1	vs(C-H) / CH ₃ NH
3045,1	1,8	vs(C-H) / CH ₃ C(O)
3090,9	12,8	vas(C-H) / CH ₃ NH
3107,5	6,2	vas(C-H) / CH ₃ C(O)
3128,3	14,6	vas(C-H) / CH ₃ NH
3141,8	4,0	vas(C-H) / CH ₃ C(O)
3447,9	250,2	v(N ₍₃₎ -H)
3610,4	44,1	v(N ₍₁₎ -H)

^a(cm⁻¹). ^bKm/mol. ^cv: estiramiento, δ: deformación, ρ: "rocking", oop: movimiento fuera del plano, τ: torción. Los subíndices "s" y "as" refieren a movimientos simétricos y antisimétricos, respectivamente.

($R^2 \neq H$) efecto que ha sido explicado por la formación del enlace intramolecular en el grupo $-C(O)NHC(S)NH-$ [30]. En los espectros vibracionales de infrarrojo y Raman de compuestos del tipo tioamidas pueden determinarse varias absorciones características denominadas “bandas tioamidicas” [30, 31], que en analogía con el grupo amida son llamadas bandas I, II, III y IV, las cuales tienen contribuciones predominantes de los modos $\delta(N-H)$ (I), $n(C-N)$ (II y III) y $n(C=S)$ (IV) usualmente encontradas a frecuencias cercanas a 1500, 1300, 1100 y 750 cm^{-1} , respectivamente [32] [33]. Los resultados obtenidos mediante cálculos químico cuánticos para $CH_3C(O)NHC(S)NHCH_3$ mostrados en la Tabla II concuerdan cualitativamente con esta descripción.

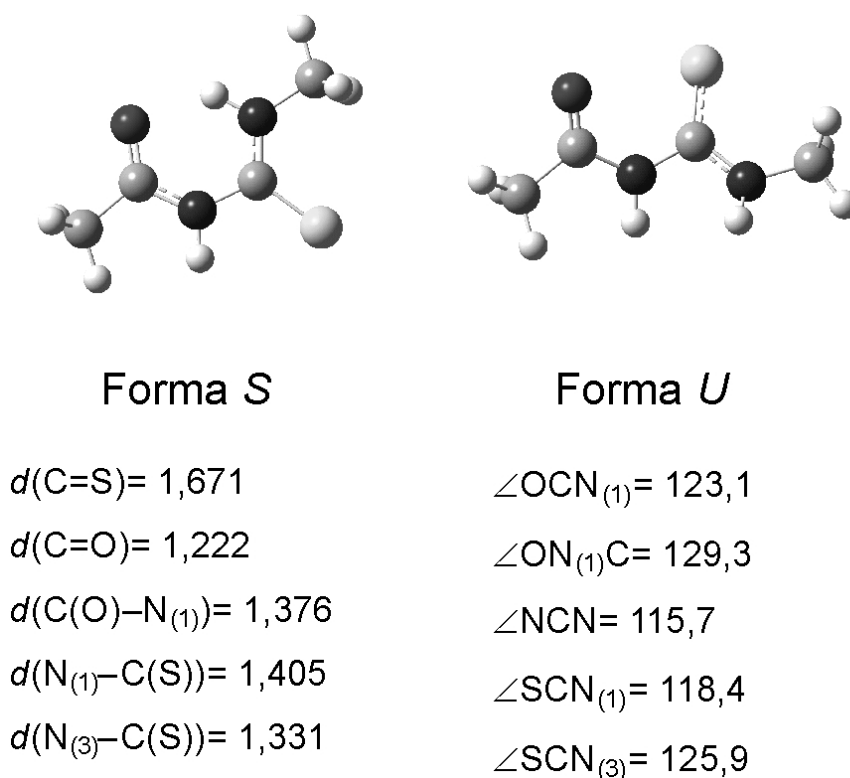


Fig. 5. Representación de las estructuras moleculares optimizadas para las formas S y U de $CH_3C(O)NHC(S)NHCH_3$. Se listan parámetros geométricos (distancias en Å, ángulos en °) seleccionados para la forma más estable S, calculados con el método B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Análisis de NBO

A fin de conocer la manera en que la distribución electrónica del grupo $-C(O)NHC(S)NH-$ influye en la preferencia conformacional y las características geométricas, se realizaron cálculos teóricos de análisis poblacional mediante la aproximación de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) al nivel de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ. Las interacciones más importantes son aquellas en las que los donantes electrónicos son los orbitales conteniendo electrones del tipo pares libres localizados tanto en los átomos de azufre [$lp(S)$] y oxígeno [$lp(O)$] de los grupos $C=S$ y $C=O$, respectivamente, como los pares libres de los nitrógenos. Entre los orbitales aceptores más importantes se destacan los del tipo π^* originados en los grupos $C=O$ y $C=S$. El análisis

NBO permite cuantificar las interacciones de resonancia y la importancia relativa de diferentes estructuras resonantes, tales como las esquematizadas en la Fig. 6.

En efecto, la interacción más pronunciada se da en el grupo tioamídico y se relaciona con una donación del tipo $lp(N_{(3)}) \rightarrow \pi^*(C=S)$, que muestra una energía $E^{(2)} = 94.8$ kcal/mol, dando cuenta de la importancia de la estructura resonante 1b [34]. Esta deslocalización electrónica explica las ocupaciones electrónicas observadas para los orbitales en cuestión, que resultan anormalmente bajas para el caso del $lp(N_{(3)})$ (1,62 e) y elevadas para el orbital antienlazante $\pi^*(C=S)$ (0,48 e). Esta interacción sugiere que el enlace $N_{(3)}-C$ posee un carácter de doble enlace, en consonancia con la distancia de enlace corta ya mencionada para este parámetro geométrico.

Las estructuras resonantes 1c y 1d están relacionadas con la donación de densidad electrónica desde el orbital no enlazante del átomo de nitrógeno [$lp(N_{(1)})$] hacia orbitales antienlazantes de simetría apropiada, los correspondientes $\pi^*(C=S)$ y $\pi^*(C=O)$. Las energías de estabilización calculadas son 52,9 y 60,1 kcal/mol, siendo mayor cuando el aceptor electrónico es el orbital $\pi^*(C=O)$. De manera cualitativa, la donación de este par libre hacia dos aceptores electrónicos hace que la deslocalización en cada enlace C–N sea menos pronunciada que la encontrada para el $lp(N_{(3)})$, efecto que se traduce en un menor carácter de doble enlace para los enlaces C–N⁽¹⁾, en acuerdo con los valores de distancias de enlace calculados. A fin de obtener una descripción cuantitativa, se calcularon los índices de enlace de Wiberg (parámetros que pueden asociarse con los órdenes de enlace), cuyos valores para los diferentes enlaces carbono-nitrógeno son: 1,30 para el enlace $N_{(3)}-C(S)$, 1,14 para $C(O)-N(1)$ y 1,05 para el enlace $N^{(1)}-C(S)$, en perfecto acuerdo con la descripción anterior.

Finalmente, cabe destacarse que para la forma S del $CH_3C(O)NHC(S)NHCH_3$ pudo determinarse una interacción donante \rightarrow aceptor entre el par libre del átomo de oxígeno carbonílico, $lp\pi(O)$, hacia el orbital antienlazante $s^*(N_{(3)}-H)$ en un claro indicio de una interacción puente de hidrógeno. La energía de esta interacción es de 7,6 kcal/mol, un valor muy alto considerando este tipo de interacciones denominadas “remotas”, es decir, que se establecen entre un receptor que se encuentra a una distancia de más de un enlace del centro donador de densidad electrónica.

Tautomería tiona-tiol

Al igual que el caso de los compuestos tiosemicarbazonas [35], para el caso de tioureas de 1-acilo es posible el establecimiento de un equilibrio tautomérico del tipo tiona-tiol, ya que están presentes tanto el grupo funcional tioamida, $-NHC=S-$, como un grupo carbonilo con capacidad de aceptar protones ácidos [36]. La forma tiona -discutida anteriormente en este trabajo- es el tautómero preponderante observado en fase sólida y de hecho no existen antecedentes de compuestos de este tipo que muestren la forma tiol como el tautómero más estable. Sin embargo, algunos indicios experimentales recientes sugieren que el tautómero tiol puede estabilizarse en cierta medida. Por ejemplo, Zhou y colaboradores reportaron que el espectro infrarrojo del compuesto tiourea de 1-(2-fluorobenzoyl)-3-(4-metoxifenilo) ($R^1 = 2-FC_6H_4$, $R^2 = H$, $R^3 = 4-CH_3O-C_6H_4$) muestra una banda de baja intensidad a 2438 cm^{-1} que podría estar asociada con el modo de estiramiento $n(S-H)$ del tautómero tiol [32]. Aydin et al. reportaron que un equilibrio tautomérico similar estaría presente en la tiourea de 1-benzoyl-3-(4-fenilacetato) ($R^1 = C_6H_4$, $R^2 = H$, $R^3 = 4-EtOC(O)-C_6H_4$), promovido por un intercambio intramolecular entre los grupos N–H y C=S [37]. En el caso de tioureas de 1-acilo- 3-mono sustituidas ($R^2 = H$), donde existen dos grupos N–H no se ha establecido cuál de los grupos está involucrado en el equilibrio tautomérico.

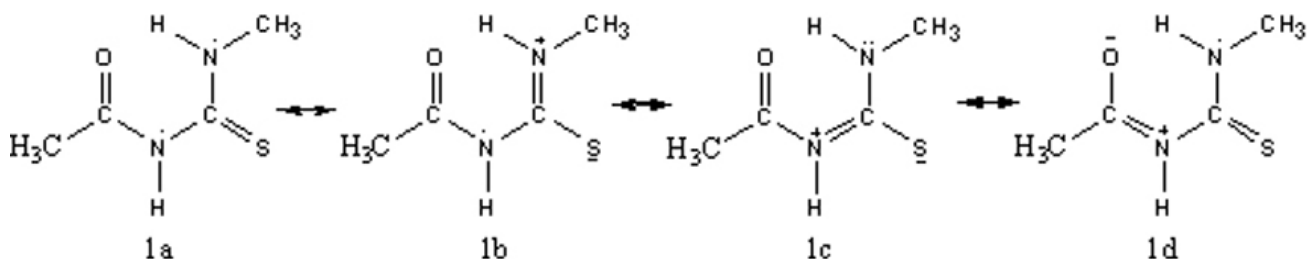


Fig. 6. Representación esquemática de las estructuras resonantes de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ evaluadas por el método de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) al nivel B3LYP/6-311++G**.

Por otro lado, si bien la preferencia del tautómero ceto del grupo amida $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}-$, es bien conocida, no se han reportado estudios acerca de esta posibilidad tautomérica para el caso de las especies aquí estudiadas. Es así que el estudio teórico de este equilibrio tautomérico para la especie modelo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ puede resultar de algún interés.

Se consideraron los tautómeros tiol del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ teniendo en cuenta las dos posibles formas de intercambio sigmatrópico del tipo [1,3] de hidrógeno desde los grupos N–H tioamida y amida, llamados “tiol 1” y “tiol 2” en la Fig. 7.

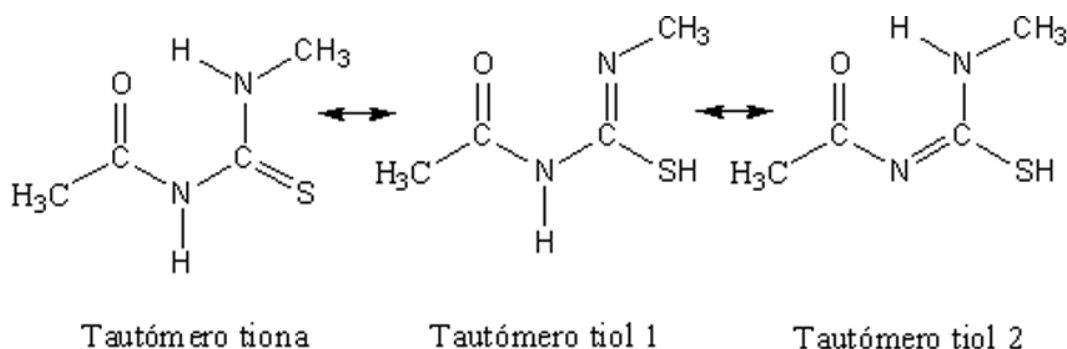


Fig. 7. Representación esquemática del equilibrio tautomérico tiol/tiona de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$

Los resultados teóricos obtenidos al nivel de cálculo B3LYP/6-311++G** establecen que el tautómero tiona es más estable que los tautómeros tioles, con una diferencia de energía electrónica (ΔE° , corregido por energía de punto cero) de 13,7 y 23,6 kcal/mol para las formas tiol 2 y tiol 1 aisladas en vacío, respectivamente. La consideración de efectos de solvente (modelo PCM al nivel de cálculo B3LYP/6-311++G**) no produce efectos tan marcados como para el caso del equilibrio conformacional, con valores de ΔE° de 15,7 y 18,9 kcal/mol, para las formas tiol 2 y tiol 1 en H_2O , respectivamente. El tautómero alcohol se encuentra muy por encima en la hipersuperficie de energía potencial para este tipo de compuestos ($\Delta E^\circ > 45$ kcal/mol), siendo difícil que puedan ser detectados experimentalmente. La forma tiol 2 parece estabilizarse respecto del tiol 1 por la persistencia del enlace de hidrógeno intramolecular $\text{N}-\text{H} \cdots \text{C}=\text{O}$. Estos resultados, aunque preliminares, son interesantes ya que muestran que el equilibrio tautomérico, aunque escasamente estudiado para especies del tipo $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NH}-$, se encuentra comprendido en un rango de energías similar al equilibrio conformacional.

Conclusiones

Los cálculos químico cuánticos para la especie modelo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_3$ demuestran que la estructura molecular y las propiedades electrónicas y vibracionales de especies tioureas de 1-acilo-3-mono sustituidas, se encuentran determinadas mayormente por la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ a través de la formación de un pseudo-anillo de seis miembros. Aunque la conformación molecular se encuentra muy favorecida hacia la forma *S*, debe tenerse en cuenta posibles equilibrios conformacionales (forma *U*) como tautoméricos (forma tiol 2) en la descripción de las propiedades fisicoquímicas de este tipo de compuestos, especialmente en presencia de solventes.

Métodos

Los cálculos químico cuánticos de optimización de geometría y frecuencias vibracionales se realizaron utilizando el programa Gaussian 03 [38]. El funcional híbrido B3LYP se utilizó junto con funciones estándar incluyendo la función de valencia triple- ζ aumentada con funciones de polarización y difusas en átomos pesados y también para hidrógeno [6-311++G**]. Además se utilizó el conjunto de funciones bases de Dunning aug-ccpVTZ. A fin de tener en cuenta efectos relacionados con la completitud del conjunto de funciones bases en el cálculo de energías electrónicas, se utilizó el método desarrollado por Petersson y colaboradores CBS-QB3 [39, 40]. Los diferentes conformeros estudiados fueron también optimizados en solventes de acuerdo al método del continuo polarizable implementado por Barone y colaboradores [41, 42]. Los cálculos de interacción donante \rightarrow aceptor fueron realizados en el marco del análisis poblacional de NBO (Natural Bond Orbitals) desarrollado por Weinhold y colaboradores [43, 44].

Agradecimientos

El autor desea expresar su reconocimiento al Prof. Dr. Carlos O. Della Védova por su amistad y el apoyo recibido en el desarrollo de su trabajo de investigación y las valiosas discusiones y aportes. El agradecimiento se hace extensivo a todo el grupo de investigación del CEQUINOR y numerosos colaboradores del país y el extranjero.

El autor es miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y agradece el apoyo de las instituciones que financiaron este trabajo, en especial al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (ANPCYT) y a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

Referencias

- [1] D.C. Schroeder, *Chem. Rev.* **55**, 181 (1955).
- [2] B. Mertschenk, F. Beck & W. Bauer, Thiourea and Thiourea Derivatives, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [3] E. Neucki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **6**, 598 (1873).
- [4] S. Murru, C.B. Singh, V. Kavala & B.K. Patel, *Tetrahedron* **64**, 1931 (2008).
- [5] A.A. Aly, E.K. Ahmed, K.M. El-Mokadem & M.E.- A.F. Hegazy, *J. Sulfur Chem.* **28**, 73 (2007).
- [6] K.R. Koch, *Coord. Chem. Rev.* **216-217**, 473 (2001).

- [7] G.A. Hope, R. Woods, S.E. Boyd & K. Watling, *Colloids Surf. A* **232**, 129 (2004).
- [8] E. Otazo-Sanchez, L. Perez-Marin, O. Estevez-Hernandez, S. Rojas-Lima & J. Alonso-Chamarro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2211** (2001).
- [9] D. Wilson, M. de los Ángeles Arada, S. Alegret & M. del Valle, *J. Hazard. Mater.* **181**, 140 (2010).
- [10] M. Afzaal, M.A. Malik & P. O'Brien, *J. Mat. Chem.* **20**, 4031 (2010).
- [11] J.C. Bruce, N. Revaprasadu & K.R. Koch, *New J. Chem.* **31**, 1647 (2007).
- [12] A. Solinas, H.I.N. Faure, H. Roudaut, E. Traiffort, A.I. Schoenfelder, A. Mann, F. Manetti, M. Taddei & M. Ruat, *J. Med. Chem.* **55**, 1559 (2012).
- [13] J.R. Burgeson, A.L. Moore, J.K. Boutilier, N.R. Cerruti, D.N. Gharaibeh, C.E. Lovejoy, S.M. Amberg, D.E. Hraby, S.R. Tyavanagimatt, R.D. Allen I & D. Dai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **22**, 4263 (2012).
- [14] Z. Weiqun, L. Baolong, Z. liming, D. Jiangang, Z. Yong, L. Lude & Y. Xujie, *J. Mol. Struct.* **690**, 145 (2004).
- [15] T. Yesilkaynak, G. Binzet, F.M. Emen, U. Flörke, N. Külcü & H. Arslan, *Eur. J. Chem.* **1**, 1 (2010).
- [16] A.M. Plutín, H. Márquez, E. Ochoa, M. Morales, M. Sosa, L. Morán, Y. Rodríguez, M. Suárez, N. Martín & C. Seoane, *Tetrahedron* **56**, 1533 (2000).
- [17] M.G. Woldu & J. Dillen, *Theor. Chem. Acc.* **121**, 71 (2008).
- [18] A. Okuniewski, J. Chojnacki & B. Becker, *Acta Crystallogr.* **E68**, o619 (2012).
- [19] A. Saeed & U. Flörke, *Acta Crystallogr.* **E63**, o3695 (2007).
- [20] H. Arslan, D.S. Mansuroglu, D. VanDerveer & G. Binzet, *Spectrochim. Acta* **72A**, 561 (2009).
- [21] A. Saeed, M.F. Erben & U. Flörke, *J. Mol. Struct.* **982**, 91 (2010).
- [22] A. Saeed, M.F. Erben, U. Shaheen & U. Flörke, *J. Mol. Struct.* **1000**, 49 (2011).
- [23] A. Saeed, M.F. Erben, N. Abbas & U. Flörke, *J. Mol. Struct.* **984**, 240 (2010).
- [24] A. Saeed, M.F. Erben & M. Bolte, *J. Mol. Struct.* **985**, 57 (2010).
- [25] A. Saeed, M.F. Erben & M. Bolte, *J. Org. Chem.* **77**, 4688 (2012).
- [26] A. Saeed, M.F. Erben & M. Bolte, *Spectrochim. Acta* **102A**, 408 (2013).
- [27] Y. Y. Kharitonov, T.N. Gushchina, A.V. Gusev & N.I. Kirillova, *Zh. Neorg. Khim.* **33**, 2228 (1988).
- [28] S.A. Slivko, Y.Y. Kharitonov, S.L. Kuznetsov & T.N. Glushchina, *J. Struct. Chem.* **34**, 225 (1993).
- [29] H. Arslan, U. Flörke, N. Külcü & G. Binzet, *Spectrochim. Acta* **68A**, 1347 (2007).
- [30] O. Estévez-Hernández, E. Otazo-Sánchez, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez & E. Reguera, *Spectrochim. Acta* **A62**, 964 (2005).
- [31] G.G. Suchkova & L.I. Maklakov, *Vibrational Spectrosc.* **51**, 333 (2009).
- [32] W. Yang, W. Zhou & Z. Zhang, *J. Mol. Struct.* **828**, 46 (2007).
- [33] Z. Popovic, D. Matkovic-Calogovic, Z. Soldin, G. Pavlovic, N. Davidovic & D. Vikić-Topić, *Inorg. Chim. Acta* **294**, 35 (1999).
- [34] S. Torrico-Vallejos, M.F. Erben, O.E. Piro, E.E. Castellano & C.O. Della Védova, *Polyhedron* **28**, 937 (2009).
- [35] V. Vrdoljaka, M. Cindrića, D. Milića, D. MatkovićČalogovića, P. Novakb & B. Kamenar, *Polyhedron* **24**, 1717 (2005).
- [36] K. Gholivand, S. Farshadian, M.F. Erben & C.O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **978**, 67 (2010).
- [37] F. Aydin, H. Ünver, D. Aykaç & N.O. Iskeleli, *J. Chem. Crystallogr.* **40**, 1082 (2010).
- [38] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J.

- Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez & J.A. Pople, in, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [39] J.J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski & G.A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999).
- [40] A.C. Larry, R. Krishnan, W.T. Gary & A.P. John, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [41] M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci & J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 253 (1998).
- [42] V. Barone, M. Cossi & J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **19**, 404 (1998).
- [43] A.E. Reed, L.A. Curtiss & F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [44] A.E. Reed, R.B. Weinstock & F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).

*Manuscrito recibido el 5 de abril de 2013.
Aceptado el 15 de mayo de 2013.*

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS AVANZADOS BASADOS EN FIBRAS DE CARBONO PARA LA INDUSTRIA AEROESPACIAL

Exequiel S. Rodríguez

Grupo de Materiales Compuestos, INTEMA, Facultad de Ingeniería (CONICET-UNMdP).
Solís 7575, 7600-Mar del Plata, Argentina.
E-mail: erodriguez@fi.mdp.edu.ar

Resumen

En este trabajo se estudia el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras de carbono para aplicaciones que presentan solicitaciones severas. Este es el caso de la industria aeroespacial, que utiliza componentes en cohetes y aeronaves que se ven sometidos a altas solicitaciones mecánicas y están expuestos a las altas temperaturas. Es por ello que se estudiaron materiales para diversas aplicaciones basados en fibras de carbono: preimpregnados de fibras y resina fenólica resistentes a altas temperaturas y laminados para procesar compuestos por técnicas de infusión. En el primer caso se efectuó el desarrollo completo de los materiales compuestos, partiendo de la síntesis de la resina, el procesamiento y caracterización de los preimpregnados, la fabricación de placas de material compuesto y su caracterización en términos de resistencia mecánica y al fuego. Se efectuaron ensayos en un calorímetro de cono, que permite determinar la velocidad de liberación de calor durante el proceso de combustión y analizar la emisión de volátiles a lo largo del proceso. En relación a los laminados para procesar compuestos por técnicas de infusión, se caracterizó un parámetro de vital importancia que determina la facilidad de la resina para impregnar el refuerzo durante el llenado de moldes: la permeabilidad del tejido de fibras de carbono. Este parámetro se caracterizó en diversas direcciones del tejido, a fin de obtener el denominado tensor de permeabilidad, que permite predecir los tiempos de infusión y patrones de flojo, minimizando el contenido de poros en el material final a través del control de la velocidad de avance de la resina en el molde.

Palabras clave: materiales compuestos, alta prestación, fibras de carbono, preimpregnados, resistencia al fuego, permeabilidad

Abstract

Development of advanced composite materials based on carbon fibers for the aerospace industry. This work is focused on the development of carbon reinforced polymer matrix composite materials for high performance applications. Such applications are common in the aerospace industry, which uses components that are subjected to high mechanical stresses and work under high service temperatures. Taking into account this strategic industrial sector, materials for different applications were studied: high temperature carbon fabric/phenolic resin prepregs and carbon fabrics for infusion techniques. In the first case, composites materials were developed starting from the synthesis of the phenolic resin, the processing carbon/phenolic prepregs and the obtaining of composite plaques that were characterized in terms of mechanical properties and fire resistance. A cone calorimeter was used to study the fire behavior of the composites, obtaining the heat

release rate evolution and the CO and smoke emission during the combustion process. In the second study, carbon fabrics were characterized in terms of a very important parameter that determines the impregnation mechanisms in infusion processes: the reinforcement permeability. This parameter was characterized for different directions of the fabric in order to obtain a tensor that allows predicting filling times and a flow patterns, minimizing void content in the final composites by controlling resin flow front velocity in the mold.

Key words: composite materials, high performance, carbon fibers, prepregs, fire resistance, Permeability

Introducción

Los materiales compuestos de matriz polimérica han sido elegidos desde hace décadas para aplicaciones de alto desempeño. Los mismos ofrecen un módulo y una resistencia que son similares e incluso superiores a las de muchos materiales metálicos. Al mismo tiempo, su baja densidad les otorga excelentes propiedades específicas [1]. También poseen alta resistencia a la fatiga y menores costos de procesamiento. En el caso puntual de la industria aeroespacial, los materiales utilizados deben cumplir requisitos específicos como estabilidad dimensional, alta tenacidad y resistencia a altas temperaturas. Los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono surgen como los indicados para estas aplicaciones. A su vez, para alcanzar los estándares necesarios de propiedades mecánicas, es necesario asegurar un mínimo contenido de porosidad y alcanzar un elevado contenido de fibras en el material compuesto. La técnica industrial que permite obtener compuestos con un elevado contenido de fibras y muy baja porosidad es el procesamiento por autoclave [2]. La técnica de autoclave utiliza laminados de fibras pre impregnadas en resina sin curar para el conformado de las piezas. Estos laminados, conocidos como prepregs, son colocados en varias capas sobre un molde de una sola cara que es sellado con una bolsa para poder aplicar vacío. El molde es colocado en el autoclave, dentro del cual la presión externa compacta el laminado, el vacío elimina burbujas y la temperatura permite el curado de la resina, para así obtener la pieza con la forma deseada. Otra técnica de procesamiento con la cual se logran obtener materiales compuestos de gran calidad es el procesamiento por bolsa de vacío o *vacuum infusion*. En esta técnica se colocan capas de fibras secas contra un molde y se sella el laminado con una bolsa, aplicando vacío en el interior. Luego se deja entrar la resina, que avanza por diferencia de presión impregnando el laminado. Si bien no se alcanzan los valores de porosidad y contenido de fibras que se logran por autoclave, la técnica permite procesar componentes de gran tamaño y a menor costo debido a que se evita el elevado costo de los autoclaves. Ambas técnicas de procesamiento se utilizan para la fabricación de componentes para la industria aeroespacial basados en fibras de carbono y resinas termorrígidas. Con estos materiales se fabrican partes de vehículos y cohetes espaciales sometidas a altas temperaturas o de donde se requiere resistencia a la llama, como los tanques de combustibles y agentes oxidantes o las boquillas de los propulsores. También se utilizan materiales compuestos para proteger componentes estructurales que elevan su temperatura debido a efectos aerodinámicos, como consecuencia de las altas velocidades desarrolladas por los vehículos. A su vez, componentes estructurales de gran tamaño como cofias y secciones del fuselaje pueden fabricarse por *vacuum infusion*. Este trabajo se centra en el desarrollo de materiales basados en fibras de carbono para las distintas aplicaciones mencionadas y en el estudio de las principales variables de procesamiento involucradas en las técnicas empleadas.

Para las aplicaciones de alta temperatura, un factor crítico que determina la posibilidad de utilizar un material compuesto es la elección de la matriz. Las matrices epoxi,

típicamente utilizadas junto con las fibras de carbono por sus excelentes propiedades mecánicas, poseen una resistencia a la llama y a la ablación inferiores a otros sistemas químicos utilizados en la industria aeroespacial, como las resinas fenólicas [3]. Las características ablativas de las resinas fenólicas se deben a que al quemarse, se crea una capa carbonosa aislante que protege al resto del material [4]. Si bien existen algunas publicaciones que abordan el desarrollo de *prepregs* de materiales compuestos [5, 6], no existen trabajos que estudien el desarrollo de *prepregs* basados en resinas fenólicas, ni que analicen el comportamiento al fuego de los compuestos utilizando la técnica de calorimetría de cono. Por otro lado, la determinación de la permeabilidad en tejidos de carbono es fundamental para determinar la posibilidad de utilizarlos en componentes fabricados por infusión por vacío [7]. En este trabajo se realizará la caracterización completa de la permeabilidad de un tejido de fibra de carbono utilizado en la industria aeroespacial, determinando el valor de dicho parámetro en 3 direcciones principales.

Materiales y métodos

1. Desarrollo de *prepregs* resistentes a altas temperaturas

Para la fabricación de los *prepregs* se sintetizó una resina fenólica utilizando una relación molar fenol/formaldehído de 1:3 en condiciones básicas [8]. Se utilizó además una resina fenólica reforzada nanoarcillas, que se obtuvo agregando al polímero 5% en peso de bentonita (provista por Minarmco S.A.) modificada con sales de amonio. La modificación se realizó mediante el método de intercambio catiónico, que se explica más detalladamente en una publicación anterior [9]. A su vez, como refuerzo continuo se utilizó un tejido unidireccional de fibras de carbono (Toray T700SC-1200) provistas por Yixing Huaheng High Performance Fiber Textile CO.

- Preparación de *prepregs* y compuestos

Se procesaron *prepregs* basados en resina fenólica y fibra de carbono (PC) y en resina fenólica con 5% de bentonita y fibra de carbono (PBC). La fracción volumétrica de fibras alcanzada en los *prepregs* fue de 43 y 45% respectivamente. El método de obtención utilizado es el procesamiento por bolsa de vacío (*vacuum bag molding*) que consta de 6 etapas principales (pasos a-f en Fig. 1): preparación del molde, corte de las fibras, impregnación manual de las fibras con resina, sellado con bolsa y aplicación de vacío, avance de reacción de curado y finalmente desmolde del laminado. Para obtener placas de material compuestos, los *prepregs* fueron cortados en rectángulos de 10 × 12 cm y apilados en capas en un molde metálico (al que se le aplicó agente desmoldante). El molde fue luego introducido en una prensa hidráulica donde se le aplicó presión (1 ton) y temperatura, utilizando el siguiente ciclo de curado: 15 min a 45 °C, 1 h a 60 °C, 4 h a 80 °C, 1 h a 110 °C, 1 h a 150 °C y 2 h a 190 °C.

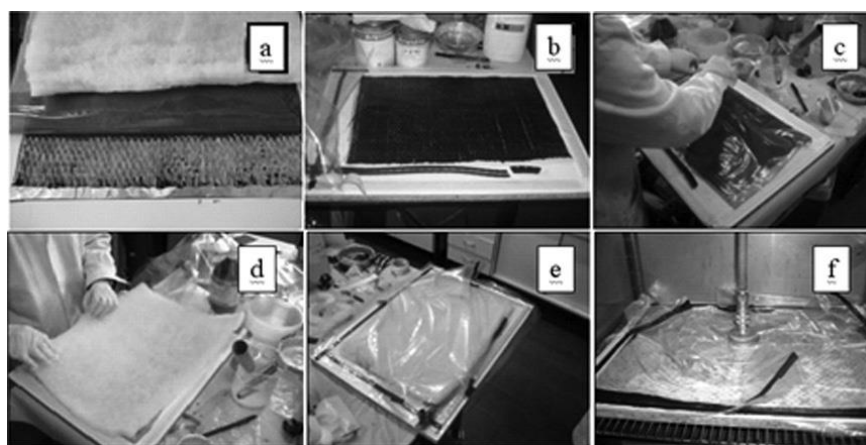


Fig. 1. Pasos requeridos para la preparación de los *prepregs*.

- Caracterización de prepregs y compuestos

- Rigidez en flexión de los *prepregs*: Estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente en un dinamómetro Instron 4467, según norma ASTM D1388, procedimiento A.

- Grado de *tack* de los *prepregs*: El *tack* o pegagocidad se midió a temperatura ambiente según norma ASTM D3167 en un dinamómetro Instron 4467.

- Resistencia al fuego de los materiales compuestos: los materiales fueron ensayados en un calorímetro de cono marca Fire Testing Technology, registrándose la velocidad de liberación de calor (HHR), el calor total liberado durante la combustión (THR), el tiempo de ignición y el tiempo para el cual se alcanza la máxima liberación de calor. El ensayo se realizó según norma ASTM E1354, utilizando muestras de $100 \times 100 \times 4$ mm. El flujo radiante empleado fue de 50 kW/m².

Propiedades mecánicas de los compuestos: la resistencia y el módulo en flexión fueron determinados según norma ASTM D790, utilizando un dinamómetro Instron 4467 con una celda de carga de 30 kN.

2. Caracterización de permeabilidad de refuerzos de carbono

El tejido utilizado para los ensayos de permeabilidad es un arreglo bidireccional de fibras de carbono de 285 g/m² (G0986 D1200 de Hexcel). Para realizar las infusiones se utilizó como líquido modelo un aceite de silicona de 100 cP de viscosidad a 25 °C (Rhodorsil 47 V 100 de Bluestar). El dispositivo experimental utilizado para realizar las mediciones se resume en la Fig. 2.

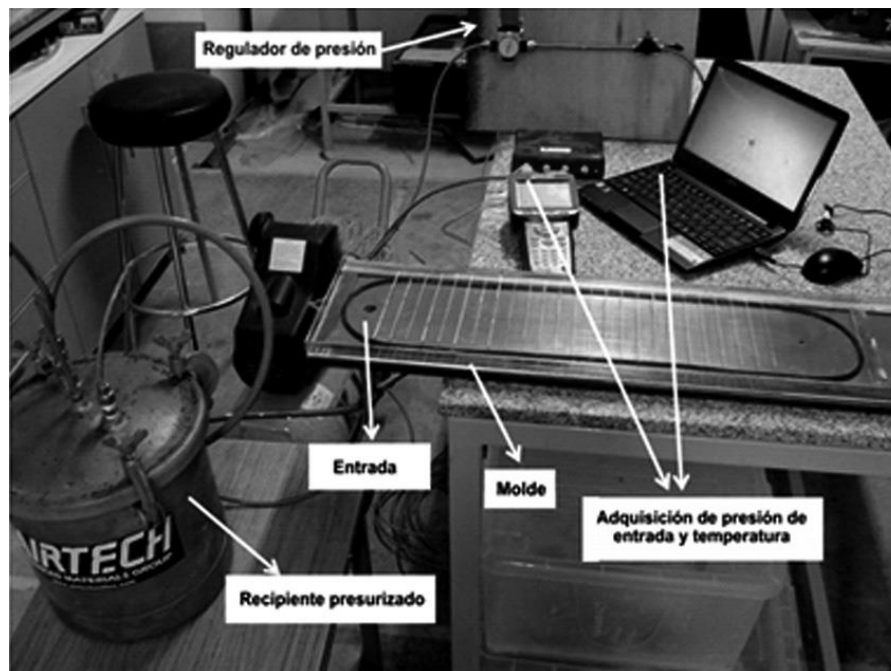


Fig. 2. Dispositivo experimental utilizado para la medición de la permeabilidad.

La permeabilidad (K_{exp}) de los refuerzos puede determinarse utilizando la Ley de Darcy (Ecuación 1). Para ello se inyecta el líquido (de viscosidad m) en un molde que contiene el refuerzo en una fracción volumétrica de fibras conocida ($1-f$). Se registran la presión de inyección (P_{iny}), que debe ser mantenida constante, y la posición del frente de flujo ($x_2 f$) en función del tiempo (t).

$$K_{exp} = \frac{x_f^2}{2P_{iny}t} \phi \mu$$

De esta manera se grafica el cuadrado de la posición del frente de flujo vs el tiempo y se obtiene una recta cuya pendiente es se introduce en la ecuación 1 para determinar la permeabilidad de las fibras. Se realizaron 10 ensayos para tres direcciones del tejido: a 0, 90 y 45° respecto del eje del rollo de fibras.

Resultados

Las propiedades de los prepregs obtenidas se resumen en la Tabla I. Se puede observar que la única propiedad afectada significativamente por el agregado de nanoarcillas a la formulación es el grado de *tack*. El *tack* es necesario para facilitar la colocación de las distintas capas de *prepregs* sobre el molde para conformar el laminado, previo a la introducción del sistema en el autoclave. Al mismo tiempo, un *tack* demasiado elevado no es deseable, ya que impide reacomodar una capa en caso de que sea colocada en forma incorrecta. El *tack* de los sistemas sin nanoarcillas fue muy bajo, al punto que no pudo ser medido con el procedimiento experimental empleado. Por el contrario, los sistemas con nanoarcillas mostraron grados de *tack* similares a los *prepregs* comerciales, debiéndose el incremento a un aumento en la viscosidad de la resina fenólica por la incorporación de una carga sólida. El grado de dispersión de las nanoarcillas en la resina fue estudiado mediante imágenes de microscopía electrónica de transmisión (no mostradas), determinándose que las mismas se encontraban intercaladas.

Tabla I. Propiedades de los *prepregs* procesados

Propiedad	Prepregs sin nanoarcillas	Prepregs con nanoarcillas
Densidad (g/ml)	1,01 ± 0,19	1,26 ± 0,10
Contenido de fibras (% vol)	43 ± 8	45 ± 4
Rigidez en flexión (mJ/m)	18,5 ± 6,0	13,8 ± 2,8
Tack (N/m)	-	4,4 ± 0,79

Con respecto a los materiales compuestos, las propiedades mecánicas ensayadas se resumen en la Tabla II.

Se observa que el contenido de fibras alcanzado en el material compuesto sin nanoarcillas es mayor. Si bien los prepregs utilizados como material de partida poseían un contenido de fibra similar (cerca del 45%), la mayor viscosidad de la resina con nanoarcillas generó una menor extracción de matriz durante la compactación en la prensa. El menor contenido de fibras condiciona el análisis de los resultados de los ensayos de flexión, en cuanto no es posible cuantificar el efecto individual de las nanoarcillas en el módulo y la resistencia de los materiales compuestos. Igualmente, en materiales reforzados con fibras de alta resistencia y en fracciones volumétricas elevadas, las propiedades de la matriz poseen un efecto despreciable en las propiedades del compuesto, siempre que la adhesión fibra/resina sea adecuada

Tabla II. Valores de propiedades físicas y resultados de ensayos de flexión

Propiedad	PC	PBC
Contenido de fibras (% vol)	82 ± 1	73 ± 4
Densidad	1,60 ± 0,04	1,70 ± 0,02
Módulo en flexión (GPa)	130 ± 7	104 ± 6
Resistencia en flexión (GPa)	1,0 ± 0,7	0,68 ± 0,09

En relación a los ensayos de resistencia a la llama, en la Fig. 3 se observan las curvas de liberación de calor en función del tiempo de los dos materiales estudiados (PC y PBC). Se observa que el tiempo para el cual se produce la ignición (tig) es similar en ambos sistemas, pero las nanoarcillas generan una reducción del valor del pico de HRR.

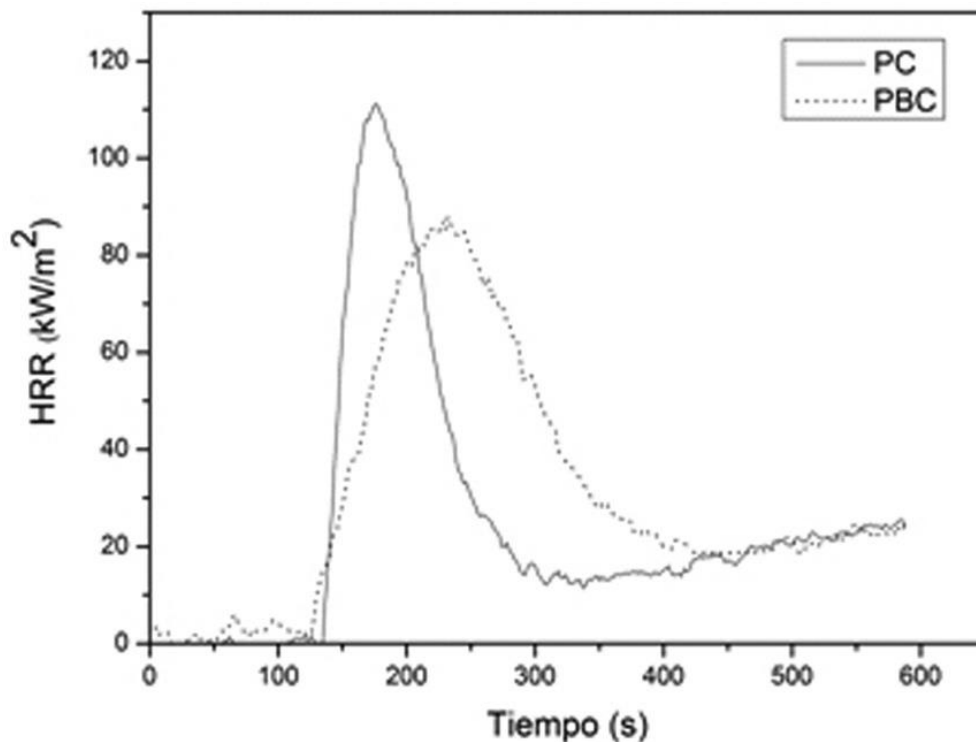


Fig. 3. Evolución de la velocidad de liberación de calor de los materiales compuestos

En la Tabla III se resumen los resultados de los principales parámetros obtenidos en los ensayos de calorimetría de cono. A modo de referencia, se agregaron valores de resistencia a la llama de un sistema de gran uso en la industria aeroespacial basado en resinas epoxi y fibras de carbono en un 70% (resina RTM6, la única calificada en la industria aeronáutica para obtener componentes por RTM, una variante de la técnica de infusión por vacío) [10]. Los sistemas basados en resinas fenólicas muestran tiempos de ignición considerablemente mayores que los basados en resinas epoxi. A su vez, los picos de la velocidad de liberación de calor son

también menores en los sistemas desarrollados en este trabajo. Al comparar los sistemas con y sin arcilla, se observa que el calor total liberado es similar, pero si se tiene en cuenta que el contenido de fibra es menor en el material con nanopartículas (es decir la carga de fuego es

Tabla III. Propiedades térmicas obtenidos en el ensayo de calorimetría de cono

Propiedad	PC	PBC	Referencia [10]
t ignición (s)	132	129	51
t HRR (s)	179	239	-
pHRR (kW/m ²)	111,0	86,1	347.0
THR (MJ/m ²)	16,7	15,9	26.2
Residuo (%)	88,2	83,8	72.8

mayor) se puede concluir que dichas partículas disminuyen la flamabilidad de los materiales compuestos. En la Fig. 4 se observan imágenes de las muestras durante el ensayo en el calorímetro y luego de ser quemadas. En el compuesto resina fenólica/carbono sin bentonita el calor generó la fusión del film de aluminio que se coloca en la parte no expuesta de la probeta (imagen de la derecha, muestra de la izquierda), lo que demuestra que la conducción de calor es mayor en dicho material.

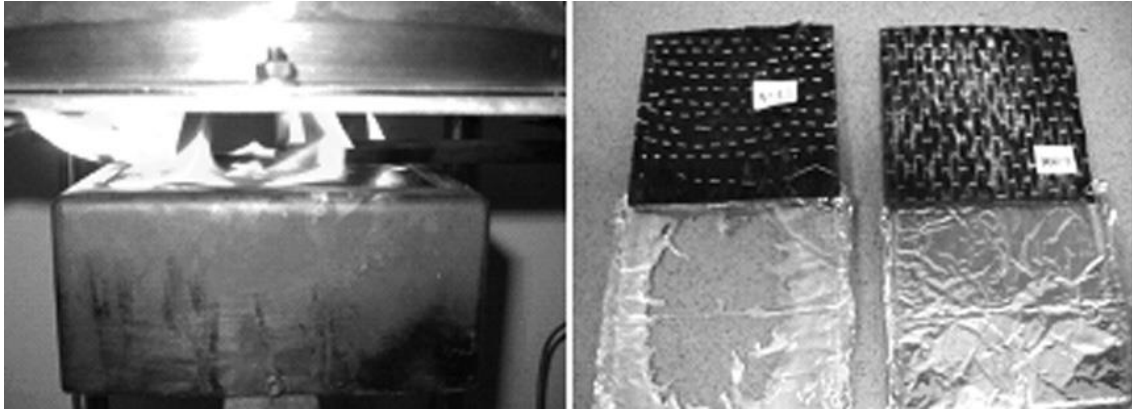


Fig. 4. Muestras durante y luego del ensayo de calorimetría de cono

Con respecto a los resultados de los ensayos de permeabilidad de las fibras de carbono, en la Fig. 5 se observa el frente de flujo durante el ensayo en una dirección. A su vez en la Fig. 6a se observa el registro de la presión de entrada a los largo de un ensayo de infusión. Se verifica que el valor se mantuvo, lo cual es condición para poder aplicar la ley de Darcy en la forma expresada en la Ecuación 1. El cumplimiento de dicha ley se verifica en la linealidad de la curva cuadrado de la posición del frente de flujo vs. tiempo (Fig. 6b).

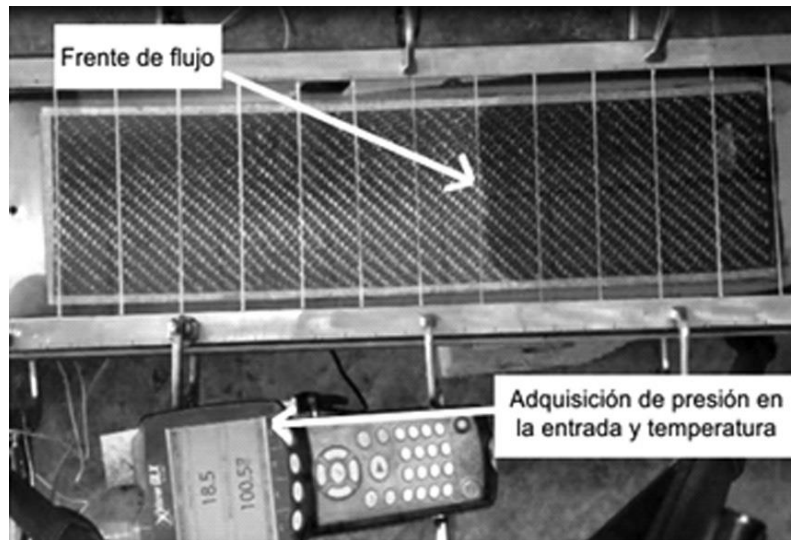


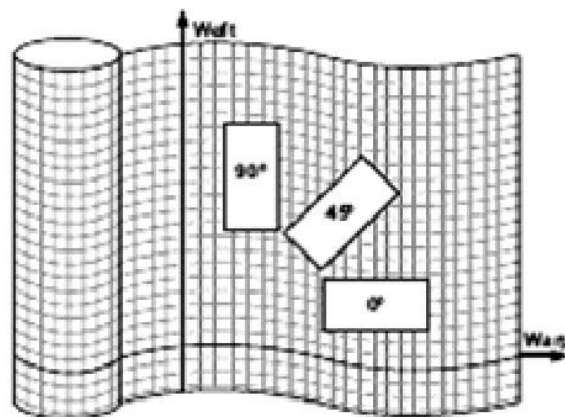
Fig. 5. Avance del frente de flujo durante un ensayo de permeabilidad

Los resultados de los valores de permeabilidad para las direcciones ensayadas se resumen en la Tabla IV (se incluye una figura de referencia para identificar las direcciones con respecto al rollo del tejido).

Tabla IV. Resultados de los ensayos de permeabilidad

Dirección	Permeabilidad ($\text{m}^2 \cdot 10^{-10}$)
90° (weft)	$1,68 \pm 0,20$
45°	$1,22 \pm 0,06$
0° (warp)	$1,16 \pm 0,28$

Los valores encontrados permiten obtener las componentes principales del tensor permeabilidad y ángulo para el cual se encuentran dichas direcciones. Si seguimos el



procedimiento matemático descrito en bibliografía [7] obtenemos una $K1 = 2,22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ y una $K2 = 1,30 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. A su vez, el ángulo de la dirección de $K1$ con respecto a la dirección *warp* es de $47,7^\circ$ (la ensayo de permeabilidad permeabilidad. a) presión de entrada. b) posición del frente de flujo dirección de $K2$ se encuentra a 90° respecto de la de $K1$). El tensor de

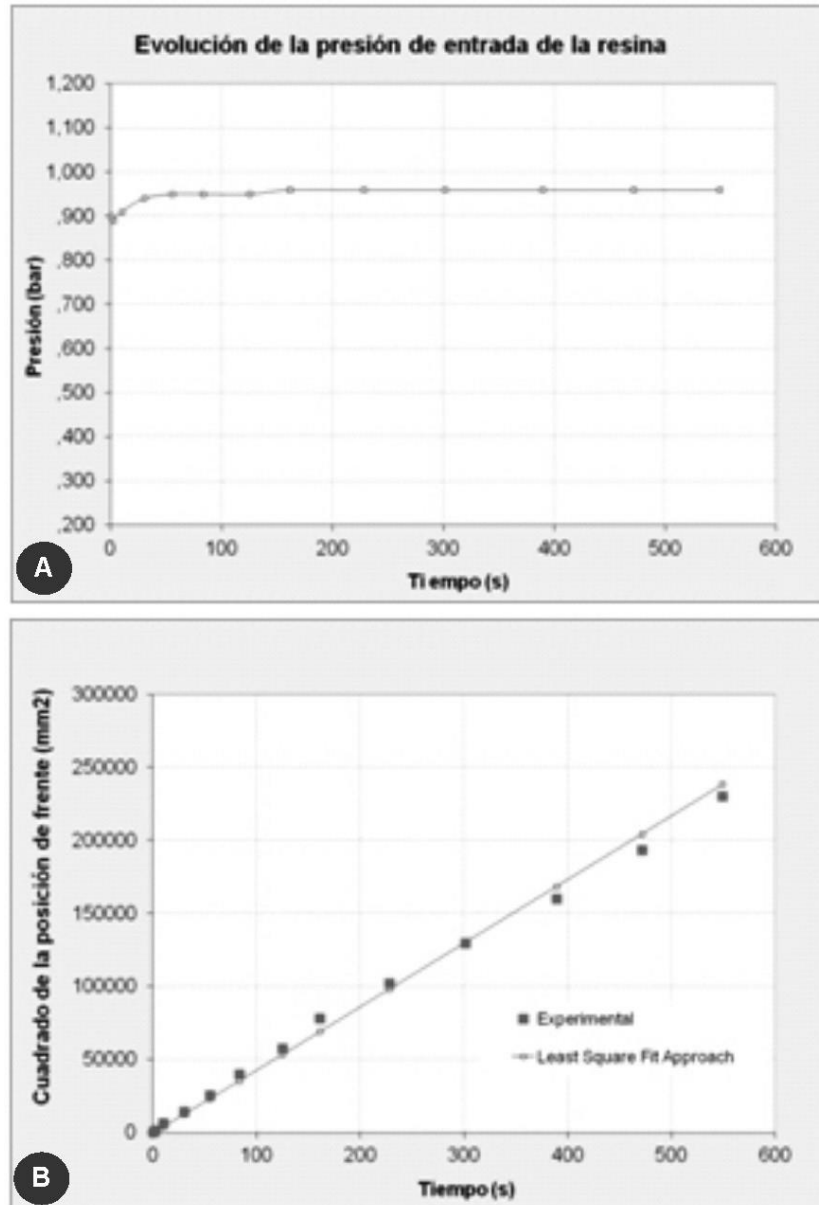


Fig. 6. Datos recogidos durante los ensayos de

permeabilidad permite simular el proceso de llenado en piezas de geometrías complejas, con flujo plano, prediciendo tiempos de llenado, optimizando la ubicación de puntos de inyección y venteo y minimizando los costos de diseño y manufactura de moldes. Esto es muy importante para lograr obtener componentes de alta calidad (sin puntos secos y con un contenido de burbujas bajo) apropiados para su utilización en la industria aeroespacial. Por otro lado, los valores calculados de $K1$ y $K2$ permiten concluir que el tejido caracterizado es adecuado para su utilización en técnicas de infusión, ya que se corresponden con una resistencia al flujo baja [11].

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se presentaron resultados que contribuyen al desarrollo de componentes para la industria aeroespacial utilizando materiales compuestos. En particular, se desarrollaron tejidos preimpregnados basados en fibras de carbono y resinas fenólicas que permiten obtener componentes resistentes a altas temperaturas. Los materiales obtenidos demostraron poseer una alta resistencia al fuego, considerablemente mayor que los basados en fibras de carbono y resinas epoxi, que son tradicionalmente utilizados en aplicaciones de alto desempeño. Entre los sistemas desarrollados, se demostró que la incorporación de nanoarcillas (basadas en bentonitas modificadas con sales de amonio) mejora el comportamiento al fuego de los materiales. A su vez, estos sistemas permiten obtener preimpregnados con un mayor nivel de *tack*, que es una propiedad deseada para facilitar la procesabilidad mediante la técnica de moldeo por autoclave.

Por otro lado, la caracterización de refuerzos de fibra de carbono en términos de la permeabilidad al flujo permite concluir que los tejidos seleccionados son adecuados para obtener componentes por la técnica de infusión por vacío. Esto es importante ya que la industria aeroespacial se encuentra en la búsqueda de técnicas de procesamiento que permitan fabricar componentes de gran tamaño y a menor costo que mediante la técnica de autoclave, manteniendo la calidad en las piezas fabricadas. La técnica de infusión cumple con estos requisitos, pero requiere emplear refuerzos de alta compresibilidad y baja resistencia al flujo de la resina durante el llenado del molde.

Referencias

- [1] P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [2] S.G. Advani & E.M. Sozer, *Process Modeling in Composites Manufacturing*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [3] F.-Y. Hsieh & H.D. Beeson, *Fire Mater.* **21**,41 (1997).
- [4] V. Srebrenkoska, G. Bogoeva-Gaceva & D. Dimeski, *J. Serb. Chem. Soc.* **74**, 441 (2009).
- [5] N. Odagiria, H. Kishib & M. Yamashitac, *Adv. Compos. Mater.* **5**, 249 (1996).
- [6] R. Banks, A.P. Mouritz, S. John, F. Coman & R. Paton, *Compos. Struct.* **66**, 169 (2004).
- [7] C. Demaria, E. Ruiz & F. Trochu, *Exper. Res. Polym. Compos.* **28**, 797 (2007).
- [8] L.B, Manfredi, O. De la Osa, N. Galego Fernández & A Vázquez, *Polymer* **40**, 3867 (1999).
- [9] R. Ollier, A. Vázquez & V. Alvarez “Biodegradable nanocomposites based on modified bentonite and polycaprolactone” in *Advances in Nanotechnology* Vol. **10**, Nova Science Publishers, Inc. 2011.
- [10] B. Perret, B. Schartel, K. Stöb, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer & V. Altstädt, *Europ. Polym. J.* **47**, 1081 (2011).
- [11] G. Francucci, E. Rodriguez & A. Vazquez, *Composites* **A41**, 16 (2010).

Manuscrito recibido el 5 de abril de 2013.

Aceptado el 17 de mayo de 2013.

IV

COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

THE DIRAC THEORY OF CONSTRAINTS, THE GOTAY-NESTER THEORY AND POISSON GEOMETRY

Hernán Cendra ^a, María Etchechoury ^b and Sebastián J. Ferraro ^c

^a Departamento de Matemática
Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253
8000 Bahía Blanca, and CONICET, Argentina.
uscendra@criba.edu.ar

^b Laboratorio de Electrónica Industrial, Control e Instrumentación,
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata and
Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
CC 172, 1900 La Plata, Argentina.
marila@mate.unlp.edu.ar

^c Departamento de Matemática and Instituto de Matemática Bahía Blanca
Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253
8000 Bahía Blanca, and CONICET, Argentina
sferraro@uns.edu.ar

Abstrac

The Dirac theory of constraints has been widely studied and applied very successfully by physicists since the original works by Dirac and by Bergmann. From a mathematical standpoint, several aspects of the theory have been exposed rigorously afterwards by many authors. However, many questions related to, for instance, singular or infinite dimensional cases remain open. The work of Gotay and Nester presents a mathematical generalization in terms of presymplectic geometry, which introduces a dual point of view. We present a study of the Dirac theory of constraints emphasizing the duality between the Poisson-algebraic and the geometric points of view, related respectively to the work of Dirac and of Gotay and Nester, under strong regularity conditions. We deal with some questions insufficiently treated in the literature: a study of uniqueness of solution; avoiding almost completely the use of coordinates; the role of the Pontryagin bundle. We also show how one can globalize some results usually treated locally in the literature. For instance, we introduce the *global* notion of *second class submanifold* as being tangent to a *second class subbundle*. A general study of global results for Dirac and Gotay-Nester theories remains an open question in this theory.

Keywords: Dirac's theory of constraints, presymplectic manifolds, Poisson geometry.

Resumen

La Teoría de ligaduras de Dirac, la teoría de Gotay-Nester y geometría de Poissin. La teoría de Dirac ha sido ampliamente estudiada y aplicada muy exitosamente por los físicos desde los trabajos originales de Dirac y de Bergmann. Desde un punto de vista matemático, varios aspectos de la teoría han sido expuestos rigurosamente por varios autores. Sin embargo, aún quedan abiertas varias preguntas relacionadas, por ejemplo, con casos singulares o infinito-dimensionales. El trabajo de Gotay y Nester presenta una generalización matemática en términos de la geometría presimpléctica, lo cual introduce un punto de vista dual. Presentamos un estudio de la teoría de ligaduras de Dirac enfatizando la dualidad entre los puntos de vista de las álgebras de Poisson y de la geometría presimpléctica, relacionados respectivamente con los trabajos de Dirac y

de Gotay-Nester, bajo condiciones de regularidad fuertes. Abordamos algunas cuestiones insuficientemente tratadas en la literatura: un estudio de la unicidad de solución; evitar casi completamente el uso de coordenadas; el rol del fibrado de Pontryagin. También mostramos cómo se pueden globalizar algunos resultados usualmente tratados localmente en la literatura. Por ejemplo, introducimos la noción *global* de *subvariedad de segunda clase* como variedad tangente a un *subfibrado de segunda clase*. Un estudio general de resultados globales para las teorías de Dirac y de Gotay-Nester sigue siendo una pregunta abierta en esta teoría.

Palabras clave: teoría de ligaduras de Dirac, variedades presimplécticas, geometría de Poisson.

* Académico Correspondiente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

1. Introduction

References, preliminaries and a description of the main works related to the present paper will be given in section 2. Here we will give a brief overview. The Dirac theory of constrained Hamiltonian systems was written by Dirac in terms of the canonical Poisson brackets in the space of classical observables (functions on the phase space) avoiding the notion of *constraint submanifolds*, which, on the other hand, is naturally present in the theory. For instance, instead of introducing the *final constraint submanifold*, as we do, the notion of *weak equality* of functions is preferred. This indicates a deliberate decision of Dirac to study the Poisson-algebraic aspect of constrained Hamiltonian systems, a point of view that is appropriate for quantization, which gave a very successful theory.

However, from the point of view of classical mechanics the states are points in phase space and the constraint submanifolds also play an important role in understanding the geometry of the equations of motion and solution curves. This point of view also suggests, for instance, that one can view a constrained Hamiltonian system as an IDE (Implicit Differential Equation). Then the Dirac algorithm, as well as several questions about dynamics like the existence of solutions for the initial condition problem, has a meaning also in the context of IDEs, which is an active field of study.

In many papers after Dirac's work, for instance the work of Gotay and Nester, cited in the next section, the geometric side of his theory has been developed and proved very useful. The geometric side is, in a sense, dual to the algebraic side and this duality is apparent in the commutative diagrams of subsection 3.2 where geometric diagrams have a Poisson-algebraic counterpart. This algebro-geometric possibility of approaching questions is present throughout the paper. Even though there are many beautiful works emphasizing the Poisson-algebraic or the geometric aspects our main references will be the works of Dirac and those of Gotay and Nester, respectively.

The notion of Dirac structure (Courant and Weinstein [10], Courant [11], Bursztyn and Crainic [1]) is originated in part in Dirac's work and gives a new possibility to understand and extend the theory. The present paper should be followed soon by a generalization in the realm of Dirac geometry.

In section 2 we review the Gotay-Nester and the Dirac algorithms and define the notion of secondary constraint submanifolds, in particular, the final constraint submanifold.

Both the primary and the final constraint submanifolds are important for writing equations of motion.

In subsection 3.2 we perform a careful study of the primary and final constraint submanifolds and various quotient manifolds and commutative diagrams, which helps to understand important aspects of the dynamics, for instance, the question of uniqueness of solutions. The latter is related to the notion of *physical variables*. We also study the dual point of view using the Poisson algebra of first class constraints and various quotients and commutative diagrams, which shows the duality between the geometric and the Poisson-algebraic points of view. In subsection 3.3 we show that the second class constraint submanifolds are submanifolds of the phase space tangent to a second class vector subbundle along the final constraint submanifold, which may lead to a classification, at least in some examples, of second class constraint submanifolds modulo tangency. The second class vector subbundle carries enough information to write the Dirac bracket at points of the final constraint submanifold. We write equations of motion in terms of the Dirac bracket in subsection 3.4.

Another feature of our work is that notions such as second class constraint submanifolds and Dirac brackets, or at least their restriction to them, are defined globally (in the sense explained in lemma 3.19 and theorem 3.20), and notions such as the standard Dirac bracket appear as coordinate expressions of a global object.

Along this paper we assume strong regularity conditions that lead, for instance, to the fact that the Dirac bracket is locally constant (in coordinates) which can be established using the Weinstein splitting theorem.

2. Constraint Algorithms

Implicit Differential Equations. We now briefly review some basic results concerning general IDEs and constraint algorithms. We do this just because we find useful to realize that some aspects and concepts of Dirac's theory are of a more general nature, not necessarily related to mechanics or Poisson geometry. Let M be a given differentiable manifold. An IDE on M , written as

$$\varphi(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) = 0, \quad (1)$$

of which ODEs $\dot{\mathbf{x}} - f(\mathbf{x}) = 0$ or algebraic equations $\phi(\mathbf{x}) = 0$ are considered trivial particular cases, appear naturally in science and technology. A *solution of (1) at a point \mathbf{x}* is a vector $(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) \in T_{\mathbf{x}}M$ satisfying (1). A *solution curve*, say $\mathbf{x}(t)$, $t \in (a, b)$, must satisfy, by definition, that $(\mathbf{x}(t), \dot{\mathbf{x}}(t))$ is a solution at $\mathbf{x}(t)$ for all $t \in (a, b)$. In the local case, M is an open set of \mathbb{R}^n and the IDE can be written equivalently in the form

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}} &= u \\ 0 &= \varphi(\mathbf{x}, u), \end{aligned}$$

that is,

$$A(y) \cdot \dot{y} = f(y),$$

where $y = (x, u)$ and $f(y) = (u, \varphi(x, u))$. This is by definition a *quasilinear IDE*.

Basic questions such as existence, uniqueness or extension of solutions are not completely answered yet, although many partial results in this direction have been established. One of the common features of those results is that they show, at least under certain regularity conditions, how to transform, using a certain *constraint algorithm*, a given IDE into an equivalent parameter dependent ODE on a certain *final constraint manifold*.

Very briefly, the idea consists in finding a decreasing sequence of constraint submanifolds $M \supseteq M_1 \supseteq \dots \supseteq M_c$, which appears naturally by imposing the condition of existence of a solution $(x, \dot{x}) \in TM_k$ to the given IDE at a each point $x \in M_{k+1}$. Under certain additional conditions, like locally constant rank conditions, the original IDE is reduced to an equivalent ODE depending on parameters on the *final constraint submanifold* M_c , which, by construction, has the fundamental property that it must contain all solutions curves of the given IDE.

In spite of the simplicity of the general algorithm, there are fundamental examples where extra meaningful structures are used to build the submanifolds M_k and to write the equations of motion. Moreover, in the Dirac approach the sequence of submanifolds M_k is not emphasized and the methods of Poisson geometry are used, for good reasons.

We can compare Dirac [15], Gotay et al. [21], Pritchard [34], Rabier and Rheinboldt [35], Cendra and Etchehoury [7], to see how the idea of the algorithm works in different contexts. In Cendra and Etchehoury [7], one works in the realm of subanalytic sets; in Gotay et al. [21] one works with presymplectic manifolds; in Pritchard [34] one works with complex algebraic manifolds; Dirac [15] uses Poisson brackets; in Rabier and Rheinboldt [35] some degree of differentiability of the basic data is assumed, and, besides, some constant rank hypothesis is added, essentially to ensure applicability of some constant rank theorem. Some relevant references for general IDEs connected to physics or control theory, which show a diversity of geometric or analytic methods or a combination of both are Cariñena and Rañada [5], de León and Martín de Diego [12], Delgado-Téllez and Ibort [14], Gràcia and Pons [22, 23], Ibort et al. [25], Marmo et al. [30], Mendella et al. [31].

In the present paper we will concentrate on the Dirac and the Gotay-Nester points of view (which represent the algebraic and the geometric side), see Dirac [15, 16, 17] and Gotay et al. [21]. One may say that some aspects of Dirac's idea have been nicely formalized and generalized in Gotay et al. [21] in the context of presymplectic geometry on reflexive Banach manifolds. Both the algebraic and the geometric aspects of Dirac's theory have been treated by many people, cited below, with different ideas. The Dirac algorithm is not the same as the Gotay-Nester algorithm although the two methods are essentially equivalent in fundamental examples, like degenerate Lagrangian systems, as shown in Gotay et al. [21]. The Dirac algorithm provides *explicit* equations of motion written in terms of the canonical bracket of the ambient symplectic manifold and a *total Hamiltonian* depending on parameters. Besides, the Dirac approach yields the *Dirac bracket* defined in a neighborhood of the final constraint submanifold. Equations of motion written in terms of the Dirac bracket are specially simple and elegant, as we will see. On the other hand, the IDE obtained on the final constraint submanifold by the Gotay-Nester algorithm does not depend on any parameters or an embedding in a symplectic manifold.

General assumptions. All manifolds involved will be finite-dimensional smooth manifolds and all maps will be smooth, unless otherwise specified. Several arguments in this paper are of a local character, but they can be regarded as coordinate versions of global results. For instance, this is the case for the notion of second class constraints, which represent a second class constraint submanifold.

The Gotay-Nester and the Dirac constraint algorithms studied in this paper can be considered as particular ways of writing the general constraint algorithm for (quasilinear) IDEs mentioned above, using the special structure available in each case (presymplectic structures, symplectic and Poisson structures, respectively). Therefore, the sequence of secondary constraints M_k , $k=1, \dots$ is the same for all these algorithms. It is important to have a criterion to ensure that this sequence stops. We will assume that each M_{k+1} is a closed submanifold of M_k defined by equations. Also, we assume that for each k and each $x \in M_{k+1}$, if $\dim_x M_k = \dim_x M_{k+1}$, then $x \in M_{k+p}$ and $\dim_x M_k = \dim_x M_{k+p}$ for all $p \in \mathbb{N}$. This implies that the sequence stabilizes, that is there is some c such that $M_c = M_{c+p}$, for all $p \in \mathbb{N}$.

For each M_k one has the corresponding k -th IDE, which can be written as

$$A_k(x) \cdot \dot{x} = f_k(x),$$

where $A_k(x) = A(x) | T_x M_k$ and $f_k = f | M_k$. A point x will be in M_{k+1} , by definition, iff this equation has a solution (x, \dot{x}) . We will assume throughout the paper that the rank of $A_k(x)$ is locally constant on M_{k+1} . This implies that the rank of $A_c(x)$ is locally constant on M_c , and on each point of M_c there is at least one solution that is tangent to M_c . The main property of M_c from the dynamical point of view is that every solution curve to the original system must lie on M_c . Since we are assuming the locally constant rank condition, the final system on M_c can be converted, at least locally, into a parameter-dependent family of ODEs.

2.1 A brief review of Dirac's theory

Dirac's theory of constraints has been extensively studied from many different points of view and extended in many directions. An important part of those developments is contained in Cantrijn et al. [2], Cariñena et al. [3, 6], Cariñena [4], Cariñena and Rañada [5], de León et al. [13], Gotay and Nester [18, 19], Henneaux and Teitelboim [24], Ibort et al. [26], Krupková [27, 28], Marmo et al. [30], Mukunda [32, 33], Skinner [36], Skinner and Rusk [37, 38], Sudarshan and Mukunda [40], van der Schaft [41].

There is a certain duality between the Dirac approach, in which the role of constraints as being functions on the phase space and the canonical bracket is essential, and the approach of many other authors, starting with Gotay and Nester, where, in addition, the geometry behind the canonical Poisson algebra on phase space is emphasized. This duality is present along this paper, and in this sense, our main references will be Dirac [17] and Gotay et al. [21].

We will recall some essential aspects of the Dirac theory of constraints, following Dirac [17], but using a more modern language, adapted to our purposes, and assuming explicitly certain regularity conditions.

Dirac's theory starts with a given singular Lagrangian system $L: TQ \rightarrow \mathbb{R}$, since in the case of a regular Lagrangian the theory becomes trivial. Then, in order to construct a Hamiltonian theory one must consider from the beginning the image of the Legendre transformation, which may be a very complicated subset $M_0 \subseteq T^*Q$. By definition, solution curves to the Hamiltonian system must be exactly the image of solutions to Euler-Lagrange equations under the Legendre transformation. Natural questions such as existence of solution curves to the Euler-Lagrange equations for a given initial condition are not completely solved in general, to the best of our knowledge. In order to obtain this kind of results one would need to choose mathematically precise hypotheses, a topic not considered in Dirac's work.

In this paper we will assume a general hypothesis about **regularity**, under which this kind of problem is easier. Regularity means, among other hypotheses to be established along the paper as they are needed, that certain sets $M_0 \supseteq M_1 \dots$ are *submanifolds* of T^*Q defined regularly by equations $\phi_i^{(k)} = 0$, $i = 1, \dots, a_k$, $k = 0, 1, \dots$. The $\phi_i^{(k)}$ are functions defined on T^*Q constructed by the **Dirac constraint algorithm** and called **constraints**. The submanifolds M_k are called the **constraint submanifolds**.

As usual, one assumes that the algorithm stops for $k = c$. One also assumes that the ranks of the matrices $(\{\phi_i^{(c)}, \phi_j^{(c)}\}(x))$ and $(\{\phi_i^{(c)}, \phi_j^{(0)}\}(x))$ are locally constant on the final constraint submanifold M_c .

Each $\phi_i^{(0)}$ is called a **primary constraint** and each $\phi_i^{(c)}$ is called a **final constraint**. Generically, $\phi_i^{(k)}$, $k = 1, \dots, c$, are called **secondary constraints**. The main property of the final constraint submanifold M_c is that any motion of the classical particle, that is, any solution $(q(t), p(t))$, must remain in M_c , and Dirac shows how to write Poisson equations of motion in terms of position and momentum using the canonical Poisson bracket on T^*Q and the **total Hamiltonian** H_T . For given initial conditions belonging to M_c , solutions are not necessarily unique and Dirac interprets this fact as being due to the **nonphysical character** of some of the variables. Of fundamental importance for Dirac's theory, especially for quantization, are the classification of constraints into **first class** and **second class** in terms of certain commutation relations, and the construction of a Poisson bracket $\{\cdot, \cdot\}^*$ called the **Dirac bracket**. An important result is that with respect to the Dirac bracket all final constraints $\phi_i^{(c)}$ appear to be first class constraints, in other words, $\{\phi_i^{(c)}, \phi_j^{(c)}\}^*(x) = 0$, for all $x \in M_c$. Dirac's procedure also shows how to deal with the nonphysical variables and find the correct notion of state of the system. One shows that there are **physically meaningful variables** in terms of which the evolution for a given initial state is determined. This is important from the classical and also from the quantum mechanics point of view.

Now, we will be more precise. The image of the Legendre transformation $FL: TQ \rightarrow T^*Q$, that is, $M_0 = FL(TQ)$, contained in the canonical symplectic manifold T^*Q , is *assumed* to be defined by equations $\phi_i^{(0)} = 0$, $i = 1, \dots, a_0$, where each $\phi_i^{(0)}: T^*Q \rightarrow \mathbb{R}$ is a **primary constraint**, by definition.

In the case in which the Legendre transformation is degenerate the Hamiltonian $H: T^*Q \rightarrow \mathbb{R}$ is not uniquely defined from the formulas $p\nu - L(q, \nu) = H(q, p)$, $p = \partial L(q, \nu) / \partial \nu$, but in Dirac's theory one assumes that such a function can be conveniently defined on M_0 (which can be done in examples using ideas akin to the Pontryagin maximum principle, like the fact that for each $(q, p) \in M_0$ the derivative of $p\nu - L(q, \nu)$ with respect to ν is 0) and then extended, more or less arbitrarily, to T^*Q . Then one defines, following Dirac, the *total Hamiltonian* $H_T = H + \lambda_{(0)}^i \phi_i^{(0)}$, with arbitrary parameters $\lambda_{(0)}^i$ to be determined. The *Dirac constraint algorithm* goes as follows. The preservation of the primary constraints is written $\{\phi_i^{(0)}, H_T\}(x) = 0$, $i = 1, \dots, a_0$, $x \in M_0$, or

$$\{\phi_i^{(0)}, H\}(x) + \lambda_{(0)}^j \{\phi_i^{(0)}, \phi_j^{(0)}\}(x) = 0, \quad i, j = 1, \dots, a_0, \quad x \in M_0.$$

Then M_1 is defined by the condition that $x \in M_1$ if and only if there exist $\lambda_{(0)} = (\lambda_{(0)}^1, \dots, \lambda_{(0)}^{a_0})$ such that the system of equations $\phi_i^{(0)}(x) = 0$, $\{\phi_i^{(0)}, H_T\}(x) = 0$, $i = 1, \dots, a_0$, is satisfied. Clearly, $M_0 \supseteq M_1$, and one assumes that M_1 is a submanifold regularly defined by equations, say, $\phi_i^{(1)} = 0$, $i = 1, \dots, a_1$, where each $\phi_i^{(1)}$ is a *secondary constraint*, by definition. By proceeding iteratively one obtains a sequence $M_0 \supseteq M_1 \supseteq \dots$, and we will assume that this sequence stops. Then there are *final constraints*, say $\phi_i^{(c)}$, $i = 1, \dots, a_c$, defining regularly a (nonempty by assumption) submanifold M_c by equations $\phi_i^{(c)} = 0$, $i = 1, \dots, a_c$, called the *final constraint submanifold*, and the following condition is satisfied. For each $x \in M_c$ there exists $(\lambda_{(0)}^1, \dots, \lambda_{(0)}^{a_0})$ such that

$$\{\phi_i^{(c)}, H\}(x) + \lambda_{(0)}^j \{\phi_i^{(c)}, \phi_j^{(0)}\}(x) = 0, \quad i = 1, \dots, a_c, \quad j = 1, \dots, a_0. \quad (2)$$

For each $x \in M_c$ the space of solutions of the linear system of equations (2) in the unknowns $\lambda_{(0)}^j$ is an affine subspace of \mathbb{R}^{a_0} , called $S_x^{(c)}$ whose dimension is a locally constant function $d^{(c)}(x) = a_0 - \text{rank}(\{\phi_i^{(c)}, \phi_j^{(0)}\}(x))$. One can locally choose $d^{(c)}(x)$ unknowns as being free parameters and the rest will depend affinely on them. Then the solutions of (2) form an affine bundle $S^{(c)}$ over M_c . After replacing $\lambda_{(0)} \in S^{(c)}$ in the expression of the total Hamiltonian, the corresponding Hamiltonian vector field,

$$X_{H_T}(x) = X_H(x) + \lambda_{(0)}^j X_{\phi_j^{(0)}}(x),$$

$x \in M_c$, which will depend on the free unknowns, will be tangent to M_c . Its integral curves, for an arbitrary choice of a time dependence of the free unknowns, will be solutions of the equations of motion, which is the main property of the final constraint submanifold M_c from the point of view of classical mechanics. The lack of uniqueness of solution for a given initial condition in M_c , given by the presence of free parameters, indicates, according to Dirac, the nonphysical character of some of the variables. In our context the physical variables can be defined on a quotient manifold.

Remark. Dirac introduces the notion of weak equality for functions on T^*Q . Two such functions are **weakly equal**, denoted $f \approx g$, if $f|_{M_c} = g|_{M_c}$. Then, for instance $\phi_j^{(k)} \approx 0$. If $f \approx 0$ then $f = \nu^i \phi_i^{(c)}$, for some functions ν^i on T^*Q and conversely. Since we have introduced the notion of a constraint submanifold, in particular the final constraint submanifold, we prefer not to use the notation \approx .

Now let us make some comments on the notions of first class and second class constraints. The rank of the matrix $(\{\phi_i^{(c)}, \phi_j^{(c)}\}(x)), i, j = 1, \dots, a_c$, is necessarily even, say, $2s$, and it is assumed to be constant. Then, using elementary properties of determinants (like adding to a row or column a linear combination of the other rows or columns) one can find, at least locally in a neighborhood of each point $x \in M_c$, functions $\psi_i, i = 1, \dots, a_c - 2s$, and $\chi_j, j = 1, \dots, 2s$, such that the equations $\psi_i = 0, \chi_j = 0$, define M_c regularly and, besides, $\{\psi_i, \psi_{i'}\}(x) = 0, \{\psi_i, \chi_j\}(x) = 0, \det(\{\chi_j, \chi_{j'}\}(x)) \neq 0$, for $i, i' = 1, \dots, a_c - 2s, j, j' = 1, \dots, 2s$ and $x \in M_c$. In fact, we will assume that this can be done globally, for simplicity. The $\phi_j^{(c)}$ are linear combinations with smooth coefficients of the χ_j and ψ_i , and conversely. The functions $\chi_j, j = 1, \dots, 2s$, are called **second class constraints** and the functions $\psi_i, i = 1, \dots, a_c - 2s$, are called **first class constraints**.

More generally, any function ρ on T^*Q satisfying $\rho|_{M_c} = 0, \{\rho, \psi_i\}|_{M_c} = 0, \{\rho, \chi_j\}|_{M_c} = 0$, is a first class constraint with respect to the submanifold M_c , by definition. Any function g on T^*Q satisfying $\{g, \psi_i\}|_{M_c} = 0, \{g, \chi_j\}|_{M_c} = 0$, is a **first class function**, by definition. For instance, the total Hamiltonian H_T is a first class function. Now define the Hamiltonian h_c in terms of $\psi_i, \chi_j, i = 1, \dots, a_c - 2s, j = 1, \dots, 2s$, as

$$h_c = H + \lambda^i \psi_i + \mu^j \chi_j.$$

The preservation of the constraints for the evolution generated by h_c can be rewritten as $\{\psi_i, h_c\}(x) = 0$, which is equivalent to $\{\psi_i, H\}(x) = 0$ for all $x \in M_c$, and $\{\chi_j, h_c\}(x) = 0$, for all $x \in M_c$. The latter is equivalent to

$$\{\chi_i, H\}(x) + \mu^j \{\chi_i, \chi_j\}(x) = 0, i, j = 1, \dots, 2s,$$

for all $x \in M_c$, which determines the μ^j as well-defined functions on M_c . Then the solutions $(\mu(x), \lambda)$ form an affine bundle with base M_c and whose fiber, parametrized by the free parameters λ , has dimension $a_c - 2s$.

Any section $(\mu(x), \lambda(x))$ of this bundle determines h_c as a first class function. This means that $X_{h_c}(x) \in T_x M_c$, for each $x \in M_c$, and therefore a solution curve of X_{h_c} is contained

in M_c provided that the initial condition belongs to M_c . We will show in this section that there is a symplectic manifold \bar{M}_c such that one can pass to the quotient $M_c \rightarrow \bar{M}_c$ and also h_c passes to the quotient \bar{h}_c in such a way that solution curves of h_c become solutions curves of the Hamiltonian \bar{h}_c . Moreover, we will show that there is a manifold \tilde{M}_c and natural maps $M_c \rightarrow \tilde{M}_c \rightarrow \bar{M}_c$ such that the Hamiltonian h_c passes to the quotient to a function \tilde{h}_c on \tilde{M}_c . The *extended Hamiltonian* defined by Dirac is related to \tilde{h}_c . One can show that \tilde{h}_c passes to the quotient via $\tilde{M}_c \rightarrow \bar{M}_c$ to the function \bar{h}_c defined above.

Dirac defines an interesting bracket, now called the **Dirac bracket**,

$$\{F, G\}^* = \{F, G\} - \{F, \chi_i\} c^{ij} \{\chi_j, G\},$$

which is defined on an open set in T^*Q containing M_c , where c^{ij} , which by definition is the inverse matrix of $\{\chi_i, \chi_j\}$, is defined. The Dirac bracket is a Poisson bracket and has the important property that, for *any* function F on T^*Q , the condition $\{F, \chi_j\}^* = 0, j=1, \dots, 2s$, is satisfied on a neighborhood of M_c , which implies that $\dot{F} = \{F, h_c\} = \{F, h_c\}^*$, for any function F . Besides, $\{\psi_j, \psi_i\}^* = 0, i, j=1, \dots, a_c - 2s$, on M_c . Because of this, one may say that, with respect to the Dirac bracket, all the constraints $\chi_j, j=1, \dots, 2s$ and $\psi_i, i=1, \dots, a_c - 2s$, are first class with respect to M_c . This is important for purposes of quantization.

2.2 A brief Review of the Gotay-Nester Theory

In this section we recall some aspects of the Gotay-Nester theory which we need. This theory was developed in Gotay et al. [21] to deal geometrically with the Dirac-Bergmann theory of constraints. The main equation studied is an IDE of the type

$$i_{\dot{x}}\omega(x) = \alpha(x), \quad (3)$$

where ω is a closed 2-form on a manifold M and $\alpha \in \Omega^1(M)$ is a closed 1-form on M . As we have indicated before this kind of equation appears naturally in classical Lagrangian mechanics, in fact, we will show later that the Euler-Lagrange equations can be rewritten equivalently in the form

$$i_{\dot{x}}\omega(x) = dE(x), \quad (4)$$

which is clearly of the type (3).

Description of the Gotay-Nester Algorithm. As we mentioned in the Introduction, in order to deal with IDEs one can apply a basic idea which consists in building a sequence of constraint submanifolds.

Let us first describe that basic approach for a system like (3) without using explicitly the presymplectic form, and later on we will briefly explain how the presymplectic form can be used to write equations for the constraint submanifolds explicitly. The latter is an important contribution of the Gotay-Nester algorithm.

We want to find solution curves to (3). Let $\mathbf{x}(t)$ be such a solution curve; then for each t the *linear algebraic system*

$$i_{v(t)}\omega(\mathbf{x}(t)) = \alpha(\mathbf{x}(t)),$$

has at least one solution, namely, $v(t) = \dot{\mathbf{x}}(t)$. This implies that, for each t , $\mathbf{x}(t)$ must belong to the subset

$$M_1 = \{\mathbf{x} \in M \mid i_v\omega(\mathbf{x}) = \alpha(\mathbf{x}) \text{ has at least one solution } v \in T_x M\}.$$

Assume, as in Gotay et al. [21], that M_1 is a submanifold of M . Since $\mathbf{x}(t) \in M_1$ for all t we must have that $\dot{\mathbf{x}}(t) \in T_{\mathbf{x}(t)} M_1$ for all t . This implies that, for each t , $\mathbf{x}(t)$ must belong to the subset

$$M_2 = \{\mathbf{x} \in M_1 \mid i_v\omega(\mathbf{x}) = \alpha(\mathbf{x}) \text{ has at least one solution } v \in T_x M_1\}.$$

We can continue in a similar way and define M_{k+1} recursively as

$$M_{k+1} = \{\mathbf{x} \in M_k \mid i_v\omega(\mathbf{x}) = \alpha(\mathbf{x}) \text{ has at least one solution } v \in T_x M_k\}.$$

This sequence stabilizes, under the *General Assumptions* described at the beginning of this section. Under the assumption that the map

$$\omega^c : T_x M_c \rightarrow T^*M \mid M_c$$

has *locally constant rank* on the *final constraint manifold* M_c , existence of local solution curves to (3) for each initial condition in M_c is guaranteed. For given local coordinates (x_1, \dots, x_m) on M_c and for a given initial condition $\mathbf{x}_0 \in M_c$ one can fix some appropriate coordinates as functions of t , say $x_1(t), \dots, x_r(t)$, where $r = \dim \ker \omega$, in a neighborhood of \mathbf{x}_0 and then solve (3) uniquely for $x_{r+1}(t), \dots, x_m(t)$. More precisely, in local coordinates our equation becomes

$$\omega_{ij}(\mathbf{x}) \cdot \dot{x}^j = \alpha_i(\mathbf{x}), \quad (5)$$

$i = 1, \dots, \dim M$, $j = 1, \dots, m$. Since $r = \dim \ker \omega$, in a neighborhood of a given point \mathbf{x}_0 one can solve, after relabeling the coordinates if necessary, $x_{r+k} = x_{r+k}(x_1, \dots, x_r)$, $k = 1, \dots, m - r$. After choosing arbitrarily the curves $x_1(t), \dots, x_r(t)$ and replacing in (5) one obtains a time-dependent

ODE in the remaining variables x_{r+1}, \dots, x_m . We can also interpret the previous arguments by saying that the implicit differential equation

$$\omega(x)(\dot{x}) = \alpha(x), x \in M_c$$

is an ODE on M_c , depending on r parameters.

The following geometric description will be useful later on. Since by assumption r does not depend on $x \in M_c$, at least locally, then the equation on M_c

$$\omega(x)(X) = \alpha(x), \quad (6)$$

where $X \in TM_c$, defines an affine distribution on M_c of locally constant rank. More precisely, one has an affine bundle $S^{(c)}$ with base M_c whose fiber $S_x^{(c)}$ at a given point $x \in M_c$ is, by definition,

$$S_x^{(c)} = \{X \in T_x M_c \mid (6) \text{ is satisfied}\}. \quad (7)$$

Remark. (a) If rank $\omega(x)$ is not locally constant we still have a distribution $S^{(c)}$ on M_c , but it may be singular. The analysis of existence of solution curves in this case may be difficult, see Cendra and Etchechoury [7], Pritchard [34] and references therein. The algorithm developed in Cendra and Etchechoury [7] for a general system of the type $a(x) \cdot \dot{x} = f(x)$, with analytic data, represents an improvement of the previous basic ideas also in the sense that the final system obtained after applying the algorithm *always* has locally constant rank, and that singular cases are also studied using desingularization methods.

(b) In Gotay et al. [21] it is explained how solutions can be expressed using brackets, as in Dirac's work.

Example. Let $L: TQ \rightarrow \mathbb{R}$ be a Lagrangian, degenerate or not. Since the problem is of a local nature we can use local coordinates. Let $E(q, v, p) = pv - L(q, v)$ and let $\omega \in \Omega^2(TQ \oplus T^*Q)$ be the presymplectic form $\omega = dq^j \wedge dp_j$ on the Pontryagin bundle $M = TQ \oplus T^*Q$. Then Euler-Lagrange equations are written equivalently in the form of equation (4) with $x = (q, v, p)$. In fact, we have

$$i_{(q,v,p)} dq^j \wedge dp_j = \dot{q}^j dp_j - \dot{p}_j dq^j \quad (8)$$

$$dE = \frac{\partial E}{\partial q^j} dq^j + \frac{\partial E}{\partial p_j} dp_j + \frac{\partial E}{\partial v^j} dv^j \quad (9)$$

$$= -\frac{\partial L}{\partial q^j}(q, v) dq^j + v^j dp_j + \left(p_j - \frac{\partial L}{\partial v^j} \right) dv^j \quad (10)$$

Using equations (8)–(10) we can easily see that (4) is equivalent to

$$\begin{aligned} \dot{q}^j &= v^j \\ \dot{p}_i &= \frac{\partial L}{\partial q^i}(q, v) \\ 0 &= p_i - \frac{\partial L}{\partial v^i}(q, v), \end{aligned}$$

which is clearly equivalent to the Euler-Lagrange equations. The idea of using the Pontryagin bundle to write important equations of physics like Euler-Lagrange or Hamilton's equations appears in Cendra et al. [9], Livens [29], Skinner [36], Skinner and Rusk [37, 38], Yoshimura and Marsden [43, 44].

Describing the Secondary Constraints Using ω . The constraint manifolds M_k defined by the algorithm can be described by *equations written in terms of the presymplectic form ω* , which is a simple but important idea. Depending on the nature of ω one may obtain analytic, smooth, linear, etc., equations, which may simplify matters in given examples. This idea is also important in the context of reflexive Banach manifolds, as remarked in Gotay et al. [21]. Besides, those equations will obviously be invariant under changes of coordinates preserving ω .

The condition defining the subsets M_{k+1} , $k=0,1,\dots$ (calling $M_0 = M$ to uniformize the notation) namely,

$$i_v \omega(x) = \alpha(x) \text{ has at least one solution } v \in T_x M_k,$$

is equivalent to $\alpha(x) \in (T_x M_k)^\xi$. Since $(T_x M_k)^\xi = ((T_x M_k)^\omega)^\circ$, we have

$$M_{k+1} = \{x \in M_k \mid \langle \alpha(x), (T_x M_k)^\omega \rangle = \{0\}\}.$$

3 Main Results

3.1 Preliminaries

We will need the following results about linear symplectic geometry which are an essential part of many of the arguments in our treatment of Dirac and Gotay-Nester theories. This is because under our strong regularity assumptions those theories are, to a certain extent, linear.

Lemma 3.1. *Let (E, Ω) be a symplectic vector space of dimension $2n$, $V \subseteq E$ a given subspace. For a given basis α_i , $i=1, \dots, r$ of V° , let $X_i = \alpha_i^\#, i=1, \dots, r$. Then the rank of the matrix $[\alpha_i(X_j)]$ is even, say $2s$, and $X_i, i=1, \dots, r$ form a basis of V^Ω . Moreover, the basis $\alpha_i, i=1, \dots, r$ can be chosen such that for all $j=1, \dots, r$*

$$\begin{aligned} \alpha_i(X_j) &= \delta_{i,j-s}, \quad 1 \leq i \leq s \\ \alpha_i(X_j) &= -\delta_{i-s,j}, \quad s+1 \leq i \leq 2s \\ \alpha_i(X_j) &= 0, \quad 2s < i \leq r. \end{aligned}$$

Proof. Consider the subspace $V^\Omega = (V^\circ)^\#$. By a well-known result there is a basis $X_j, j=1, \dots, r$ of V^Ω such that for all $j=1, \dots, r$

$$\begin{aligned}\Omega(X_i, X_j) &= \delta_{i, j-s}, \quad 1 \leq i \leq s \\ \Omega(X_i, X_j) &= -\delta_{i-s, j}, \quad s+1 \leq i \leq 2s \\ \Omega(X_i, X_j) &= 0, \quad 2s < i \leq r\end{aligned}$$

then take $\alpha_i = X_i^\circ$. The first part of the lemma is easy to prove using this.

Lemma 3.2. *Let $\alpha_i, i=1, \dots, r$ be a basis of V° having the properties stated in Lemma 3.1. Then $X_i, i=2s+1, \dots, r$ form a basis of $V \cap V^\Omega$.*

Proof. Let $X = \lambda^i X_i$ be an arbitrary vector in V^Ω . Now $\lambda^i X_i \in V \cap V^\Omega$ iff $\alpha_j(X) = \lambda^i (\alpha_j(X_i)) = 0, j=1, \dots, r$. Since the first $2s$ columns of the matrix $[\alpha_i(X_j)]$ are linearly independent and the rest are zero, we must have $\lambda^i = 0$, for $1 \leq i \leq 2s$, and $\lambda^i, i=2s+1, \dots, r$ are arbitrary. This means that $V \cap V^\Omega$ is generated by $X_i, i=2s+1, \dots, r$.

Corollary 3.3. $\dim V \cap V^\Omega = r - 2s$.

Proof. Immediate from lemma 3.2.

Let ω be the pullback of Ω to V via the inclusion. Then (V, ω) is a presymplectic space. In what follows, the $^\circ$ and $^\#$ operators are taken with respect to Ω unless specified otherwise.

Lemma 3.4. $V^\omega = V \cap V^\Omega$.

Proof. $X \in V^\omega$ iff $\omega(X, Y) = 0, \forall Y \in V$ iff $\Omega(X, Y) = 0, \forall Y \in V$. This is equivalent to $X \in V \cap V^\Omega$.

Lemma 3.5. *Let $\gamma_i, i=1, \dots, r$ be a given basis of V° and let $Y_i = \gamma_i^\#, i=1, \dots, r$. Let $\beta \in E^*$ be given. Then the following conditions are equivalent.*

- (i) $\beta(V^\omega) = 0$.
- (ii) The linear system

$$\beta(Y_i) + \lambda^j \gamma_j(Y_i) = 0 \quad (11)$$

has solution $\lambda = (\lambda^1, \dots, \lambda^r)$.

Proof. Let us show that (11) has solution $(\lambda^1, \dots, \lambda^r)$ iff the system

$$\beta(X_k) + \mu^l \alpha_l(X_k) = 0 \quad (12)$$

has solution (μ^1, \dots, μ^r) , where $k, l = 1, \dots, r$ and α_l is a basis satisfying the conditions of lemma 3.1. Since $Y_i, i = 1, \dots, r$ and $X_k, k = 1, \dots, r$ are both bases of V^Ω there is an invertible matrix $[A_k^i]$ such that $X_k = A_k^i Y_i$. Let $[B_l^j]$ be the inverse of $[A_k^i]$, so $Y_i = B_l^j X_l$. Assume that (11) has solution $\lambda^j, j = 1, \dots, r$. We can write (11) as

$$\beta(Y_i) + \lambda^j \Omega(Y_j, Y_i) = 0, i = 1, \dots, r.$$

Using this we have that for $k = 1, \dots, r$

$$\begin{aligned} 0 &= \beta(A_k^i Y_i) + \lambda^j \Omega(Y_j, A_k^i Y_i) = \beta(X_k) + \lambda^j \Omega(Y_j, X_k) \\ &= \beta(X_k) + \lambda^j \Omega(B_l^j X_l, X_k) = \beta(X_k) + \mu^l \Omega(X_l, X_k) \end{aligned}$$

where $\mu^l = \lambda^j B_l^j$. This means that the system (12) has solution. The converse is analogous. Using this, lemmas 3.2 and 3.4, and the form of the coefficient matrix $[\alpha_l(X_k)]$ in lemma 3.1, the proof that (12) has solution $\mu = (\mu^1, \dots, \mu^r)$ iff $\beta(V^\omega) = 0$ is easy and is left to the reader. \square

Lemma 3.6. Consider the hypotheses in lemma 3.5. Then the solutions to

$$i_X \omega = \beta | V \quad (13)$$

(if any) are precisely $X = \beta^\# + \lambda^j Y_j$, where $(\lambda^1, \dots, \lambda^r)$ is a solution to (11). A solution to (13) exists if and only if $\beta(V^\omega) = 0$. If ω is symplectic then (11) and (13) have a unique solution and if, in addition, $\beta^\# \in V$, then $\lambda^1 = 0, \dots, \lambda^r = 0$ and $\beta^\#$ coincides with $X = (\beta | V)^\#^\omega$ defined by (13).

Proof. Since $Y_j, j = 1, \dots, r$ form a basis of V^Ω we have that $(\lambda^1, \dots, \lambda^r)$ is a solution to (11) iff $(\beta + \lambda^j \gamma_j)(V^\Omega) = 0$ iff $\beta + \lambda^j \gamma_j \in V^\circ$ iff $\beta^\# + \lambda^j Y_j \in V$. Now, let $X = \beta^\# + \lambda^j Y_j$, where $(\lambda^1, \dots, \lambda^r)$ satisfies (11). Then we have $X \in V$ as we have just seen and we also have

$$i_X \omega = (i_X \Omega) | V = X^\circ | V = (\beta + \lambda^j \gamma_j) | V = \beta | V,$$

since $\gamma_j, j = 1, \dots, r$ generate V° . We have proven that X is a solution to (13). To prove that every solution X to (13) can be written as before, we can reverse the previous argument. Using this, it is clear that if ω is symplectic then (11) has unique solution, in particular, we have that $\det(\gamma_j(Y_i)) \neq 0$. If, in addition, $\beta^\# \in V$ then $\lambda^j Y_j = X - \beta^\# \in V$. Since $Y_j, j = 1, \dots, r$ is a basis of V^Ω , using lemma 3.4 and the fact that $V^\omega = \{0\}$ we get that $\lambda^j = 0$ for $j = 1, \dots, r$.

Corollary 3.7. Let $\Lambda = \{\lambda \mid \lambda \text{ satisfies (11)}\}$. Then $\dim \Lambda = r - 2s = \dim \ker \omega$.

Proof. $\ker \omega = V^\omega$, which has dimension $r - 2s$ from corollary 3.3 and lemma 3.4. On the other hand the dimension of the subspace of λ satisfying (11) is clearly also $r - 2s$, since the coefficient matrix has rank $2s$.

3.2 A Poisson-Algebraic and Geometric Study of the Primary and Final Constraint Submanifolds

The Dirac algorithm, briefly explained in the previous subsection, can be applied to any given **constrained Hamiltonian system** (P, Ω, H, M) where (P, Ω) is a symplectic manifold, the primary constraint submanifold M is a given submanifold of P defined regularly by an equation $\phi = 0$ and H is a Hamiltonian defined on P . This is because the particular cotangent bundle structure of the symplectic manifold T^*Q is not essentially used in the Dirac algorithm.

For instance, an interesting variant of the Dirac algorithm for a degenerate Lagrangian system is the following. Consider the canonical symplectic manifold $N = T^*TQ$ with the canonical symplectic form Ω , and let the primary constraint be $M = TQ \oplus T^*Q$, canonically embedded in N via the map given in local coordinates (q, v, p, ν) of N by $\varphi(q, v, p) = (q, v, p, 0)$. In particular, M is defined regularly by the equation $\nu = 0$. If ω is the presymplectic form on M obtained by pulling back the canonical symplectic form of T^*Q , then $\varphi^* \Omega = \omega$. This embedding is globally defined (see Appendix for details).

Remark. For a given presymplectic manifold (M, ω) one can always find an embedding φ into a symplectic manifold (P, Ω) such that $\varphi^* \Omega = \omega$. Moreover, this embedding can also be chosen such that it is coisotropic, meaning that M is a coisotropic submanifold of P (see Gotay and Sniatycki [20]). However, we should mention that the embedding given above is not coisotropic.

The number ρv is a well-defined function on M and it can be naturally extended to a function on a chart with coordinates (q, v, p, ν) , but this does not define a function on N consistently. In any case, it can be extended to a smooth function on N and any such extension will give the same equations of motion. The Dirac theory of constraints is essentially a local theory. However, we will see a global version of the notion of Dirac bracket, in a sense, as well as its local descriptions.

Consider the function $E: M \rightarrow \mathbb{R}$ given by $E = \rho v - L(q, v)$. Using the fact that E can be extended naturally on a chart with coordinates (q, v, p, ν) and taking an appropriate partition of unity we can choose once and for all an extension to a smooth function E on N called the **Energy**. Then we can apply the Dirac algorithm to the constrained Hamiltonian system (N, Ω, E, M) .

There are some interesting features in this approach, as compared with the one described in subsection 2.1, where the symplectic manifold is T^*Q and the primary constraint is the image of the Legendre transformation. For instance, the primary constraint $M = TQ \oplus T^*Q$ is well defined in a natural way as a closed submanifold of the symplectic manifold N . Besides, the comparison with the Gotay-Nester approach becomes clear from the beginning and the Euler-Lagrange equations are derived quickly as a differential-algebraic equation (DAE). On the other hand, this approach may have the disadvantage of introducing the extra variable V , which may lead to longer calculations in some examples.

We shall start with the constrained Hamiltonian system (N, Ω, E, M) , and we will work locally, for simplicity. We will call $\phi_{(0)}^i$, $i = 1, \dots, r_0$, the primary constraints ν^i defining $M_0 \equiv M$ regularly by equations.

We will emphasize the Gotay-Nester point of view and we will see how it combines with the Dirac procedure.

Accordingly, we shall study the Dirac dynamical system on the manifold $M = TQ \oplus T^*Q$, already considered in the example at the end of subsection 2.2 where the Dirac structure is associated to a presymplectic form ω which is the pullback of the symplectic form Ω on $N = T^*TQ$ via the inclusion $M \subseteq N$. Then M is the *primary constraint*. Then the equation to be solved, according to the Gotay-Nester algorithm, is the equation

$$\omega(x)(X, \cdot) = dE(x) | T_x M, \quad (14)$$

where $X \in T_x M_c$ and $x \in M_c$, M_c being the *final constraint*. Let ω_c be the pullback of Ω via the inclusion of M_c in N . Since ω_c is presymplectic, $\ker \omega_c$ is an involutive distribution. From now on we will assume the following.

Assumption K_1 . The distribution $\ker \omega_c$ has constant rank and defines a regular foliation K_c , that is, the natural map $\rho_{K_c} : M_c \rightarrow \bar{M}_c$, where $\bar{M}_c = M_c / K_c$ is a submersion.

Lemma 3.8. *The following assertions hold:*

- (a) *There is a uniquely defined symplectic form $\bar{\omega}_c$ on \bar{M}_c such that $\rho_{K_c}^* \bar{\omega}_c = \omega_c$.*
- (b) *Let \bar{X} be a given vector field on \bar{M}_c . Then there is a vector field X on M_c that is ρ_{K_c} -related to \bar{X} .*
- (c) *Let $\bar{f} \in F(\bar{M}_c)$. Then there exists a vector field X on M_c such that X is ρ_{K_c} -related to $X_{\bar{f}}$, and for any such vector field X the equality $\omega_c(x)(X, \cdot) = d(\rho_{K_c}^* \bar{f})(x)$ holds for all $x \in M_c$.*

(d) Let $X_{x_0} \in T_{x_0} M_c$. Then one can choose the function $\bar{f} \in F(\bar{M}_c)$ and the vector field X in (c) in such a way that $X(x_0) = X_{x_0}$.

Proof. (a) By definition, the leaves of the foliation K_c are connected submanifolds of M_c , that is, each $\rho_{K_c}^{-1}(z)$, $z \in \bar{M}_c$, is connected. For $z \in \bar{M}_c$, let $x \in M_c$ such that $\rho_{K_c}(x) = z$. For $\bar{A}, \bar{B} \in T_z \bar{M}_c$, as ρ_{K_c} is a submersion, there are $A, B \in T_x M_c$ such that $T_x \rho_{K_c} A = \bar{A}, T_x \rho_{K_c} B = \bar{B}$. We define $\bar{\omega}_c(z)(\bar{A}, \bar{B}) = \omega_c(x)(A, B)$. To prove that this is a good definition observe first that it is a consistent definition for fixed x , which is easy to prove, using the fact that $\ker \omega_c(x) = \ker T_x \rho_{K_c}$. Now choose a Darboux chart centered at x , say $U \times V$, such that, in this chart, $\rho_{K_c} : U \times V \rightarrow U$ and $\omega_c(x^1, x^2) = \bar{\omega}_c(x^1)$, where $\omega_c(x^1, x^2)$ and $\bar{\omega}_c(x^1)$ are independent of (x_1, x_2) . This shows that $\bar{\omega}_c$ is well defined on the chart. Using this and the fact that one can cover the connected submanifold $\rho_{K_c}^{-1}(z)$ with charts as explained above, one can deduce by a simple argument that $\bar{\omega}_c(z)$ is well defined.

(b) Let g be a Riemannian metric on M_c . Then for each $x \in M_c$ there is a uniquely determined $X(x) \in T_x M_c$ such that $X(x)$ is orthogonal to $\ker T_x \rho_{K_c}$ and $T_x \rho_{K_c} X(x) = \bar{X}(x)$, for all $x \in M_c$. This defines a vector field X on M_c which is ρ_{K_c} -related to \bar{X} .

(c) Given \bar{f} and using the result of (b) we see that there is a vector field X on M_c that is ρ_{K_c} -related to $X_{\bar{f}}$. Then, for every $x \in M_c$ and every $Y_x \in T_x M_c$,

$$\begin{aligned} \omega_c(x)(X(x), Y_x) &= \bar{\omega}_c(\rho_{K_c}(x))(X_{\bar{f}}(\rho_{K_c}(x)), T_x \rho_{K_c} Y_x) = d\bar{f}(\rho_{K_c}(x))(T_x \rho_{K_c} Y_x) \\ &= d(\rho_{K_c}^* \bar{f})(x)(Y_x). \end{aligned}$$

(d) One can proceed as in (b) and (c) and choosing \bar{f} such that $(d\bar{f}(\rho_{K_c}(x_0)))^\# = T_{x_0} \rho_{K_c} X_{x_0}$ and, besides, the metric g such that X_{x_0} is perpendicular to $\ker T_{x_0} \rho_{K_c}$. \square

Definition 3.9. (a) For any subspace $A \subseteq F(N)$ define the distribution $\Delta_A \subseteq TN$ by $\Delta_A(x) = \{X_f(x) \mid f \in A\}$.

(b) The space of *first class functions* is defined as

$$R^{(c)} = \{f \in F(N) \mid X_f(x) \in T_x M_c, \text{ for all } x \in M_c\}.$$

In other words, $R^{(c)}$ is the largest subset of $F(N)$ satisfying

$$\Delta_{R^{(c)}}(\mathbf{x}) \subseteq T_x M_c,$$

$$\mathbf{x} \in M_c.$$

Remark. (a) From the point of view of classical mechanics, the *constraint submanifolds* M and M_c seem to be at least as important as the functions $\phi_i^{(0)}$ and $\phi_i^{(c)}$ (called *constraints* by Dirac) defining them by equations $\phi_i^{(0)} = 0$ and $\phi_i^{(c)} = 0$, respectively. Dirac was interested in classical mechanics, where states are points in phase space, as well as in quantum mechanics where functions are observables and states are not points in phase space. In the present paper we focus mainly in classical mechanics, and therefore we need to concentrate on the constraint submanifolds. In particular, M and M_c are the only ones that play an important role. The other secondary constraints submanifolds seem to be less important.

(b) The total Hamiltonian H_T is a first class function, by construction.

Lemma 3.10. (a) $R^{(c)}$ is a Poisson subalgebra of $(F(N), \{, \})$.

(b) M_c is an integral submanifold of $\Delta_{R^{(c)}}$. Moreover, for any vector field X on M_c that is ρ_{K_c} -related to a vector field $X_{\bar{f}}$ on \bar{M}_c there exists a function $f \in R^{(c)}$ such that $f|_{M_c} = \rho_{K_c}^* \bar{f}$ and $X = X_f|_{M_c}$. In particular, any vector field X on M_c satisfying $X(\mathbf{x}) \in \ker \omega_c(\mathbf{x})$ for all $\mathbf{x} \in M_c$ is ρ_{K_c} -related to the vector field 0 on the symplectic manifold \bar{M}_c , which is associated to the function $\bar{f} = 0$, therefore there exists a function $f \in R^{(c)}$, which satisfies $f|_{M_c} = 0$, such that $X(\mathbf{x}) = X_f(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in M_c$.

Proof. (a) Let $f, g \in R^{(c)}$. Then $X_f(\mathbf{x})$ and $X_g(\mathbf{x})$ are both tangent to M_c at points \mathbf{x} of M_c which implies that $-X_{\{f,g\}}(\mathbf{x}) = [X_f, X_g](\mathbf{x})$ is also tangent to M_c at points of \mathbf{x} of M_c . This shows that $\{f, g\} \in R^{(c)}$. It is easy to see that any linear combination of f, g and also fg belong to $R^{(c)}$.

(b) By definition $\Delta_{R^{(c)}} \subseteq TM_c$. We need to show the converse inclusion. Let $X_{x_0} \in T_{x_0} M_c$, we need to find $f \in R^{(c)}$ such that $X_f(x_0) = X_{x_0}$. Choose the function \bar{f} and the vector field X on M_c as in lemma 3.8, (d). Choose any extension of $\rho_{K_c}^* \bar{f}$ to a function g on N . For each $\mathbf{x} \in M_c$, we can apply lemmas 3.5 and 3.6 with $E := T_x N$, $V := T_x M_c$, $\beta := dg(\mathbf{x})$, $\gamma_i(\mathbf{x}) := d\phi_i^{(c)}(\mathbf{x})$, $i = 1, \dots, r_c$. We obtain that in a neighborhood $U \subseteq N$ of each point x_0 of M_c we can choose C^∞ functions $\lambda_{(c)}^i(\mathbf{x})$, $i = 1, \dots, r_c$, such that

$$X(\mathbf{x}) = (dg(\mathbf{x}) + \lambda_{(c)}^i(\mathbf{x}) d\phi_i^{(c)}(\mathbf{x}))^\#,$$

for all $x \in M_c \cap U$. Let $f_U(x) = g(x) + \lambda_{(c)}^j(x) \phi_i^{(c)}(x)$, for all $x \in U$. Then we have that $X_{f_U}(x) = X(x)$, for all $x \in M_c \cap U$.

Now, consider a partition of unity ρ_i , $i \in I$, on N , where each ρ_i is defined on an open set U_i , $i \in I$. Let $J \subseteq I$ be defined by the condition $i \in J$ if and only if $U_i \cap M_c \neq \emptyset$. Using standard techniques of partitions of unity and the above result one can assume without loss of generality that for each $i \in J$ there is a function f_{U_i} defined on U_i such that $X_{f_{U_i}}(x) = X(x)$, for all $x \in M_c \cap U_i$. Let $f = \sum_{i \in J} \rho_i f_{U_i}$, which can be naturally extended by 0 on N . Then it is easy to see, using the fact that $f_{U_i}(x) = \rho_{K_c}^* \bar{f}(x) = g(x)$, for each $x \in M_c$, that $X(x) = X_f(x)$, for each $x \in M_c$, and in particular $X_0 = X(x_0) = X_f(x_0)$. \square

Lemma 3.11. (a) Each function $f \in R^{(c)}$ is locally constant on the leaves of K_c therefore, since they are connected, for each $f \in R^{(c)}$ there is a uniquely determined $\bar{f} \in F(\bar{M}_c)$, called $(\rho_{K_c})_* f$, such that $f|_{M_c} = \rho_{K_c}^* \bar{f}$. Moreover, the vector fields $X_f(x)$, $x \in M_c$, on M_c and $X_{\bar{f}}$ on \bar{M}_c are ρ_{K_c} -related.

(b) For each $\bar{f} \in F(\bar{M}_c)$ there exists $f \in R^{(c)}$ such that $f|_{M_c} = \rho_{K_c}^* \bar{f}$ and the vector fields $X_f(x)$, $x \in M_c$, on M_c and $X_{\bar{f}}$ on \bar{M}_c are ρ_{K_c} -related.

Proof. (a) Let $f \in R^{(c)}$, we only need to show that f is constant on the leaves of K_c , which is equivalent to showing that $df(x)|_{\ker \omega_c(x)} = 0$, for all $x \in M_c$. For a given $x \in M_c$, let $v_x \in \ker \omega_c(x)$; then using lemma 3.10 (b) one sees that there is a function $g \in R^{(c)}$ such that $v_x = X_g(x)$. Then we have

$$0 = \omega_c(x)(X_f(x), X_g(x)) = \Omega(x)(X_f(x), X_g(x)) = df(x)X_g(x).$$

Now we shall prove that X_f and $X_{\bar{f}}$ are ρ_{K_c} -related. For each $x \in M_c$ and each $Y_x \in T_x M_c$, we have

$$\omega_c(X_f(x), Y_x) = \Omega(X_f(x), Y_x) = df(x)(Y_x) = d(\rho_{K_c}^* \bar{f})(x)(Y_x).$$

Using this we obtain

$$\omega_c(x)(X_f(x), Y_x) = \bar{\omega}_c(x)(\rho_{K_c}(x))(T_x \rho_{K_c} X_f(x), T_x \rho_{K_c} Y_x) = d\bar{f}(\rho_{K_c}(x))(T_x \rho_{K_c} Y_x),$$

which shows that $X_{\bar{f}}(\rho_{K_c}(x)) = T_x \rho_{K_c} X_f(x)$, because $\bar{\omega}_c$ is symplectic and $T_x \rho_{K_c} Y_x$ represents an arbitrary element of $T_{\rho_{K_c}(x)} \bar{M}$.

(b) To find f we choose a vector field X that is ρ_{K_c} -related to $X_{\bar{f}}$ according to lemma 3.8 and then use 3.10, (b). \square

Definition 3.12.

$$I^{(c)} = \{f \in R^{(c)} \mid f|_{M_c} = 0\},$$

$$Z_{I^{(c)}} R^{(c)} = \{f \in R^{(c)} \mid \{f, h\} \in I^{(c)}, \text{ for all } h \in R^{(c)}\}.$$

Elements of $I^{(c)}$ are called **first class constraints**.

Lemma 3.13. (a) $I^{(c)}$ is a Poisson ideal of $R^{(c)}$, that is, it is an ideal of the ring $R^{(c)}$ such that if $f \in I^{(c)}$, then $\{f, h\} \in I^{(c)}$, for all $h \in R^{(c)}$.

(b) $Z_{I^{(c)}} R^{(c)}$ is a Poisson subalgebra of $R^{(c)}$.

Proof. (a) Let $f, g \in I^{(c)}$ and $h \in R^{(c)}$. Then it is immediate that $f + g$ and hg belong to $I^{(c)}$. For any $h \in R^{(c)}$, we have $\{f, h\}|_{M_c} = X_h(f)|_{M_c} = 0$.

(b) Follows from (a), using basic Poisson algebra arguments. \square

Lemma 3.14. The following conditions are equivalent for a function $f \in R^{(c)}$.

- (i) $f \in Z_{I^{(c)}} R^{(c)}$.
- (ii) $f|_{M_c}$ is locally constant.
- (iii) $X_f(x) \in \ker \omega_c(x)$ for $x \in M_c$.

Proof. Assume (i). Then $\{f, h\}|_{M_c} = 0$ for all $h \in R^{(c)}$, that is, $df(x)X_h(x)|_{M_c} = 0$. By lemma 3.10, (b), we know that $X_h(x)$ represents any vector in $T_x M_c$. We can conclude that $f|_{M_c}$ is locally constant, so (ii) holds. Now we will prove that (ii) implies (iii). Let $f|_{M_c}$ be locally constant. Then for all $g \in R^{(c)}$ and all $x \in M_c$,
 $0 = X_g(f)(x) = \Omega(x)(X_f, X_g)(x) = \omega_c(x)(X_f(x), X_g(x)).$

Since, again by lemma 3.10, $X_g(x)$ represents any element of $T_x M_c$, we can conclude that $X_f(x) \in \ker \omega_c(x)$, so (iii) holds true. Now we will prove that (iii) implies (i). Assume that $X_f(x) \in \ker \omega_c(x)$, $x \in M_c$. Then for all $g \in R^{(c)}$ and all $x \in M_c$,

$$\{g, f\}(x) = \Omega(x)(X_g, X_f)(x) = \omega_c(x)(X_g, X_f)(x) = 0,$$

that is, $\{g, f\} \in I^{(c)}$. Using this and the definitions, we see that $f \in Z_{I^{(c)}} R^{(c)}$.

Lemma 3.15. *The map $(\rho_{K_c})_* : R^{(c)} \rightarrow F(\bar{M}_c)$ defined in lemma 3.11 is a surjective Poisson map and its kernel is $I^{(c)}$, therefore there is a natural isomorphism of Poisson algebras $(\rho_{K_c})_{*I^{(c)}} : R^{(c)} / I^{(c)} \rightarrow F(\bar{M}_c)$.*

Proof. Surjectivity of $(\rho_{K_c})_*$ and the fact that its kernel is $I^{(c)}$ follows immediately from lemma 3.11 and the definitions. This implies that $(\rho_{K_c})_{*I^{(c)}}$ is an algebra isomorphism. Also, using the definitions, for $f, g \in R^{(c)}$ and any $x \in M_c$ we can prove easily that

$$\begin{aligned} \{f, g\}(x) &= \Omega(x)(X_f(x), X_g(x)) \\ &= \omega_c(x)(X_f(x), X_g(x)) \\ &= \bar{\omega}_c(\rho_{K_c}(x))(X_{\bar{f}}(\rho_{K_c}(x)), X_{\bar{g}}(\rho_{K_c}(x))) \\ &= \{\bar{f}, \bar{g}\}(\rho_{K_c}(x)), \end{aligned}$$

where $\bar{f} = (\rho_{K_c})_* f$, $\bar{g} = (\rho_{K_c})_* g$. Denote by $\pi_{I^{(c)}} : R^{(c)} \rightarrow R^{(c)} / I^{(c)}$ the natural homomorphism of Poisson algebras. Then from the previous equalities we obtain $(\rho_{K_c})_{*I^{(c)}} \{ \pi_{I^{(c)}}(f), \pi_{I^{(c)}}(g) \} = \{\bar{f}, \bar{g}\}$, which shows that $(\rho_{K_c})_{*I^{(c)}}$ is a Poisson isomorphism. In other words, we have the commutative diagram

$$\begin{array}{ccc} R^{(c)} & \xrightarrow{\pi_{I^{(c)}}} & R^{(c)} / I^{(c)} \\ & \searrow (\rho_{K_c})_* & \downarrow (\rho_{K_c})_{*I^{(c)}} \\ & & F(\bar{M}_c) \end{array}$$

All the arrows are defined in a natural way and they are surjective Poisson algebra homomorphisms.

Equations of Motion and Physical Variables. It is immediate to see from the definitions that

$$\ker \omega(x) \cap T_x M_c \subseteq \ker \omega_c(x), \quad (15)$$

for all $x \in M_c$.

From now on we will assume the following.

Assumption K_2 . (a) $\ker \omega(x)$ is a regular distribution, that is, it determines a regular foliation K and the natural projection $\rho_K : M \rightarrow \bar{M}$, where $\bar{M} = M / K$, is a submersion.

(b) The distribution $\ker \omega(x) \cap T_x M_c$ is a distribution of constant rank.

Theorem 3.16. *The distribution $\ker \omega(x) \cap T_x M_c$ is regular and has rank $d^{(c)}(x)$. Its integral manifolds are $S \cap M_c$, where S is an integral manifold of $\ker \omega$. Moreover, these integral manifolds give a foliation \tilde{K}_c of M_c which is regular, that is, the natural map $\rho_{\tilde{K}_c} : M_c \rightarrow \tilde{M}_c$, where $\tilde{M}_c = M_c / \tilde{K}_c$ is a submersion. Besides, each leaf of the foliation K_c is foliated by leaves of \tilde{K}_c , which gives a naturally defined submersion $\rho_{K_c \tilde{K}_c} : \tilde{M}_c \rightarrow \bar{M}_c$. In other words, we obtain the commutative diagram*

$$\begin{array}{ccc} M_c & \xrightarrow{\rho_{\tilde{K}_c}} & \tilde{M}_c \\ & \searrow \rho_{K_c} & \downarrow \rho_{K_c \tilde{K}_c} \\ & & \bar{M}_c \end{array}$$

where each arrow is a naturally defined submersion.

Proof. The first assertion, about the rank of the distribution $\ker \omega(x) \cap T_x M_c$, is easy to prove. Let $x_0 \in M_c$. Then there exists a uniquely determined integral manifold S of the distribution $\ker \omega$ such that $x_0 \in S$. Using that, by assumption, $\ker \omega(x) \cap T_x M_c$ is a distribution of constant dimension and that $\dim(\ker \omega(x) \cap T_x M_c) = \dim(T_x S \cap T_x M_c)$ we can conclude that the intersection $S \cap M_c$ coincides with the integral leaf of the integrable distribution of $\ker \omega \cap TM_c$ containing x_0 . So we obtain the foliation \tilde{K}_c of M_c . Using (15) we can deduce that each leaf of the foliation K_c is foliated by leaves of \tilde{K}_c . The rest of the proof follows by standard arguments.

Lemma 3.17. (a) *The following diagram is commutative*

$$\begin{array}{ccccc} M & \xrightarrow{\rho_K} & \bar{M} & \xleftarrow{\tau_{\bar{M}}} & T\bar{M} \\ \uparrow f_c & & \uparrow \tilde{f}_c & & \uparrow \tilde{F}_c \circ \epsilon_c \\ M_c & \xrightarrow{\rho_{\tilde{K}_c}} & \tilde{M}_c & \xleftarrow{\tau_{\tilde{M}}} & T\tilde{M}|_{\tilde{M}_c} \xrightarrow{\epsilon_c} \tilde{f}_c^* T\bar{M} \\ & \searrow \rho_{K_c} & \downarrow \rho_{K_c \tilde{K}_c} & & \\ & & \bar{M}_c & & \end{array}$$

where the arrows are defined as follows. The maps ρ_K , ρ_{K_c} , $\rho_{\tilde{K}_c}$ and $\rho_{K_c \tilde{K}_c}$ are defined in Assumption K_1 , Assumption K_2 and theorem 3.16. By definition, the map f_c is the inclusion. The map \tilde{f}_c is an embedding defined by $\tilde{f}_c(S \cap M_c) = S$, where S is a leaf of the foliation K . We will think of \tilde{f}_c as being an inclusion. The vector bundle $T\bar{M}|_{\tilde{M}_c}$ is the tangent bundle $T\bar{M}$

restricted to \tilde{M}_c . In other words, since \tilde{f}_c is an inclusion, $T\bar{M}|_{\tilde{M}_c}$ is identified via some isomorphism, called ε_c , with the pullback of $T\bar{M}$ by \tilde{f}_c . We call \tilde{F}_c the natural map associated to the pullback.

(b) The presymplectic form ω on M passes to the quotient via ρ_κ giving a uniquely defined symplectic form $\bar{\omega}$ on \bar{M} , satisfying $\rho_\kappa^* \bar{\omega} = \omega$. The presymplectic form ω_c , which, by definition is $\tilde{f}_c^* \omega$, defines uniquely a presymplectic form $\tilde{\omega}_c$ on \tilde{M}_c via $\rho_{\tilde{\kappa}_c}$ satisfying $\rho_{\tilde{\kappa}_c}^* \tilde{\omega}_c = \omega_c$, $\tilde{\omega}_c = \tilde{f}_c^* \bar{\omega}$. The energy function E on M satisfies $dE(x) | \ker \omega(x) = 0$, for all $x \in M_c$, therefore it defines uniquely a 1-form on $T\bar{M}|_{\tilde{M}_c}$, called $(\tilde{F}_c \circ \varepsilon)^* dE \in \Gamma((T\bar{M}|_{\tilde{M}_c})^*)$. Since E is constant on each leaf of \tilde{K}_c , it also defines a function \tilde{E}_c on \tilde{M}_c . Since $T\tilde{M}_c \subseteq T\bar{M}_c$ via the inclusion $T\tilde{f}_c$ we have $(\tilde{F}_c \circ \varepsilon)^* dE | T_{\tilde{x}} \tilde{M}_c = d\tilde{E}_c(\tilde{x})$, for all $\tilde{x} \in \tilde{M}_c$.

(c) Equation of motion (14) on M_c passes to the quotient \tilde{M}_c as

$$\bar{\omega}(\tilde{x})(\tilde{X}(\tilde{x}), \cdot) = (\tilde{F}_c \circ \varepsilon)^* dE(\tilde{x}), \quad (16)$$

where $\tilde{X}(\tilde{x}) \in T_{\tilde{x}} \tilde{M}_c$. This means that if $X(x) \in T_x M_c$ is a solution of (14) then $\tilde{X}(\tilde{x}) := T_x \rho_{\tilde{\kappa}_c} X(x)$, where $\tilde{x} = \rho_{\tilde{\kappa}_c}(x)$, is a solution of (16). Therefore, a solution curve $x(t)$ of (14) projects to a solution curve $\tilde{x}(t) = \rho_{\tilde{\kappa}_c}(x(t))$ of (16) on \tilde{M}_c . Equation (16) has unique solution $\tilde{X}(\tilde{x})$ for each $\tilde{x} \in \tilde{M}_c$. This solution also satisfies the equation

$$\tilde{\omega}_c(\tilde{x})(\tilde{X}(\tilde{x}), \cdot) = d\tilde{E}_c(\tilde{x}). \quad (17)$$

However solutions to equation (17) are not necessarily unique, since $\ker \tilde{\omega}_c(\tilde{x})$ is not necessarily 0.

(d) The restriction of the energy function $E|_{M_c}$ satisfies

$$d(E|_{M_c})(x) | \ker \omega_c(x) = 0,$$

for all $x \in M_c$, therefore there is a uniquely defined function \bar{E}_c on \bar{M}_c such that $\rho_{\tilde{\kappa}_c}^* \bar{E}_c = E|_{M_c}$. The equation

$$\bar{\omega}_c(\bar{x})(\bar{X}(\bar{x}), \cdot) = d\bar{E}_c(\bar{x}) \quad (18)$$

has unique solution $\bar{X}(\bar{x})$ for $\bar{x} \in \bar{M}_c$. If $\tilde{X}(\tilde{x})$ is a solution of (16) then $\bar{X}(\bar{x}) = T_{\tilde{x}} \rho_{K_c \tilde{K}_c} \tilde{X}(\tilde{x})$ is a solution of (18). Therefore, a solution curve $\tilde{x}(t)$ of (16) projects to a solution curve $\bar{x}(t) = \rho_{K_c \tilde{K}_c}(\tilde{x}(t))$ of (18) on \bar{M}_c .

Proof. (a) The equality $\rho_{K_c} = \rho_{K_c \tilde{K}_c} \circ \rho_{\tilde{K}_c}$ was proven in theorem 3.16. The equality $\tau_{\bar{M}} \circ \tilde{F}_c \circ \varepsilon_c = \tilde{f}_c \circ \tau_{\tilde{M}}$ results immediately from the definitions. The equality $\rho_K \circ f_c = \tilde{f}_c \circ \rho_{\tilde{K}_c}$ results by applying the definitions and showing that, for given $x \in M_c$, $\rho_K \circ f_c(x) = S_x = \tilde{f}_c \circ \rho_{\tilde{K}_c}(x)$, where S_x is the only leaf of K containing x .

(b) Existence and uniqueness of $\bar{\omega}$ and $\tilde{\omega}$ is a direct consequence of the definitions and standard arguments on passing to quotients. For any $x \in M_c$ we know that there exists a solution X of equation (14), from which it follows immediately that $dE(x) | \ker \omega(x) = 0$. The rest of the proof of this item consists of standard arguments on passing to quotients.

(c) We shall omit the proof of this item which is a direct consequence of the definitions and standard arguments on passing to quotients.

(d) If $X(x)$ is a solution of $\omega(x)(X(x), \cdot) = dE(x)$ then it is clear that it also satisfies $\omega_c(x)(X(x), \cdot) = d(E | M_c)(x)$. It follows that

$$d(E | M_c)(x) | \ker \omega_c(x) = 0,$$

for all $x \in M_c$. The rest of the proof is a consequence of standard arguments on passing to quotients.

Remark. Recall that the locally constant function $d^{(c)}(x)$ on M_c is the dimension of the distribution $\ker \omega(x) \cap T_x M_c$ on M_c and also the dimension of the fiber of the bundle $S^{(c)}(x)$. If $d^{(c)}(x)$ is nonzero then there is no uniqueness of solution to equation of motion (14), since solution curves to that equation satisfy, by definition,

$$\omega(x)(\dot{x}, \cdot) = dE(x) | T_x M,$$

where $(x, \dot{x}) \in T_x M_c$. Passing to the quotient manifold \tilde{M}_c eliminates this indeterminacy and uniqueness of solution is recovered. This is related to the notion of *physical variables* mentioned by Dirac.

3.3 First Class and Second Class Constraints and Constraint Submanifolds. The Tangent Bundle V^Ω to a Second Class Submanifold.

As we have said before, an important topic in the theory of constraints as developed by Dirac is the distinction between *first class* and *second class constraints*. His treatment is intended to solve systems with constraints coming from degeneracies in the Lagrangian from both the classical and the quantum mechanics point of view. The Poisson algebra structure of functions on a symplectic manifold is the context in which this theory is developed and it is not very geometric and almost no attention is paid to the *constraint submanifolds* defined by the several equations involved. Among several interesting references we cite Sniatycki [39] which has several points of contact with our work.

In this paragraph we shall give a geometric framework and describe its close relationship to the Poisson algebra point of view to deal with the notions of first class and second class constraints and functions and also first class and second class submanifolds. These notions only depend on the final constraint submanifold M_c and the ambient symplectic manifold N and do not depend on the primary constraint $M_0 = M$ or the Hamiltonian $H: N \rightarrow \mathbb{R}$. Accordingly, in this paragraph we will adopt an abstract setting, where only an ambient symplectic manifold and a submanifold are given. This kind of abstract setting was studied in Sniatycki [39], in particular the notion of second class constraint submanifold and its connection with the Dirac bracket.

Then we will go back to equations of motion in the next subsection, where the role of both the final and the primary constraint is essential. The definitions given at the beginning of this section inspire the following one.

Definition 3.18. Let (P, Ω) be a symplectic manifold and $S \subseteq P$ a given submanifold. Then, by definition,

$$R^{(S,P)} := \{f \in F(P) \mid X_f(x) \in T_x S, \text{ for all } x \in S\}$$

$$I^{(S,P)} := \{f \in R^{(S,P)} \mid f|_S = 0\}$$

Elements of $R^{(S,P)}$ are called **first class functions**. Elements of $I^{(S,P)}$ are called **first class constraints**. The submanifold S is called a **first class constraint submanifold** if for all $f \in F(P)$ the condition $f|_S = 0$ implies $f \in I^{(S,P)}$, that is, $I_{(S,P)} \subseteq I^{(S,P)}$, where $I_{(S,P)}$ is the ideal of the ring $F(P)$ of all functions vanishing on S .

Obviously, using the notation introduced before in the present section, $R^{(M_c, N)} = R^{(c)}$ and $I^{(M_c, N)} = I^{(c)}$. All the properties proven for $R^{(c)}$ and $I^{(c)}$ hold in general for $R^{(S,P)}$ and $I^{(S,P)}$. For instance, $T_x S$ is the set of all $X_f(x), f \in R^{(S,P)}$. Every function $f \in R^{(S,P)}$ satisfies $df(x)(X_x) = 0$, for all $X_x \in \ker(\Omega(x)|_{T_x S})$ and $\ker(\Omega(x)|_{T_x S})$ is the set of all $X_f(x), f \in I^{(S,P)}$.

The following lemma 3.19 is one of our main results. It studies the vector subbundles $V \subseteq TP|_S$ which classify all second class submanifolds S^V containing S at a linear level, that is, V^Ω is tangent to the second class submanifold. For such a second class submanifold, which is a symplectic submanifold, the Dirac bracket of two functions F and G at points $x \in S$ can be calculated, by definition, as the canonical bracket of the restrictions of F and G . This has a

global character. A careful study of the *global* existence of a bracket defined on sufficiently small open sets $U \subseteq P$ containing S which coincides with the previous one on the second class submanifold will not be considered in this paper. However, to write global equations of motion on the final constraint submanifold one only needs to know the vector bundle V^Ω , which carries a natural fiberwise symplectic form. We will also describe the Dirac brackets locally, on an open neighborhood of any point of S , essentially as Dirac does, but in a more geometric way.

All these are fundamental properties of second class constraints and constraint submanifolds, and theorem 3.20 collects some essential parts of them; we suggest to take a look at it before reading lemma 3.19.

Lemma 3.19. *Let (P, Ω) be a symplectic manifold of dimension $2n$ and $S \subseteq P$ a given submanifold of codimension r . Let ω be the pullback of Ω to S and assume that $\ker \omega(x)$ has constant dimension. Assume that S is defined regularly by equations $\phi_1 = 0, \dots, \phi_r = 0$ on a neighborhood $U \supseteq S$ and assume that we can choose a subset $\{\chi_1, \dots, \chi_{2s}\} \subseteq \{\phi_1, \dots, \phi_r\}$ such that $\det(\{\chi_i, \chi_j\}(x)) \neq 0$ for all $x \in S$, where we assume that $2s = \text{rank}(\{\phi_i, \phi_j\}(x))$, for all $x \in S$. We shall often denote $c_{ij}^z(x) = \{\chi_i, \chi_j\}(x)$ and $c_z^{ij}(x)$ the inverse of $c_{ij}^z(x)$. Moreover, we will assume that the following stronger condition holds, for simplicity. Equations $\phi_1 = B_1, \dots, \phi_r = B_r$ and $\chi_1 = C_1, \dots, \chi_{2s} = C_{2s}$ define submanifolds of U regularly, for small enough B_1, \dots, B_r and C_1, \dots, C_{2s} . Then*

(a) $2s = r - \dim \ker \omega = 2n - \dim S - \dim \ker \omega$. There are $\psi_k \in I^{(S,P)}$, $k = 1, \dots, r - 2s$, which in particular implies $\{\psi_k, \psi_l\}(x) = 0$, $\{\psi_k, \chi_i\}(x) = 0$, for $k, l = 1, \dots, r - 2s$, $i = 1, \dots, 2s$, such that $d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x), d\chi_1(x), \dots, d\chi_{2s}(x)$, are linearly independent for all $x \in S$. Moreover, $X_{\psi_1}(x), \dots, X_{\psi_{r-2s}}(x)$ form a basis of $\ker \omega(x)$, for all $x \in S$ and $d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x), d\chi_1(x), \dots, d\chi_{2s}(x)$ form a basis of $(T_x S)^\circ$.

(b) The vector subbundle $V^z \subseteq TP|_S$ with base S and fiber $V_x^z = \text{span}(X_{\chi_1}(x), \dots, X_{\chi_{2s}}(x)) \subseteq T_x P$,

satisfies

$$V_x^z \cap T_x S = \{0\} \quad (19)$$

$$V_x^z \oplus \ker \omega(x) = (T_x S)^\Omega \quad (20)$$

$$(V_x^z)^\Omega \cap (\ker \omega(x))^\Omega = T_x S, \quad (21)$$

$x \in S$.

(c) There is a neighborhood U of S such that the equations $\chi_1 = 0, \dots, \chi_{2s} = 0$ on U define a symplectic submanifold S^z such that $S \subseteq S^z$ and

$$T_x S^z = (V_x^z)^\Omega$$

$$T_x S^z \oplus V_x^z = T_x P,$$

for $x \in S^z$, where we have extended the definition of V_x^z for $x \in S^z$ using the expression

$$V_x^z = \text{span}(X_{\chi_1}(x), \dots, X_{\chi_{2s}}(x)) \subseteq T_x P,$$

for $x \in S^z$. The submanifold S^z has the property $I_{(S, S^z)} \subseteq I^{(S, S^z)}$, that is, S is a first class constraint submanifold of S^z , defined regularly by $\psi_i|_{S^z} = 0$, $i = 1, \dots, r - 2s$, and $\psi_i|_{S^z} \in I^{(S, S^z)}$, $i = 1, \dots, r - 2s$. Moreover, it has the only possible dimension, which is $\dim S^z = \dim S + \dim \ker \omega = 2n - 2s$, for symplectic submanifolds having that property. It is also a minimal object in the set of all symplectic submanifolds $P_1 \subseteq P$, ordered by inclusion, satisfying $S \subseteq P_1$.

(d) Let V be any vector subbundle of $TP|_S$ such that

$$V \oplus \ker \omega = (TS)^\Omega, \quad (22)$$

or equivalently,

$$V^c \oplus (\ker \omega)^c = (TS)^\circ. \quad (23)$$

Then $\dim V_x = 2s$, for $x \in S$. Let S^V be a submanifold of P such that $T_x S^V = V_x^\Omega$, for each $x \in S$. Then S is a submanifold of S^V . Such a submanifold S^V always exists. Moreover, for such a submanifold there is an open set $U \subseteq P$ containing S such that $S^V \cap U$ is a symplectic submanifold of P .

Let $\bar{x} \in S$ and let $\chi'_1 = 0, \dots, \chi'_{2s} = 0$ be equations defining $S^V \cap U'$ for some open neighborhood $U' \subseteq P$ and satisfying that $d\chi'_1(x), \dots, d\chi'_{2s}(x)$ are linearly independent for $x \in S^V \cap U'$. Then, $d\chi'_1(x), \dots, d\chi'_{2s}(x), d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x)$ are linearly independent and $\det(\{\chi'_i, \chi'_j\}(x)) \neq 0$, for $x \in S^V \cap U'$. All the properties established in (a), (b), (c) for χ_1, \dots, χ_{2s} on S hold in an entirely similar way for $\chi'_1, \dots, \chi'_{2s}$, on $S \cap U'$. In particular, $S^V \cap U' = S^z$.

(e) Let ω^z be the pullback of Ω to S^z and $\{\cdot, \cdot\}_x$ the corresponding bracket. For given $F, G \in \mathbb{F}(P)$ define $F_x := F - \chi_i c_x^i \{ \chi_j, F \}$ and also

$$\{F, G\}_{(x)} := \{F, G\} - \{F, \chi_i\} c_x^i \{ \chi_j, G \},$$

which is the famous bracket introduced by Dirac, called **Dirac bracket**, and it is defined for x in the neighborhood U where c_x^i has an inverse c_x^{ij} . Then, for any $x \in S^z$,

$\{F_{\chi}, \chi_i\}(x) = 0$
 for $i = 1, \dots, 2s$, and also

$$\{F_{\chi}, G_{\chi}\}(x) = \{F, G\}_{(x)}(x) = \omega^{\chi}(x) \left(X_{F|S^{\chi}}(x), X_{G|S^{\chi}}(x) \right) = \{F|S^{\chi}, G|S^{\chi}\}_{\chi}(x).$$

If we denote $X_{(x),F}$ the Hamiltonian vector field associated to the function $F \in \mathbb{F}(P)$, with respect to the Dirac bracket $\{\cdot, \cdot\}_{(x)}$ then the previous equalities are equivalent to

$$X_{(x),F}(x) = X_{F_{\chi}}(x) = X_{F|S^{\chi}}(x).$$

The Jacobi identity is satisfied for the Dirac bracket $\{F, G\}_{(x)}$ on S^{χ} , that is,

$$\{\{F, G\}_{(x)}, H\}_{(x)}(x) + \{\{H, F\}_{(x)}, G\}_{(x)}(x) + \{\{G, H\}_{(x)}, F\}_{(x)}(x) = 0,$$

for $x \in S^{\chi}$.

(f) Let U be an open neighborhood of S such that $c_{ij}^{\chi}(x)$ is invertible for $x \in U$. For each $C = (C_1, \dots, C_{2s}) \in \mathbb{R}^{2s}$ let $\chi_i^C = \chi_i - C_i$ and define S^{χ^C} by the equations $\chi_i^C(x) = 0$, $i = 1, \dots, 2s$, $x \in U$. For any C in a sufficiently small neighborhood of 0 , S^{χ^C} is a nonempty symplectic submanifold of P . Define the matrix $c_{ij}^{\chi^C}(x) = \{\chi_i^C, \chi_j^C\}(x)$, and also $c_{\chi^C}^{ij}(x)$ as being its inverse, $x \in U$. Then, the equalities

$$c_{ij}^{\chi}(x) = \{\chi_i, \chi_j\}(x) = \{\chi_i^C, \chi_j^C\}(x) = c_{ij}^{\chi^C}(x), \quad (24)$$

and also,

$$\{F, G\}_{(x)}(x) = \{F, G\}_{(x^C)}(x) \quad (25)$$

are satisfied for all $x \in U$. All the definitions and properties proved in (e) for the case $C = 0$ hold in general for any C in a neighborhood of 0 small enough to ensure that S^{χ^C} is nonempty. In particular, the equalities

$$\begin{aligned} \{F_{\chi^C}, G_{\chi^C}\}(x) &= \{F, G\}_{(x^C)}(x) = \omega^{\chi^C}(x) \left(X_{F|S^{\chi^C}}(x), X_{G|S^{\chi^C}}(x) \right) \\ &= \{F|S^{\chi^C}, G|S^{\chi^C}\}_{\chi^C}(x) \end{aligned} \quad (26)$$

and

$$X_{(x^C),F}(x) = X_{F_{\chi^C}}(x) = X_{F|S^{\chi^C}}(x) \quad (27)$$

hold for $x \in S^{\chi^C}$, and any C in such a neighborhood. The Dirac bracket $\{F, G\}_{(x)}$ satisfies the Jacobi identity for $F, G \in \mathbb{F}(U)$ and the symplectic submanifolds S^{χ^C} are the symplectic leaves of the Poisson manifold $(\mathbb{F}(U), \{\cdot, \cdot\}_{(x)})$. By shrinking, if necessary, the open set U and for C in a

sufficiently small neighborhood of $0 \in \mathbb{R}^{2s}$, the equations $\psi_k | \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C} = 0$, $k=1, \dots, r-2s$, define regularly a first class constraint submanifold $\mathcal{S}^C \subseteq \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C} \subseteq U$, and the functions $\psi_k | \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C} \in \mathcal{R}^{(\mathcal{S}^C, \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C})} \subseteq \mathcal{F}(\mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C})$ are first class constraints, that is, $\psi_k | \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C} \in \mathcal{I}^{(\mathcal{S}^C, \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C})}$, $k=1, \dots, r-2s$. We have that $\dim \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C} = \dim \mathcal{S}^C + \dim \ker \omega^C$, where ω^C is the pullback of Ω to \mathcal{S}^C . One has $\dim \mathcal{S}^C = \dim \mathcal{S}$ and $\dim \mathcal{S}^{\mathcal{Z}^C} = \dim \mathcal{S}^{\mathcal{Z}}$, therefore $\dim \ker \omega = \dim \ker \omega^C$.

Proof. (a) Let $x \in \mathcal{S}$. We are going to use lemmas and corollaries 3.1–3.7 with $E := T_x P$; $V := T_x \mathcal{S}$; $\gamma_i := d\phi_i(x)$, $i=1, \dots, r$; $\Omega := \Omega(x)$; $\omega := \omega(x)$; $\beta = 0$.

Elements $\psi = \lambda^i \phi_i$, $\lambda^i \in \mathcal{F}(P)$ such that $\psi \in \mathcal{I}^{(\mathcal{S}, P)}$, which implies $X_\psi(x) \in T_x \mathcal{S}$ for $x \in \mathcal{S}$, must satisfy $\{\psi, \phi_j\}(x) = 0$, or, equivalently, $\lambda^i(x) d\phi_i(x) (X_{\phi_j}(x)) = 0$, for $j=1, \dots, r$, $x \in \mathcal{S}$. Using lemma 3.6 we see that $X_\psi(x) \in \ker \omega(x)$. Since one can choose $r-2s$ linearly independent solutions, say $\lambda_i = (\lambda_i^1, \dots, \lambda_i^r)$, $i=1, \dots, r-2s$, we obtain elements $\psi_i \in \mathcal{I}^{(\mathcal{S}, P)}$, namely, $\psi_i = \lambda_i^j \phi_j$, such that $(d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x))$ are linearly independent, or, equivalently, taking into account lemma 3.7, that $(X_{\psi_1}(x), \dots, X_{\psi_{r-2s}}(x))$ is a basis of $\ker \omega(x)$ for $x \in \mathcal{S}$. If $d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x), d\chi_1(x), \dots, d\chi_{2s}(x)$, were not linearly independent, then there would be a linear combination, say $\bar{\chi} = a^i \chi_i$, with at least one nonzero coefficient, and some $x \in \mathcal{S}$, such that $d\bar{\chi}(x) = \mu^k d\psi_k(x)$ for some μ^k , $k=1, \dots, r-2s$. But then, for any $j=1, \dots, 2s$, $\{\bar{\chi}, \chi_j\}(x) = d\bar{\chi}(x) X_{\chi_j}(x) = \mu^k d\psi_k(x) X_{\chi_j}(x) = -\mu^k d\chi_j(x) X_{\psi_k}(x) = 0$, which contradicts the fact that $\det(\{\chi_i, \chi_j\}(x)) \neq 0$. Using this and the fact that $\psi_i = 0$, $\chi_j = 0$, $i=r-2s, j=1, \dots, 2s$ define \mathcal{S} regularly, we can conclude that $(d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x), d\chi_1(x), \dots, d\chi_{2s}(x))$ is a basis of $(T_x \mathcal{S})^\circ$.

(b) If $\lambda^i X_{\chi_i}(x) \in T_x \mathcal{S}$ then $d\chi_j(x) \lambda^i X_{\chi_i}(x) = 0$, $j=1, \dots, 2s$, which implies $\lambda^i \{\chi_j, \chi_i\} = 0$, $j=1, \dots, 2s$, then $\lambda^i = 0$, $i=1, \dots, 2s$, which proves (19). To prove (20) we apply the operator φ to both sides and obtain the equivalent equality $\text{span}(d\chi_1(x), \dots, d\chi_{2s}(x)) \oplus \text{span}(d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x)) = (T_x \mathcal{S})^\circ$, which we know is true, as proven in (a). To prove (21) we apply the orthogonal operator Ω to both sides of (20).

(c) Since $d\chi_1(x), \dots, d\chi_{2s}(x)$ are linearly independent for $x \in \mathcal{S}$ they are also linearly independent for x in a certain neighborhood U of \mathcal{S} . Then $\chi_1(x) = 0, \dots, \chi_{2s}(x) = 0$ define a submanifold $\mathcal{S}^{\mathcal{Z}}$ of U containing \mathcal{S} . To see that it is a symplectic submanifold choose $x \in \mathcal{S}^{\mathcal{Z}}$ and apply corollary 3.7 with $E := T_x P$; $V := T_x \mathcal{S}^{\mathcal{Z}}$; $\beta := 0$; $\gamma_i := d\chi_i$, $i=1, \dots, 2s$; $\omega := \Omega(x) | T_x \mathcal{S}^{\mathcal{Z}}$. We can conclude that $\dim(\ker \Omega(x) | T_x \mathcal{S}^{\mathcal{Z}}) = 0$. Now let us prove that

$T_x S^z = (V_x^z)^\Omega$, namely, $T_x S^z = \text{span}(d\chi_1(x), \dots, d\chi_{2s}(x))^\circ = \left((V_x^z)^\zeta \right)^\circ = (V_x^z)^\Omega$. From this, using that S^z is symplectic one obtains $T_x S^z \oplus V_x^z = T_x P$. To prove that $S \subseteq S^z$ is a first class constraint submanifold defined by first class constraints $\psi_i|_{S^z}$, $i=1, \dots, r-2s$, on S^z , we observe first that it is immediate that $\psi_i|_{S^z} = 0$, $i=1, \dots, r-2s$, define S regularly. It remains to show that $X_{\psi_i|_{S^z}}(x) \in T_x S$, $i=1, \dots, r-2s$, $x \in S$, where $X_{\psi_i|_{S^z}}$ is the Hamiltonian vector field associated to the function $\psi_i|_{S^z}$ with respect to the symplectic form ω^z . This is equivalent to showing that

$$X_{\psi_i|_{S^z}}(x)(\psi_j|_{S^z}) = 0,$$

for $x \in S$ or, equivalently,

$$\omega^z(x) \left(X_{\psi_i|_{S^z}}(x), X_{\psi_j|_{S^z}}(x) \right) = 0,$$

for $x \in S$. We know that ω^z is the pullback of Ω to S^z and $\psi_i|_{S^z}$ is the pullback of ψ_i , via the inclusion $S^z \subseteq U$, then we have

$$\omega^z(x) \left(X_{\psi_i|_{S^z}}(x), X_{\psi_j|_{S^z}}(x) \right) = \Omega(x) \left(X_{\psi_i}(x), X_{\psi_j}(x) \right) = 0,$$

for $x \in S$, since ψ_i are first class constraints, $i=1, \dots, r-2s$. Finally, using the definitions we can easily see that $\dim S^z = 2n-2s$ and that $\dim S = 2n-r$ and from (a) we know that $\dim \ker \omega = r-2s$. We can conclude that $2n-2s = \dim S + \dim \ker \omega$.

(d) We know that, for $x \in S$, $\dim T_x S = 2n-r$, and $\dim \ker \omega(x) = r-2s$; then using (22) we obtain $\dim V_x = 2s$. Also from (22) we immediately deduce applying Ω to both sides,

$$V^\Omega \cap (\ker \omega)^\Omega = TS,$$

in particular $TS \subseteq V^\Omega$. Let g be a given Riemannian metric on P and let W_x be the g -orthogonal complement of $T_x S$ in V_x^Ω , in particular, $W_x \oplus T_x S = V_x^\Omega$, for each $x \in S$. Define

$$S^v = \{ \exp(tw_x) \mid w_x \in W_x, g(x)(w_x, w_x) = 1, |t| < \tau(x), x \in S \}.$$

By choosing $\tau(x)$ appropriately one can ensure that S^v is a submanifold and, moreover, it is easy to see from the definition of S^v that $T_x S^v = W_x \oplus T_x S = V_x^\Omega$, for each $x \in S$. We leave for later the proof that $S^v \cap U$ is a symplectic submanifold of P , for an appropriate choice of the open set U , which amounts to choosing $\tau(x)$ appropriately.

Assume that $d\chi'_1(x), \dots, d\chi'_{2s}(x)$ are linearly independent for $x \in S^V \cap U'$. Since $\langle d\chi'_i(x), V_x^\Omega \rangle = \langle d\chi'_i(x), T_x S^V \rangle = 0$ for $x \in S$ and $i = 1, \dots, 2s$, we can deduce that $d\chi'_i(x) \in (V_x^\Omega)^\circ$, that is, $d\chi'_i(x) \in V_x^c$. Then using (23), we see that $d\chi'_1(x), \dots, d\chi'_{2s}(x), d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x)$ are linearly independent and span $V^c \oplus (\ker \omega)^c = (TS)^\circ$. If $\det(\{\chi'_i, \chi'_j\}(x)) = 0$ for some $x \in S$ then $\lambda^i \{\chi'_i, \chi'_j\}(x) = 0$, where at least some $\lambda^i \neq 0$, $i = 1, \dots, 2s$. Let $\lambda^i \chi'_i = \varphi$, then $\{\varphi, \chi'_j\}(x) = 0$, $j = 1, \dots, 2s$. On the other hand, since $\varphi|_S = 0$, then $\{\varphi, \psi_j\}(x) = 0$, $j = 1, \dots, r - 2s$. We can conclude that $\varphi \in I^{(S, U')}$ and then $X_\varphi(x) \in \ker \omega(x)$, in particular, $X_\varphi(x) = \mu^j X_{\psi_j}(x)$, which implies $\lambda^i d\chi'_i(x) = d\varphi(x) = \mu^j d\psi_j(x)$, contradicting the linear independence of $d\chi'_1(x), \dots, d\chi'_{2s}(x), d\psi_1(x), \dots, d\psi_{r-2s}(x)$.

It follows from which precedes that by replacing χ_i by χ'_i , $i = 1, \dots, 2s$ and S by $S \cap U'$ all the properties stated in (a), (b) and (c) are satisfied. In particular, $S \cap U = S^z$ and $S \cap U'$ is symplectic. It is now clear that by covering S with open subsets like the U' we can define U as being the union of all such open subsets and one obtains that $S \cap U$ is a symplectic submanifold.

(e) Let $x \in S^z$. Then, since $F_x = F - \chi_i c_x^{ij} \{\chi_j, F\}$, we obtain

$$\{F_x, \chi_k\}(x) = \{F, \chi_k\}(x) - \{\chi_i, \chi_k\}(x) c_x^{ij} \{\chi_j, F\}(x) = \{F, \chi_k\}(x) + \{\chi_k, F\}(x) = 0.$$

Using this we obtain

$$\begin{aligned} \{F_x, G_x\}(x) &= \{F_x, G - \chi_k c_x^{kl} \{\chi_l, G\}\}(x) = \{F_x, G\}(x) \\ &= \{F, G\}(x) - \{\chi_i, G\} c_x^{ij} \{\chi_j, F\} = \{F, G\}_{(x)}(x). \end{aligned}$$

For any $F \in F(P)$, $x \in S^z$ and $k = 1, \dots, 2s$, we have $X_{F_x}(x) \chi_k = \{\chi_k, F_x\}(x) = 0$, so $X_{F_x}(x) \in T_x S^z$. Therefore, for any $Y_x \in T_x S^z$,

$$\begin{aligned} \omega^z(x) \left(X_{F_x}(x), Y_x \right) &= \Omega(x) \left(X_{F_x}(x), Y_x \right) = dF_x(x) Y_x = d(F_x|_{S^z})(x) Y_x \\ &= d(F|_{S^z})(x) Y_x = \omega^z(x) \left(X_{F|_{S^z}}(x), Y_x \right), \end{aligned}$$

which shows that $X_{F_x}(x) = X_{F|_{S^z}}(x)$, where both Hamiltonian vector fields are calculated with the symplectic form ω^z . Using this, for any $G \in F(P)$ and any $x \in S^z$, one obtains

$$\{G_x, F_x\}(x) = X_{F_x}(x) G_x = X_{F_x}(x) G = X_{F|_{S^z}}(x) G|_{S^z} = \{G|_{S^z}, F|_{S^z}\}_x(x).$$

The equality $X_{(x), F}(x) = X_{F_x}(x) = X_{F|_{S^z}}(x)$ is an immediate consequence of the previous ones.

The Jacobi identity for the bracket $\{ \cdot, \cdot \}_{(x)}$ follows using the previous formulas, namely, for $x \in S^z$, one obtains

$$\{\{F, G\}_{(x)}, H\}_{(x)}(x) = \{\{F, G\}_{(x)} | S^\chi, H | S^\chi\}_\chi(x) = \{\{F | S^\chi, G | S^\chi\}_\chi, H | S^\chi\}_\chi(x),$$

where the bracket in the last term is the canonical bracket on the symplectic manifold S^χ , for which the Jacobi identity is well known to be satisfied.

(f) The equalities (24) and (25) are proven in a straightforward way. The equations (26) and (27) follow easily using a technique similar to the one used in (e). Using all this, the proof of the Jacobi identity for the bracket $\{\cdot, \cdot\}_{(x)}$ on U goes as follows. Let $x \in U$ and let C be such that $x \in S^{\chi^C}$. For $F, G, H \in F(U)$ using (e) we know that the Jacobi identity holds for $\{\cdot, \cdot\}_{(x^C)}$ on S^{χ^C} . But then, according to (25) it also holds for $\{\cdot, \cdot\}_{(x)}$ for all $x \in S^{\chi^C}$. Now we will prove that S^{χ^C} are the symplectic leaves. Since they are defined by equations $\chi_i^C = 0$, $i = 1, \dots, 2s$ on U we need to prove that $\{F, \chi_i^C\}_\chi(x) = 0$, $x \in S^C$, for all $F \in F(U)$, $i = 1, \dots, 2s$.

Using (25) and (26) we see that $\{F, \chi_i^C\}_{(x)}(x) = \{F, \chi_i^C\}_{(x^C)}(x) = \{F | S^{\chi^C}, \chi_i^C | S^{\chi^C}\}_{\chi^C}(x) = 0$. To finish the proof, observe first that, since $\chi_i = 0$, $\psi_j = 0$, $i = 1, \dots, 2s, j = 1, \dots, r - 2s$ define regularly the submanifold $S \subseteq U$, by shrinking U if necessary and for all C sufficiently small, we have that $\chi_i^C = 0$, $\psi_j = 0$, $i = 1, \dots, 2s, j = 1, \dots, r - 2s$ define regularly a submanifold $S^C \subseteq U$ and therefore $\psi_j | S^{\chi^C} = 0$, $j = 1, \dots, r - 2s$, define regularly S^C as a submanifold of S^{χ^C} . To prove that it is a first class constraint submanifold and that $\psi_j | S^{\chi^C}$, $j = 1, \dots, r - 2s$, are first class constraints, that is $\psi_j | S^{\chi^C} \in T^*(S^C, S^{\chi^C})$, $j = 1, \dots, r - 2s$, we proceed in a similar fashion as we did in (c), replacing χ by χ^C . The fact that $\psi_j | S^{\chi^C}$, $j = 1, \dots, r - 2s$, are first class constraints defining S^C implies that $\dim S^{\chi^C} = \dim S^C + \dim \ker \omega^C$. From the definitions one can deduce that $\dim S^C = \dim S$ and $\dim S^{\chi^C} = \dim S^\chi$, therefore $\dim \ker \omega = \dim \ker \omega^C$.

The following theorem summarizes some essential parts of the previous lemma.

Theorem 3.20. Let (P, Ω) be a symplectic manifold, $S \subseteq P$ and let ω be the pullback of Ω to S . Assume that $\ker \omega$ has constant rank. Let V be a vector subbundle of $TP|_S$ such that $V \oplus \ker \omega = (TS)^\Omega$. Then there is a symplectic submanifold S^V containing S of dimension $\dim S + \dim \ker \omega$ such that the condition $T_x S^V = V_x^\Omega$, for all $x \in S$ holds. The vector bundle V^Ω is called the **second class subbundle** tangent to the second class submanifold S^V . For given functions F, G on P , one defines the Poisson bracket $\{F, G\}^V(x) := \{F | S^V, G | S^V\}(x)$, $x \in S$. We call this the **V-Dirac bracket on S**.

Remark. (a) Since we are interested mainly in describing equations of motion we will not consider the definition of a global Poisson bracket on a neighborhood of S such that one of its symplectic leaves coincides with S^V . By choosing a local regular description $\chi_k = 0$ of

\mathcal{S}^\vee one obtains the usual expression for the Dirac bracket, as it was shown in lemma 3.19. Under our strong regularity conditions the symplectic leaves of the Dirac bracket give a (local) regular foliation of a neighborhood of the final constraint submanifold \mathcal{S} . This implies by the Weinstein splitting theorem (Weinstein [42]) that there are local charts where the Dirac bracket is constant.

(b) The tangent second class subbundle V^Ω in a sense (modulo tangency) classifies all the possible second class constraint submanifolds containing a given submanifold $\mathcal{S} \subseteq P$. It carries enough information to write the Dirac brackets along the final constraint submanifold \mathcal{S} and therefore also equations of motion, as we show in subsection 3.4.

3.4 Equations of motion

We are going to describe equations of motion in the abstract setting of subsection 3.3, that is, a symplectic manifold (P, Ω) and a submanifold $\mathcal{S} \subseteq P$, defined regularly by equations $\phi_i = 0$, $i = 1, \dots, a$. We are going to assume all the results, notation and regularity conditions of that subsection. We need to introduce in this abstract setting, by definition, the notions of *primary constraints*, *primary constraint submanifold* and the *Hamiltonian*.

The **primary constraint submanifold** is a given submanifold $\mathcal{S}' \subseteq P$ containing \mathcal{S} , and in this context, \mathcal{S} will be called the final constraint. We will assume without loss of generality that \mathcal{S}' is defined regularly by the equations $\phi_i = 0$, $i = 1, \dots, a'$, with $a' \leq a$, where each ϕ_i , $i = 1, \dots, a'$ will be called a **primary constraint** while each ϕ_i , $i = a' + 1, \dots, a$ will be called a **secondary constraint**, for obvious reasons. In this abstract setting the **Hamiltonian** is by definition a given function $H \in F(P)$.

The equations of motion can be written in the Gotay-Nester form,

$$\Omega(x)(\dot{x}, \delta x) = dH(x)(\delta x),$$

where $(x, \dot{x}) \in T_x \mathcal{S}$, for all $\delta x \in T_x \mathcal{S}'$.

Now we will transform this equation into an equivalent Poisson equation using the Dirac bracket.

The condition $\{H, \psi\}(x) = 0$, for all $x \in \mathcal{S}$ and all first class constraints ψ will appear later as a necessary condition for existence of solutions for any given initial condition in \mathcal{S} , so we will assume it from now on.

The **total Hamiltonian** is defined by $H_T = H + \lambda^i \phi_i$, $i = 1, \dots, a'$ where the functions $\lambda^i \in C^\infty(P)$, $i = 1, \dots, a'$ must satisfy, by definition, $\{H_T, \phi_j\}(x) = 0$, $j = 1, \dots, a$, $x \in \mathcal{S}$ or, equivalently,

$$\{H, \phi_j\}(x) + \lambda^i \{\phi_i, \phi_j\}(x) = 0, \quad x \in \mathcal{S}, \quad i = 1, \dots, a', \quad j = 1, \dots, a, \quad (28)$$

sum over $i=1, \dots, a'$. We assume that the solutions $(\lambda^1, \dots, \lambda^{a'})$ form a nonempty affine bundle $\Lambda \rightarrow \mathcal{S}$.

For each section of Λ one has a Hamiltonian $H_T(x) = H(x) + \lambda^i(x)\phi_i(x)$, $x \in P$, and an equation of motion on \mathcal{S} ,

$$X_{H_T} = (dH_T)^\#.$$

The equations of motion can be described nicely using the Dirac bracket as we will see in a moment. Choose first class and second class constraints

$$(\psi_1, \dots, \psi_{a-2s}, \chi_1, \dots, \chi_{2s})$$

as in lemma 3.19, then since $\{H_T, \chi_i\}(x) = 0$, for any function $F \in F(P)$ and any $x \in \mathcal{S}$ we obtain

$$\{H_T, F\}_{(x)}(x) = \{H_T, F\}(x) - \{H_T, \chi_i\}c_\chi^{ij}(x)\{\chi_j, F\}(x) = \{H_T, F\}(x), \quad x \in \mathcal{S}.$$

Then we can write the equations of motion in terms of the Dirac bracket as

$$X_{H_T}(x) = X_{(x), H_T}(x), \quad x \in \mathcal{S}. \quad (29)$$

We want a more precise description of the equations of motion. The total Hamiltonian has the equivalent expression

$$H_T = H + \lambda'^i \psi'_i + \mu'^j \chi'_j, \quad (30)$$

where $\psi'_i \in l_{(S,P)} \cap R^{(S,P)}$, $i=1, \dots, a'-s'$, are such that $(d\psi'_1(x), \dots, d\psi'_{a'-s'}(x))$ form a basis of

$$\{d\psi(x) \mid \psi \in l_{(S,P)} \cap R^{(S,P)}\},$$

for all $x \in \mathcal{S}$, while $\chi'_i \in l_{(S,P)}$, $i=1, \dots, s'$, are such that

$$(d\psi'_1(x), \dots, d\psi'_{a'-s'}(x), d\chi'_1(x), \dots, d\chi'_{s'}(x))$$

form a basis of

$$\{d\psi(x) \mid \psi \in l_{(S,P)}\}$$

for all $x \in \mathcal{S}$. Then $(\psi'_1, \dots, \psi'_{a'-s'}, \chi'_1, \dots, \chi'_{s'})$ can be chosen as a set of primary constraints which justifies the expression (30) for the total Hamiltonian. One can see that the rank of the matrix $\{\chi'_j, \chi'_i\}(x)$, $i=1, \dots, 2s$, $j=1, \dots, s'$, $x \in \mathcal{S}$ is s' . Now the conditions (28) are equivalent to $\{H_T, \psi_j\}(x) = 0$, $j=1, \dots, a-2s$, which gives $\{H, \psi_j\}(x) = 0$, $j=1, \dots, a-2s$ and $\{H_T, \chi_i\}(x) = 0$, $i=1, \dots, 2s$, for all $x \in \mathcal{S}$ which gives

$$\{H, \chi_j\}(x) + \mu'^j(x)\{\chi'_j, \chi_j\}(x) = 0,$$

$i=1, \dots, 2s$, $x \in S$, from which we obtain μ'^j , $j=1, \dots, s'$, as well-defined functions (on a neighborhood of S , then we can extend them arbitrarily to P). One can write $\chi'_j = a_j^k \psi_k + b_j^l \chi_l$ with $a_j^k, b_j^l \in F(P)$ uniquely defined on S , for $j=1, \dots, s'$, $k=1, \dots, a-2s$, $l=1, \dots, 2s$. Then the total Hamiltonian can be written

$$\begin{aligned} H_T &= H + \lambda^i \psi'_i + \mu'^j a_j^k \psi_k + \mu'^j b_j^l \chi_l \\ &= H + \psi_{(S,S',H)} + \lambda^i \psi'_i + \mu'^j b_j^l \chi_l, \end{aligned}$$

where $\psi_{(S,S',H)} = \mu'^j a_j^k \psi_k$ is a first class constraint, $\psi_{(S,S',H)} \in I^{(S,P)}$.

We can conclude, using the fact that $\{\chi_k, F\}_{(x)}(x) = 0$, for all $x \in S$ and $k=1, \dots, 2s$ and (29), that

$$\{H_T, F\}(x) = \{H_T, F\}_{(x)}(x) = \{H + \psi_{(S,S',H)} + \lambda^i \psi'_i, F\}_{(x)}(x)$$

for any function $F \in F(P)$ and any $x \in S$.

We shall call

$$H_{(x,S,S')} := H + \psi_{(S,S',H)} + \lambda^i \psi'_{(S,S',i)}$$

the Hamiltonian of the system with respect to the Dirac bracket $\{\cdot, \cdot\}_{(x)}$, where we have denoted χ'_i by $\psi'_{(S,S',i)}$ to emphasize that these functions depend on S and S' .

We have proven the following theorem.

Theorem 3.21. *Let (P, Ω) be a symplectic manifold and $S \subseteq S' \subseteq P$ given regularly defined submanifolds. In the situation described above, equations of motion on S can be written in the following equivalent ways:*

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad X_{H_T}(x) &= X_{(x), H_{(x,S,S')}}(x) = X_{(x), H + \psi_{(S,S',H)} + \lambda^i \psi'_{(S,S',i)}}(x) \\ &= X_{(x), H}(x) + X_{(x), \psi_{(S,S',H)}}(x) + \lambda^i X_{(x), \psi'_{(S,S',i)}}(x) \end{aligned} \quad (31)$$

for all $x \in S$.

Here $H \in F(P)$ satisfies, by definition, $\{H, \psi\}(x) = 0$, for all $x \in S$ and all primary first class constraints ψ ; $\psi_{(S,S',H)}$ is a first class constraint depending on S , S' and H ; $\{\psi'_{a'-s'}, \dots, \psi'_{a'-s'}\} \subset I_{(S,P)} \cap R^{(S,P)}$ is a maximal independent (that is $\{d\psi'_{a'-s'}(x), \dots, d\psi'_{a'-s'}(x)\}$ is linearly independent for each $x \in S$) set of primary first class constraints and λ^i , $i=1, \dots, a'-s'$, are arbitrary parameters. There is uniqueness of solution if and only if there are no primary first class constraints, that is, $a'-s' = 0$.

$$\text{(b)} \quad \dot{F} = \{F, H_{(x,S,S')}\}_{(x)}$$

(c)
$$\Omega(\mathbf{x})(\dot{\mathbf{x}}, \delta \mathbf{x}) = dH(\mathbf{x})(\delta \mathbf{x}),$$

where $(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) \in T_x \mathcal{S}$, for all $\delta \mathbf{x} \in T_x \mathcal{S}'$.

Remark. (a) The Hamiltonian vector field (31) depends on a finite number of arbitrary parameters $\lambda^i \in \mathbb{R}$, $i = 1, \dots, \mathbf{a}' - \mathbf{s}'$. It is tangent to \mathcal{S} for all values of the parameters and it generates an affine distribution. This should be compared with the affine bundle in equation (7). Any vector field, even time-dependent, X_t on P whose restriction to \mathcal{S} is a section of that distribution gives equations of motion. Note that, since $\psi'_i|_{\mathcal{S}} = 0$, then for any choice of functions, even time-dependent, $\lambda^i_t \in F(P)$, $i = 1, \dots, \mathbf{a}' - \mathbf{s}'$ we have

$$\lambda^i_t X_{(z), \psi'_i}(\mathbf{x}) = X_{(z), \lambda^i_t \psi'_i}(\mathbf{x}),$$

for all $\mathbf{x} \in \mathcal{S}$.

(b) The equations of motion can be globalized, using the bracket $\{\cdot\}^V$, as far as one can find a global $\psi_{(\mathcal{S}, \mathcal{S}', H)}$.

4. Future work

The present work should be followed immediately by an extension of the Dirac theory, and also the dual Gotay-Nester theory, for the case of a Dirac dynamical system $(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) \oplus dE(\mathbf{x}) \in D_x$. This will expand the field of applications, for instance, one will have a theory of constraints for LC circuits and holonomic systems, if the Dirac structure D is integrable.

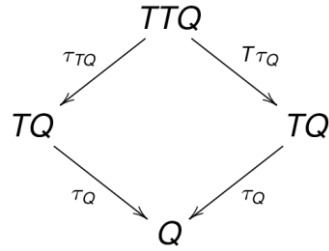
The reduction theory for the constraint algorithm will also be the purpose of future work. This can be approached using the category of Dirac anchored vector bundles. This will extend part of the results in Cendra et al. [8].

Singular cases, where the strong regularity assumptions made in the present paper are weakened in several ways are also important and will be the purpose of future work.

Appendix

Lemma A.1. *There is a canonical inclusion $\varphi: TQ \oplus T^*Q \rightarrow T^*TQ$. In addition, consider the canonical two-forms ω_{T^*Q} and ω_{T^*TQ} on T^*Q and T^*TQ respectively, the canonical projection $\text{pr}_{T^*Q}: TQ \oplus T^*Q \rightarrow T^*Q$, and define the presymplectic two-form $\omega = \text{pr}_{T^*Q}^* \omega_{T^*Q}$ on $TQ \oplus T^*Q$. Then the inclusion preserves the corresponding two-forms, that is, $\omega = \varphi^* \omega_{T^*TQ}$.*

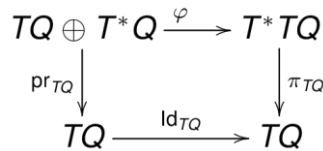
Proof. If $\tau_Q: TQ \rightarrow Q$ and $\tau_{TQ}: TTQ \rightarrow TQ$ are the tangent projections, we can consider the dual tangent rhombic



Define $\varphi: TQ \oplus T^*Q \rightarrow T^*TQ$ by $\varphi(v_q \oplus \alpha_q) \in T_{v_q}^*TQ$,

$$\varphi(v_q \oplus \alpha_q) \cdot w_{v_q} = \alpha_q \cdot T\tau_Q(w_{v_q}),$$

for $w_{v_q} \in T_{v_q}TQ$. Here $v_q \oplus \alpha_q$ denotes an element in the Pontryagin bundle over the point $q \in Q$. Note that the following diagram commutes.



Let us see that φ is an injective vector bundle map from the bundle $\text{pr}_{TQ}: TQ \oplus T^*Q \rightarrow TQ$ to the cotangent bundle $\pi_{TQ}: T^*TQ \rightarrow TQ$, over the identity of TQ . The last part of this assertion follows from the commutative diagram above.

First, if $\varphi(v_q \oplus \alpha_q) = \varphi(v_{q'} \oplus \alpha'_{q'})$ then both sides are in the same fiber $T_{v_q}^*TQ = T_{v_{q'}}^*TQ$, so $v_q = v_{q'}$. Also, for all $w_{v_q} \in T_{v_q}TQ$ we have

$$\varphi(v_q \oplus \alpha_q) \cdot w_{v_q} = \varphi(v_q \oplus \alpha'_{q'}) \cdot w_{v_q}$$

or

$$\alpha_q \cdot T\tau_Q(w_{v_q}) = \alpha'_{q'} \cdot T\tau_Q(w_{v_q}).$$

Since $\tau_Q: TQ \rightarrow Q$ is a submersion, we have $\alpha_q = \alpha'_{q'}$ and φ is injective.

Second, φ is linear on each fiber, since

$$\varphi(v_q \oplus (\alpha_q + \lambda\alpha'_{q'})) \cdot w_{v_q} = (\alpha_q + \lambda\alpha'_{q'}) \cdot T\tau_Q(w_{v_q}) = \varphi(v_q \oplus \alpha_q) \cdot w_{v_q} + \lambda\varphi(v_q \oplus \alpha'_{q'}) \cdot w_{v_q}$$

For the second part of the lemma, let us recall the definition of the canonical one-form on $\theta_{T^*Q} \in \Omega^1(T^*Q)$. For $\alpha_q \in T^*Q$, $\theta_{T^*Q}(\alpha_q)$ is an element of $T_{\alpha_q}^*T^*Q$ such that for $w_{\alpha_q} \in T_{\alpha_q}T^*Q$,

$$\theta_{T^*Q}(\alpha_q) \cdot w_{\alpha_q} = \alpha_q(T\pi_Q(w_{\alpha_q})),$$

where $\pi_Q : T^*Q \rightarrow Q$ is the cotangent bundle projection. With a similar notation, the canonical one-form $\theta_{T^*TQ} \in \Omega^1(T^*TQ)$ is given by

$$\theta_{T^*TQ}(\alpha_{v_q}) \cdot w_{\alpha_{v_q}} = \alpha_{v_q}(T\pi_{TQ}(w_{\alpha_{v_q}})).$$

Pulling back these forms to the Pontryagin bundle by φ and the projection $\text{pr}_{T^*Q} : TQ \oplus T^*Q \rightarrow T^*Q$, we obtain the same one-form. Indeed, for $w \in T_{v_q \oplus \alpha_q}(TQ \oplus T^*Q)$, we get on one hand

$$(\text{pr}_{T^*Q}^* \theta_{T^*Q})(v_q \oplus \alpha_q) \cdot w = \theta_{T^*Q}(\alpha_q) \cdot T\text{pr}_{T^*Q}(w) = \alpha_q \cdot T(\pi_Q \circ \text{pr}_{T^*Q})(w),$$

and on the other hand

$$\begin{aligned} (\varphi^* \theta_{T^*TQ})(v_q \oplus \alpha_q) \cdot w &= \theta_{T^*TQ}(\varphi(v_q \oplus \alpha_q)) \cdot T\varphi(w) = \\ \varphi(v_q \oplus \alpha_q) \cdot T\pi_{TQ}(T\varphi(w)) &= \alpha_q \cdot T(\tau_Q \circ \pi_{TQ} \circ \varphi)(w). \end{aligned}$$

However, the following diagram commutes

$$\begin{array}{ccc} TQ \oplus T^*Q & \xrightarrow{\varphi} & T^*TQ \\ \text{pr}_{T^*Q} \downarrow & \searrow \text{pr}_{TQ} & \downarrow \pi_{TQ} \\ T^*Q & & TQ \\ & \swarrow \pi_Q & \searrow \tau_Q \\ & Q & \end{array}$$

so $\pi_Q \circ \text{pr}_{T^*Q} = \tau_Q \circ \pi_{TQ} \circ \varphi$ and therefore $\text{pr}_{T^*Q}^* \theta_{T^*Q} = \varphi^* \theta_{T^*TQ}$. Taking (minus) the differential of this identity, we obtain $\omega = \varphi^* \omega_{T^*TQ}$. \square

In local coordinates, if we denote the elements of $TQ \oplus T^*Q$ and T^*TQ by (q, v, p) and (q, v, p, ν) respectively, then $\varphi(q, v, p) = (q, v, p, 0)$.

Acknowledgements

– We thank the following institutions for providing us with means to work on this paper: Universidad Nacional del Sur (projects PGI 24/L075 and PGI 24/ZL06); Universidad Nacional de la Plata (project X553 Ecuaciones Diferenciales Implícitas); Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina (projects PICT 2006- 2219 and PICT 2010-2746); CONICET, Argentina (project PIP 2010-2012 11220090101018); European Community, FP7 (project IRSES “GEOMECH” 246981).

References

- [1] H. Bursztyn and M. Crainic. Dirac geometry, quasi-Poisson actions and D/G -valued moment maps. *J. Differential Geom.*, 82(3), 501 (2009).
- [2] F. Cantrijn, J. F. Cariñena, M. Crampin, and L. A. Ibort. Reduction of degenerate Lagrangian systems. *J. Geom. Phys.*, 3(3) 353, (1986).
- [3] J. F. Cariñena, J. Gomis, L. A. Ibort, and N. Román. Canonical transformations theory for presymplectic systems. *J. Math. Phys.*, 26(8), 1961 (1985).
- [4] J. F. Cariñena. Theory of singular Lagrangians. *Fortschr. Phys.*, 38(9), 641 (1990).
- [5] J. F. Cariñena and M. F. Rañada. Blow-up regularization of singular Lagrangians. *J. Math. Phys.*, 25(8), 2430 (1984).
- [6] J. F. Cariñena, C. López, and N. Román-Roy. Origin of the Lagrangian constraints and their relation with the Hamiltonian formulation. *J. Math. Phys.*, 29(5), 1143 (1988).
- [7] H. Cendra and M. Etchehoury. Desingularization of implicit analytic differential equations. *J. Phys. A*, 39(35), 10975 (2006).
- [8] H. Cendra, J. E. Marsden, and T. S. Ratiu. Lagrangian reduction by stages. *Mem. Amer. Math. Soc.*, 152(722) (2001).
- [9] H. Cendra, J. E. Marsden, S. Pekarsky, and T. S. Ratiu. Variational principles for Lie-Poisson and Hamilton-Poincaré equations. *Mosc. Math. J.*, 3(3), 833, 1197 (2003).
- [10] T. Courant and A. Weinstein. Beyond Poisson structures. In *Action hamiltoniennes de groupes. Troisième théorème de Lie (Lyon, 1986), Travaux en Cours*, 27, 39 (1988).
- [11] T. Courant. Dirac manifolds. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 319(2), 631 (1990).
- [12] M. de León and D. Martín de Diego. On the geometry of non-holonomic Lagrangian systems. *J. Math. Phys.*, 37(7), 3389 (1996).
- [13] M. de León, D. Martín de Diego, and P. Pitanga. A new look at degenerate Lagrangian dynamics from the viewpoint of almost-product structures. *J. Phys. A*, 28(17), 4951 (1995).
- [14] M. Delgado-Téllez and A. Ibort. On the geometry and topology of singular optimal control problems and their solutions. *Discrete Contin. Dyn. Syst.*, (suppl.) 223, (2003). *Dynamical systems and differential equations (Wilmington, NC, 2002)*.
- [15] P. A. M. Dirac. Generalized Hamiltonian dynamics. *Canadian J. Math.*, 2, 129 (1950).
- [16] P. A. M. Dirac. Generalized Hamiltonian dynamics. *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A*, 246, 326 (1958).
- [17] P. A. M. Dirac. *Lectures on quantum mechanics*. Belfer Graduate School of Science Monographs Series. Belfer Graduate School of Science, New York (1964).
- [18] M. J. Gotay and J. M. Nester. Presymplectic Lagrangian systems. I. The constraint algorithm and the equivalence theorem. *Ann. Inst. H. Poincaré Sect. A (N.S.)*, 30(2), 129 (1979).
- [19] M. J. Gotay and J. M. Nester. Generalized constraint algorithm and special presymplectic manifolds. In *Geometric methods in mathematical physics (Proc. NSF-CBMS Conf., Univ. Lowell, Lowell, Mass., 1979), Lecture Notes in Math.*, 775, 78 (1980).
- [20] M. J. Gotay and J. Sniatycki. On the quantization of presymplectic dynamical systems via coisotropic imbeddings. *Comm. Math. Phys.*, 82(3), 377 (1981/82).
- [21] M. J. Gotay, J. M. Nester, and G. Hinds. Presymplectic manifolds and the Dirac-Bergmann theory of constraints. *J. Math. Phys.*, 19(11), 2388, (1978).
- [22] X. Gràcia and J. M. Pons. Constrained systems: a unified geometric approach. *Internat. J. Theoret. Phys.*, 30(4), 511 (1991).
- [23] X. Gràcia and J. M. Pons. A generalized geometric framework for constrained systems. *Differential Geom. Appl.*, 2(3), 223 (1992).
- [24] M. Henneaux and C. Teitelboim. *Quantization of gauge systems*. Princeton University Press, Princeton, NJ (1992).
- [25] A. Ibort, M. de León, G. Marmo, and D. Martín de Diego. Non-holonomic constrained systems as implicit differential equations. *Rend. Sem. Mat. Univ. Politec. Torino*, 54(3),

- 295 (1996). Geometrical structures for physical theories, I (Vietri, 1996).
- [26] A. Ibort, M. de León, J. C. Marrero, and D. Martín de Diego. Dirac brackets in constrained dynamics. *Fortschr. Phys.*, 47(5), 459 (1999).
- [27] O. Krupková. A geometric setting for higher-order Dirac-Bergmann theory of constraints. *J. Math. Phys.*, 35(12), 6557 (1994).
- [28] O. Krupková. A new look at Dirac's theory of constrained systems. In *Gravity, particles and space-time*, p. 507. World Sci. Publ., River Edge, NJ (1996).
- [29] G. H. Livens. On Hamilton's principle and the modified function in analytical dynamics. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 39, 113 (1919).
- [30] G. Marmo, G. Mendella, and W. M. Tulczyjew. Constrained Hamiltonian systems as implicit differential equations. *J. Phys. A*, 30(1), 277, (1997).
- [31] G. Mendella, G. Marmo, and W. M. Tulczyjew. Integrability of implicit differential equations. *J. Phys. A*, 28(1), 149 (1995).
- [32] N. Mukunda. Time-dependent constraints in classical dynamics. *Phys. Scripta*, 21(6), 801 (1980).
- [33] N. Mukunda. The life and work of P. A. M. Dirac. In *Recent developments in theoretical physics (Kottayam, 1986)*, p. 260. World Sci. Publishing, Singapore (1987).
- [34] F. Leon Pritchard. On implicit systems of differential equations. *J. Differential Equations*, 194(2), 328 (2003).
- [35] P. J. Rabier and W. C. Rheinboldt. A geometric treatment of implicit differential-algebraic equations. *J. Differential Equations*, 109(1), 110 (1994).
- [36] R. Skinner. First-order equations of motion for classical mechanics. *J. Math. Phys.*, 24(11), 2581 (1983).
- [37] R. Skinner and R. Rusk. Generalized Hamiltonian dynamics. I. Formulation on $T^*Q \oplus TQ$ *J. Math. Phys.*, 24(11), 2589 (1983).
- [38] R. Skinner and R. Rusk. Generalized Hamiltonian dynamics. II. Gauge transformations. *J. Math. Phys.*, 24(11), 2595 (1983).
- [39] J. Sniatycki. Dirac brackets in geometric dynamics. *Ann. Inst. H. Poincaré Sect. A (N.S.)*, 2, 365 (1974).
- [40] E. C. G. Sudarshan and N. Mukunda. *Classical dynamics: a modern perspective*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York (1974).
- [41] A. J. van der Schaft. Equations of motion for Hamiltonian systems with constraints. *J. Phys. A*, 20(11), 3271 (1987).
- [42] A. Weinstein. The local structure of Poisson manifolds. *J. Differential Geom.*, 18(3), 523 (1983).
- [43] H. Yoshimura and J. E. Marsden. Dirac structures in Lagrangian mechanics. I. Implicit Lagrangian systems. *J. Geom. Phys.*, 57(1), 133 (2006).
- [44] H. Yoshimura and J. E. Marsden. Dirac structures in Lagrangian mechanics. II. Variational structures. *J. Geom. Phys.*, 57(1), 209 (2006).

V

ENSAYOS DE BECARIOS

ENSAYOS DE BECARIOS

1. Becas “*In Libris Carpe Rosam*”

Por donación de Marcelo G. y Paulo D. Barroso Mastronardi desde 1999 esta Academia ofrece las becas “*In Libris Carpe Rosam*” en Matemática y Ciencias Biológicas, respectivamente. Estas becas están destinadas a estudiantes de la Universidad de Buenos Aires, menores de 22 años de edad, y con dedicación exclusiva a las dos áreas mencionadas.

Los beneficiarios de estas becas deben informar a la Academia acerca del avance de sus estudios y al finalizar la misma deben presentar un breve ensayo que refleje sus ideas y opiniones acerca de un acontecimiento nacional o internacional ocurrido en el lapso de la beca, que implique el cercenamiento de derechos humanos, discriminación de cualquier tipo, o que ponga trabas al progreso del conocimiento.

Estos ensayos pueden leerse en la página web de la Academia (www.ancefn.org.ar), entrando en el apartado de Becas y luego en la sección Becas “*In Libris Carpe Rosam*”.

A continuación se detallan los ensayos que han sido presentados por los beneficiarios de las convocatorias 2009 y 2010, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

2009

- Luciano G. Morosi: “*Problemas de vivienda, pobreza y exclusión en la Argentina del siglo XXI*”
- Pablo Blanc: “*El lugar de la soja en nuestro país*”

2010

- Matías Saucedo: “*Reflexiones sobre el concepto de justicia*”
- Maria Lavaglio Diez: “*Control del crecimiento poblacional*”

2. Becas “*Eduardo Gros*”

Por donación de la familia del Dr. Eduardo G. Gros, ex-Presidente de esta Academia, la ANCEFN ofrece las becas “*Eduardo G. Gros*” destinadas a estudiantes que cursen la Licenciatura en Química en cualquier Universidad Nacional, menores de 22 años al iniciar la misma.

Los beneficiarios de estas becas deben informar semestralmente a la Academia acerca del avance de sus estudios y también ellos al finalizar la misma deben presentar un breve ensayo que refleje sus ideas y opiniones acerca de un acontecimiento nacional o internacional ocurrido en el lapso de la beca, que implique el cercenamiento de derechos humanos, discriminación de cualquier tipo, o que ponga trabas al progreso del conocimiento.

Estos ensayos pueden leerse en la página web de la Academia (www.ancefn.org.ar), entrando en el apartado de Becas y luego en la sección Becas “*Eduardo Gros*”.

A continuación se detallan los ensayos que han sido presentados por los beneficiarios de las convocatorias 2009 y 2010, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

2009

- Magali Pasqualone: “*Integración para un mañana mejor*”

2010

- Yair Ezequiel Litman: “*¿Que hiciste en lo que va del día?*” (I y II)
- María Dolores Morales: “*Combatir la discriminación a través de la educación*”

VI
REFORMA DE ESTATUTOS
DE LA ANCFN

REFORMA DE ESTATUTOS DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

ACTA DE LA SESIÓN EXTRAORDINARIA DEL 14 DE DICIEMBRE DE 2007

Presentes

ARVIA, ALEJANDRO J.
AYMONINO, PEDRO J.
BARAN, ENRIQUE J.
BRENNER, RODOLFO R.
CALVELO, ALFREDO
CAMACHO, HORACIO H.
CHARRAEU, EDUARDO H.
CIANCAGLINI, HUMBERTO
CIGNOLI, ROBERTO L.O.
CRISCI, JORGE V.
DVORKIN, EDUARDO N.
FANCHIOTTI, HUNER
LILLI, FELIX J.
LOPARDO, RAUL A.
MARICOTTI, MARIO A.J.
NUDELMAN, NORMA S DE
NUÑEZ, EDUARDO
PERAZZO, ROBERTO J.
PIGNOTTI, ALBERTO
REGGINI, HORACIO C.

SOLOMIN, JORGE E.
WEISSMAN, MARIANA D.
YOHAI, VICTOR J.
Ausentes con licencia
PARODI, ARMANDO.
Ausentes con aviso
BIGNOLI, ARTURO J.
CUNNINGHAM, ROBERTO E.
FAVA, NORBERTO A.
Ausentes sin aviso
CORACH, GUSTAVO.
FERRARI BONO, BRUNO V.
GALVELE, JOSE R.
Electos
DURAN, RICARDO
Honorarios
BES, DANIEL
Correspondientes
ROFMAN, EDMUNDO

En la ciudad de Buenos Aires, a los catorce días del mes de diciembre de dos mil siete, con la presidencia de su titular, académico Arvia y la presencia de los señores miembros mencionados precedentemente, siendo las 15:30, en su sede, se reúne la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

A continuación, se procede a tratar el siguiente orden del día:

1) Votación para confirmar la aprobación de las modificaciones al Estatuto de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, según el proyecto previamente puesto a consideración de todos los académicos titulares y aprobado en el plenario del 1º de junio de 2007.

Luego de un intercambio de opiniones se somete a votación y dada la unanimidad de votos de los académicos presentes, el presidente anuncia que se aprueban las modificaciones al Estatuto de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, cuyo texto quedará redactado de la siguiente forma:

ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

MODIFICACION Y REORDENAMIENTO DEL ESTATUTO APROBADO EN SU TOTALIDAD EN LA SESION EXTRAORDINARIA DE ACADEMICOS TITULARES DE FECHA 14 DE DICIEMBRE DE 2007

ESTATUTO

I. Nombre, domicilio legal, finalidades y atribuciones

Artículo 1°. La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, es una persona jurídica pública, no estatal, sin fines de lucro, de carácter científico y cultural, con domicilio legal en la ciudad de Buenos Aires. Su finalidad es promover el desarrollo y difusión de las ciencias exactas, físicas y naturales y de sus aplicaciones tecnológicas, con el objeto de contribuir al progreso de la Nación.

Artículo 2°. Para lograr esos fines, la Academia promoverá:

- a) El apoyo a las investigaciones que realicen sus miembros y las investigaciones que se desarrollen en los institutos propios de la Academia o en los que disponga por convenio.
- b) El apoyo a estudios relacionados a la investigación y a la enseñanza de las ciencias exactas, físicas y naturales y de las tecnológicas.
- c) La realización de reuniones científicas, la difusión de las ciencias y de temas de educación en ciencia.
- d) La discusión de comunicaciones y de trabajos presentados a la Academia por la vía que se establezca reglamentariamente.
- e) La atención de consultas que le formulen los poderes públicos, las universidades y otras instituciones relacionadas con su actividad.
- f) La publicación de investigaciones, de obras relacionadas con la difusión de las ciencias y de estudios referidos a sus fines.
- g) El intercambio de información científica y técnica con otras academias, instituciones o investigadores del país y del extranjero.
- h) El otorgamiento de premios, becas y otros estímulos a la investigación científica y tecnológica.
- i) La formación y mantenimiento de una biblioteca especializada e integrada con redes afines y que mantenga un activo intercambio bibliográfico con otras instituciones nacionales y extranjeras relacionadas.
- j) La realización o promoción de viajes de estudio relacionados con los objetivos de la Academia.
- k) Toda otra actividad que contribuya al cumplimiento de sus fines.

Artículo 3°. Son atribuciones de la Academia -sin que esta enumeración sea de carácter taxativo:

- a) Elegir sus miembros.
- b) Elegir su Mesa Directiva.
- c) Proyectar su Estatuto y dictar sus reglamentaciones.
- d) Emitir juicio sobre temas de su incumbencia cuando le sea requerido.
- e) Organizar y patrocinar congresos y todo evento de índole académica para considerar cuestiones relacionadas con su área o especialidad.
- f) Designar representantes en actos o reuniones que se celebren en el país o en el exterior sobre las materias de su incumbencia cuando la Academia lo considere conveniente.
- g) Difundir los trabajos, conferencias y comunicaciones que se realicen en la Academia o fuera de la misma, organizadas por sí sola o en acción coordinada con otras instituciones, o publicando libros que se consideren de especial interés científico y cultural.
- h) Confeccionar y administrar su presupuesto anual de gastos y de recursos, tanto los fondos propios, los que le acuerde el presupuesto de la Nación y los que reciba por cualquier otro concepto.

- i) Aceptar, con beneficio de inventario, legados, herencias y donaciones.
- j) Realizar convenios con instituciones nacionales y extranjeras.
- k) Adquirir o vender bienes muebles o inmuebles, hipotecar sus propiedades y realizar cualquier operación con bancos oficiales, nacionales, provinciales, municipales o privados argentinos.
- l) Estar en juicio en cualquier calidad procesal, a través de su representante legal o por apoderado.
- m) Realizar, además, todos los actos jurídicos, administrativos y culturales que contribuyan al cumplimiento de sus fines.

II. De sus miembros

Artículo 4°. La Academia estará formada por académicos titulares, eméritos, correspondientes y honorarios. El cargo de académico es vitalicio, salvo en los casos previstos por el Artículo 19° de este Estatuto, que determinarán la cesación de funciones del académico. El cargo es ad-honorem. Los académicos no podrán recibir premios ni remuneraciones de la institución mientras se encuentren en el ejercicio de sus funciones como tales, salvo que sean directores de institutos o que integren comisiones especiales de carácter temporario, que dependan de la Academia, cuyas actividades sean financiadas con fondos ajenos a la institución.

Artículo 5°. La Academia se compone de hasta cuarenta miembros titulares (y no menos de veinte), agrupados en secciones especializadas. Para ser académico titular se requiere ser ciudadano argentino nativo o naturalizado, haber sobresalido en la investigación científica o tecnológica y merecer concepto público de intachable honorabilidad.

III. De la designación de sus miembros

Artículo 6°. El académico honorario se elegirá entre personas de condiciones científicas o tecnológicas excepcionales y que en razón de su actuación y aporte a las ciencias y/o las tecnologías haya merecido el reconocimiento de la comunidad científica internacional, considerándosele un referente en su saber. Podrá concurrir a las sesiones de la Academia con voz pero sin voto y colaborar en las actividades de la institución.

Artículo 7°. Académico emérito es el que ha sido titular y se ha distinguido por su actuación como tal. Podrá seguir concurriendo a las sesiones de la Academia con voz pero sin voto y colaborar en cualquier actividad de la Academia.

Artículo 8°. Los académicos correspondientes podrán ser ciudadanos argentinos o extranjeros y residir tanto en el país como en el exterior. Deberán satisfacer tanto en el aspecto personal como en el científico exigencias análogas a las requeridas para ser académico titular. Podrán asistir a las sesiones de la Academia con voz pero sin voto y colaborar en las actividades de la Academia.

Artículo 9°. Para la designación de académicos titulares y correspondientes regirán las siguientes formalidades:

- a) La Academia recibirá propuestas de las distintas secciones para llenar las vacantes, las que serán suscritas, por lo menos, por tres académicos. Tales propuestas deberán incluir, los datos personales del candidato y su curriculum vitae, incluyendo la lista de publicaciones.

b) Las propuestas de candidatos serán consideradas en una reunión plenaria privada, con el fin de lograr una opinión favorable para su nominación.

c) Se procederá a la apertura de las propuestas aceptadas en la sesión plenaria previa, dejando a disposición de los académicos los antecedentes en la secretaría de la Academia para su consulta y estudio por un plazo de treinta días.

d) Cumplidas las formalidades anteriores, el Presidente convocará a sesión extraordinaria para proceder a la elección de los candidatos nominados. Para que la elección sea válida, se requerirá un quórum mayor que la mitad de la totalidad de los académicos titulares en ejercicio (Académico titular en ejercicio es aquel que no está haciendo uso de licencia). La elección se hará por voto secreto y será necesario obtener la mayoría absoluta de los votos emitidos.

Artículo 10°. En el caso de no alcanzarse el quórum establecido en el Artículo 9°, inc. d, el Presidente reiterará la convocatoria hasta que se logre.

Artículo 11°. Las propuestas de nombramiento de académicos honorarios serán suscritas por un mínimo de diez académicos titulares, y acompañadas por los antecedentes que justifiquen la designación.

Artículo 12°. Las propuestas de nombramiento de académicos correspondientes, tanto nacionales como extranjeros, serán suscritas por un mínimo de cinco académicos titulares, y acompañadas por la información requerida en el Art.9° inc. a).

Artículo 13°. La designación de los académicos honorarios y eméritos se realizará conforme a lo dispuesto en los incisos b), c) y d) del Artículo 9°.

Artículo 14°. La incorporación de un nuevo académico titular se realizará en sesión pública, en la que deberá exponer sobre un tema de su especialidad. Si el académico electo no se incorpora a la Academia en el término de un año después de su elección, su designación quedará sin efecto, salvo causa aceptada por mayoría absoluta del plenario reunido en sesión ordinaria.

Artículo 15°. La Academia invitará a los nuevos académicos honorarios y correspondientes designados, a incorporarse y a exponer en sesión pública, sobre sus respectivos quehaceres científicos.

Artículo 16°. Los académicos titulares que cesaran en sus funciones por aplicación de las disposiciones del Artículo 19° o por renuncia, podrán ser designados honorarios, eméritos o correspondientes a propuesta de la Mesa Directiva y/o de las correspondientes secciones, de acuerdo con lo que dispone el Art.9°.

IV. Derechos, deberes y obligaciones de sus miembros

Artículo 17°. Los académicos titulares concurrirán con su producción científica al cumplimiento de los fines de la Academia, con el deber de asistir con regularidad a las sesiones plenarias de ésta, a las de las secciones correspondientes, o de sus comisiones que se celebren para efectuar los estudios que les encomiende el Cuerpo. Tiene derecho y obligación de participar activamente en la consideración de los asuntos sometidos al Cuerpo; de integrar la Comisión Directiva; de emitir su voz y voto en las sesiones o en las comisiones a que pertenezcan; de representar a la Academia; de pronunciar conferencias; presentar comunicaciones y propiciar proyectos relacionados con los fines estatutarios.

Artículo 18°. La Academia procederá a otorgar licencia hasta por un año a los académicos titulares cuando la soliciten por causas justificadas y podrá renovarla, excepcionalmente, por un lapso igual, en casos de fuerza mayor. Si transcurrido el lapso de licencia el académico no se reincorporara, será de aplicación lo previsto en el Artículo 19°.

Artículo 19°. La Academia declarará la vacancia del cargo titular en los siguientes casos:

a) que quien lo ejerza deje de asistir a más del 50% de las sesiones plenarias durante un año, sin la licencia correspondiente.

que quien lo ejerza no pudiera asistir por causa de enfermedad o impedimento permanente,

b) reservándose entonces la Academia considerar su designación como académico emérito, correspondiente u honorario (Art. 16°).

V. De la Mesa Directiva

Artículo 20°. La Mesa Directiva de la Academia estará integrada por los siguientes miembros: Presidente, Vicepresidente, Secretario General, Secretario de Actas, Tesorero y Protesorero, quienes durarán dos años en sus funciones. Podrán ser reelectos indefinidamente, con excepción del presidente y del vicepresidente, que sólo podrán serlo por una sola vez para un segundo período consecutivo de dos años en el mismo cargo. Para poder ser reelectos nuevamente deberá transcurrir, por lo menos, un período reglamentario de dos años desde el último mandato.

La elección del Presidente se hará en la sesión ordinaria del mes de diciembre inmediato anterior a la fecha de finalización de los mandatos de la Mesa Directiva en funciones, y la elección del resto de los miembros de la nueva Mesa Directiva se hará en sesión ordinaria del plenario del mes de abril del año correspondiente a la finalización de los mandatos, en ambos casos con la presencia de más de la mitad de los académicos titulares en ejercicio, por voto secreto y mayoría absoluta, en caso de primera elección. Si se trata de reelección, se requerirá dos tercios de los votos. Junto con los miembros titulares se designarán dos miembros suplentes los que asistirán a las reuniones de mesa directiva con voz pero sin voto a menos que se produjera la vacante temporaria o definitiva a cubrir por fallecimiento, renuncia o pedido de licencia. Asimismo, y a efectos de garantizar la continuidad de las tareas encaradas por la Academia, a estos miembros se agregará también el presidente saliente, con voz pero sin voto.

Los miembros electos asumen sus funciones una vez completada la elección de la totalidad de los miembros de la nueva Mesa Directiva.

Artículo 21°.: A propuesta del presidente y con aprobación del plenario, podrán designarse asesores ad hoc para el desarrollo de una función específica, quienes cesarán automáticamente al haberse cumplido la función encomendada.

Artículo 22°. La Mesa Directiva se reunirá al menos una vez por mes en sesión ordinaria, en el período de marzo a diciembre, con quórum no inferior a cuatro miembros. Tendrá las siguientes atribuciones especiales, además de las que fije la reglamentación respectiva:

a) Proyectar el plan de actividades y el presupuesto anual de la Academia y presentarlos a la consideración del plenario en la sesión del mes de abril.

b) Autorizar inversiones, gastos administrativos y el nombramiento y remoción de empleados a propuesta de la Presidencia.

c) Proyectar reglamentaciones internas, considerar propuestas y sugerencias de los académicos relacionadas con el mejor funcionamiento de la Academia y presentarlas al plenario para su tratamiento.

Artículo 23°. Correspóndela Presidente, o en su caso al Vicepresidente o a quien lo reemplace estatutariamente:

a) Ejercer la representación de la Academia:

b) Citar a Asambleas y convocar las sesiones de la mesa Directiva y presidirlas;

c) Firmar con el Secretario las actas de las Asambleas y de la Mesa Directiva, la correspondencia y todo documento de la Academia;

d) Autorizar con el Tesorero las cuentas de gastos, firmando los recibos y demás documentos de la Tesorería, de acuerdo con lo resuelto por la Mesa Directiva. No permitirá que los fondos sociales sean invertidos en objetos ajenos a lo prescripto por este estatuto;

e) Dirigir las discusiones, suspender y levantar las sesiones de la Mesa Directiva y Asambleas cuando se altere el orden y falte el respeto debido;

f) Velar por la buena marcha y administración de la Academia, observando y haciendo observar el estatuto, reglamentos, las resoluciones de las Asambleas y de la Mesa Directiva;

g) Sancionar a cualquier empleado que no cumpla con sus obligaciones y adoptar las resoluciones en los casos imprevistos. En ambos supuestos, será ad referendum de la primera reunión de la Mesa Directiva.

Artículo 24°. El Vicepresidente reemplaza al Presidente en caso de ausencia, impedimento o vacancia del cargo, en cuyo caso completará el período correspondiente. A los efectos de la aplicación del Artículo 20°, se considerará reelección cuando el Vicepresidente haya desempeñado la Presidencia durante el último período anual reglamentario.

Artículo 25°. En ausencia del Presidente y del Vicepresidente, desempeñará el cargo de presidente el Secretario General, o en caso que éste no estuviera en ejercicio el Secretario de Actas, y así sucesivamente el Tesorero, el Protesorero, o los suplentes, en este orden.

Artículo 26°. Si por causas fortuitas o por razones de fuerza mayor no su hubiera podido designar autoridades de acuerdo a lo dispuesto en los artículos 20° y 21° o transmitir sus funciones en la fecha establecida, las autoridades anteriores seguirán actuando con todas sus facultades hasta que el cuerpo, o en su defecto la autoridad competente, hayan restablecido la normalidad.

VI. De las sesiones

Artículo 27°. La Academia realizará sesiones ordinarias mensuales, de marzo a diciembre inclusive, con asistencia de los académicos titulares; y extraordinarias cuando el Presidente lo considere necesario o cuando fueran solicitadas por no menos de cinco académicos titulares. La convocatoria a sesiones extraordinarias se hará en un plazo no mayor de diez días corridos a contar de la fecha de entrada del correspondiente pedido por escrito.

Fuera de los casos especiales determinados por este Estatuto, en los que se requiere un quórum especial, la Academia podrá sesionar con los miembros que concurran, pero sólo podrá tomar decisiones por simple mayoría, con quórum de más de la mitad de sus miembros

titulares en ejercicio, en la primera convocatoria, y con quórum de más de un tercio de los académicos en ejercicio, en segunda convocatoria.

Las citaciones se harán por escrito con no menos de diez días corridos de anticipación, especificándose en ellas los asuntos a considerar. A los académicos en uso de licencia también se les cursará invitación a las sesiones.

Artículo 28°. Quien presida la sesión tendrá voz y voto en las deliberaciones de la Academia; en caso de empate tendrá doble voto, salvo cuando se trate de elecciones de académicos.

Artículo 29°. En la sesión ordinaria del mes de abril de cada año se leerá y considerará la Memoria anual, que deberá estar acompañada por los estados contables e inventario.

VII. Del patrimonio

Artículo 30°. Los bienes y recursos de la Academia estarán constituidos por:

- 1) las sumas que se fijen en el presupuesto de la Nación para su funcionamiento;
- 2) los subsidios oficiales;
- 3) las donaciones, herencias y legados que reciba, previa aceptación de la Academia;
- 4) el producido de sus publicaciones u otras actividades ligadas al cumplimiento de sus fines;
- 5) todos los bienes muebles e inmuebles de que sea titular o adquiriera en el futuro;
- 6) las contribuciones de empresas y establecimientos privados.

VIII. Disposiciones generales

Artículo 31°. Mediante las reglamentaciones que dicte en cada caso, la Academia otorgará premios a la labor científica, que serán acordados en sesiones ordinarias y entregados en actos públicos. Los premiados serán invitados a hacer uso de la palabra en esos actos.

Artículo 32°. El régimen interno de la Academia, el de las Secciones que la formen o que creare, así como el de sus institutos, comisiones especiales, publicaciones, comunicaciones, biblioteca, etc., serán establecidos por las reglamentaciones de la Academia y podrán ser modificados por el voto de la mayoría absoluta de los miembros presentes en sesión ordinaria, cuyo quórum deberá ser mayor que la mitad de los académicos titulares en ejercicio.

Artículo 33°. Se fija como fecha de cierre anual del ejercicio económico el 31 de diciembre de cada año, debiendo considerarse la memoria correspondiente y los estados contables e inventario presentados por la Mesa Directiva, en la sesión de Abril del año siguiente.

Artículo 34°. Las reformas del Estatuto, previo conocimiento del proyecto definitivo por los académicos titulares, deberán sancionarse en sesión extraordinaria convocada al efecto con quince días corridos de anticipación como mínimo y cuyo quórum estará constituido por más de las dos terceras partes de los académicos titulares en ejercicio. Deberán ser aprobadas por el voto de la mayoría absoluta de los académicos presentes.

IX. De la disolución de la Academia

Artículo 35°. La disolución de la Academia tendrá lugar cuando así lo decida la asamblea extraordinaria convocada al efecto, con quórum de las dos terceras partes de los académicos titulares y aprobada por el voto de las dos terceras partes de los académicos titulares en ejercicio. La disolución deberá ser aprobada por la autoridad de control competente.

Artículo 36°. Producida la disolución de la Academia, los fondos correspondientes a dotación de premios y becas u otras donaciones que administre, serán devueltos a sus respectivos instituyentes. Una vez pagadas las deudas, el remanente del patrimonio se destinará a una institución de bien público sin fines de lucro, con personería jurídica, domiciliada en el país, exenta del pago de impuestos nacionales, provinciales y municipales, preferentemente con campos de incumbencia similares a los de la Academia. El órgano liquidador será la Mesa Directiva.

Artículo 37°. Los casos no contemplados en este Estatuto y/o sus Disposiciones Reglamentarias serán resueltos por el plenario académico mediante decisiones tomadas por mayoría absoluta.

2) Se somete a aprobación la autorización a las Dras. Liliana María Montani DNI 5.212.848 y/o Mariana Flavia Montani DNI 23.643.567 y/o Claudia Barea Llovet DNI 23.088.733 y/o Lidia Ester Riesco DNI 5.108.569 y/o a las personas que estas designen a tramitar la modificación del Estatuto aprobado ante la Inspección General de Justicia.

Luego de un intercambio de opiniones se somete a votación y por unanimidad de votos de los académicos presentes, el presidente anuncia que se aprueban las autorizaciones.

No habiendo más temas a tratar se cierra la sesión extraordinaria siendo las 16 hs.

El presente acta se encuentra transcrito a fojas 94, 95, 96, 97 y 98 del Libro de Actas de Asambleas N°6, que fuera rubricado con el N° 42283-06, de fecha 1° de junio de 2006 por ante la Escribana María Rosa García Matrícula 2864 habilitada para actuar en el Registro Notarial N° 1771 de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Enrique J. Baran
Académico Secretario General

Alejandro J. Arvia
Académico Presidente



ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Autoridades

Académicos Titulares

Académicos Honorarios

Académicos Eméritos

Académicos Correspondientes en el Exterior

Académicos Correspondientes Nacionales

Secciones

Comisiones

Administración

AUTORIDADES
Ejercicio 2012 – 2014

Presidente
Dr. ROBERTO L. O. CIGNOLI

Vicepresidente
Dr. ARMANDO J. PARODI

Secretario General
Dr. ENRIQUE J. BARAN

Secretario de Actas
Dra. MARIANA D. WEISSMANN

Tesorero
Dr. VÍCTOR J. YOHAI

Protesorero
Ing. LUIS A. DE VEDIA

Suplentes
Dr. JORGE V. CRISCI
Dra. MARTA ROSEN

ACADÉMICOS TITULARES

*Fecha de
Nombramiento*

1. Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2. Doctor HORACIO H. CAMACHO*)	19-05-1973
3. Doctor MARIO A. J. MARISCOTTI	25-04-1986
4. Ingeniero HORACIO C. REGGINI	28-08-1987
5. Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
6. Doctor RODOLFO R. BRENNER	24-06-1988
7. Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
8. Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
9. Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
10. Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
11. Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
12. Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
13. Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
14. Doctor ROBERTO L. O. CIGNOLI	24-04-1998
15. Ingeniero EDUARDO NUÑEZ	28-08-1998
16. Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
17. Doctor JORGE V. CRISCI	27-07-2001
18. Doctor ROBERTO P. J. PERAZZO	25-04-2003
19. Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
20. Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
21. Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
22. Doctor GUSTAVO CORACH	29-07-2005
23. Doctor ALFREDO CALVELO	01-06-2007
24. Ingeniero HUMBERTO CIANCAGLINI**)	01-06-2007
25. Doctor CARLOS WASHINGTON RAPELA	01-06-2007
26. Doctor RICARDO GUILLERMO DURAN	31-08-2007
27. Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007
28. Doctora MARTA ROSEN	25-04-2008
29. Doctor ROBERTO J. FERNÁNDEZ PRINI	27-06-2008
30. Doctor FRANCISCO DE LA CRUZ	24-10-2008
31. Doctor ROBERTO J.J. WILLIAMS	27-03-2009
32. Ingeniero LUIS DE VEDIA	29-05-2009
33. Doctora ZULMA N. BRANDONI de GASPARINI	29-06-2012

**) Pasó a Académico Emérito el 27 de octubre de 2012.*

***) Falleció el 1 de marzo de 2012.*

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor **Daniel R. Bes** (La Lucila, Buenos Aires), Doctor **James W. Cronin** (Chicago, Illinois, Estados Unidos), Doctor **Richard Ernst** (Winterthur, Suiza), Doctor **Leon M. Lederman** (Batavia, Estados Unidos), Doctor **Yuan Tseh Lee** (Taipei, Taiwan), Doctor **Pierre Louis Lions** (París, Francia), Doctor **Chintamani N.R. Rao** (Bangalore, India), Doctor **Frederick Sanger** (Cambridge, Inglaterra).

ACADÉMICOS EMÉRITOS

Doctor **Alejandro J. Arvía** (La Plata, Buenos Aires), Doctor **Horacio H. Camacho** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Doctor **Rosendo Pascual** (La Plata, Buenos Aires) *), Ingeniero **Luis F. Rocha** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires).

*) *Falleció el 23 de diciembre de 2012.*

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor **Miguel Angel Alario y Franco** (Madrid, España) Doctor **Petar Alaupovic** (Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Jorge E. Allende** (Santiago, Chile), Doctor **Daniel Amati** (Trieste, Italia), Doctor **Eduardo J. Ansaldo** (Saskatoon, Saskatchewan, Canadá), Doctor **Agustín Arévalo Medina** (La Laguna, España), Doctor **Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), Doctor **Allen J. Bard** (Austin, Texas, Estados Unidos), Doctor **Klaus-Jürgen Bathe** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **José Bernabéu Alberola** (Burjassot, Valencia, España), Ingeniero **Vitelmo V. Bertero** (Berkeley, California, Estados Unidos), Doctor **David I. Blockley** (Bristol, Inglaterra), Profesor **Vinicio Boffi** (Roma, Italia), Doctor **Kåre Bremer** (Estocolmo, Suecia), Doctor **Luis A. Caffarelli** (Princeton, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **César A. Carranza Saravia** (Lima, Perú), Doctor **Eduardo E. Castellano** (San Carlos, San Pablo, Brasil), Doctora **Catherine Cesarsky** (Paris, Francia), Doctor **Michael Clegg** (Irvine, California, Estados Unidos), Doctor **Juan Alberto Costamagna** (Santiago, Chile), Doctor **John C. Crowell** (Santa Barbara, California, Estados Unidos), Doctor **Héctor R. Croxatto** (Santiago, Chile), Doctor **Britton Chance** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Doctor **John W. Daly** (Bethesda, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), Doctora **Angela F. Danil de Namor** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Walter F. Davidson** (Ottawa, Ontario, Canadá), Ingeniero **Don U. Deere** (Gainesville, Florida, Estados Unidos), Profesor **Patrick J. Dowling** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Horacio A. Farach** (Columbia, South Carolina, Estados Unidos), Doctor **Rodolfo Gambini** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Francisco Giral** (México, México), Doctor **Eduardo D. Glandt** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Rafael A. Guarga Ferro** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Cristián E. Gutiérrez** (Philadelphia, Estados Unidos), Doctor **Bernard L. Horecker** (Fort yers,

Florida, Estados Unidos), Doctor **Derek Horton** (Washington D.C., Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Gerhard H. Jirka** (Karlsruhe, Alemania), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctora **Eugenia Kalnay** (College Park, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Marcus Karel** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **Ephraim Katzir** (Tel-Aviv, Israel), Profesor-Doctor **Dieter M. Kolb** (Ulm, Alemania), Doctor **Bernt Krebs** (Münster, Alemania), Doctor **Michio Kuriyagawa**, (Kyoto, Japón), Doctor **José Leite Lopes** (Río de Janeiro, Brasil), Profesor **Pierre Léna** (París, Francia), Doctor **Enrique P. Lessa** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Jorge Lewowicz** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Eduardo A. Lissi Gervaso** (Santiago, Chile), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Emilio Lluís Riera** (México, México), Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Doctor **James R. Mattoon** (Colorado Springs, Colorado, Estados Unidos), Ingeniero **Victor F.B. de Mello** (San Pablo, Brasil), Profesor **Marvin Minsky** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Profesor **Marcos Moshinsky** (México, México), Doctor **Achim Müller** (Bielefeld, Alemania), Doctor **Daniele Mundici** (Firenze, Italia), Doctor **Eduardo L. Ortiz** (London, Inglaterra), Doctor **Norberto J. Palleroni** (Norths Caldwell, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **Rafael Radi** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Peter H. Raven** (St. Louis, Missouri, Estados Unidos), Doctor **Lázaro Recht** (Caracas, Venezuela), Doctor-Ingeniero **Jorge Riera** (Porto Alegre, Brasil), Doctor **Sixto Ríos García** (Madrid, España), Doctor **Juan G. Roederer** (Fairbanks, Alaska, Estados Unidos), Profesor-Doctor **Herbert W. Roesky** (Göttingen, Alemania), Doctor **Edmundo Rofman** (París, Francia)*), Doctor **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor Ingeniero Agrónomo **Oswaldo E. Sala** (Providence, Estados Unidos) Doctor-Ingeniero **Juan Carlos Santamarina** (Atlanta, Estados Unidos), Doctor **Alberto Sirlin** (New York, Estados Unidos), Doctor **Edward C. Slater** (Southampton, Inglaterra), Doctor **Peter Thieberger** (Upton, New York, Estados Unidos), Doctor **Antonio F. R. de Toledo Piza** (San Pablo, Brasil), Doctor **José Luis Torrea Hernández** (Madrid, España), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), Ingeniero **Milton Vargas** (San Pablo, Brasil), Doctor **Luis Vargas Fernández** (Santiago, Chile), Doctor **Miguel Ángel Virasoro** (Roma, Italia), Doctor **Gerd E.G. Westermann** (Hamilton, Canadá), Profesor **Robin C. Whatley** (Aberystwyth, Gales), Profesor-Ingeniero **Walter Wittke** (Aachen, Alemania).

**) Falleció el 6 de abril de 2012.*

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Profesor **Enrique Balech** (Necochea), Doctor **Carlos Balseiro** (Bariloche), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), Doctor **Mario H. Burgos** (Mendoza), Doctor **Mario A. G. Castagnino** (Rosario), Doctor **Hernán Cendra** (Bahía Blanca), Ingeniero **Roberto O. Cudmani** (S.M. de Tucumán), Doctor-Ingeniero **Rodolfo F. Danesi** (S.M. de Tucumán), Doctor **Diego de Mendoza** (Rosario, Santa Fe), Ingeniero **Luis D. Decanini** (Córdoba), Doctor Pedro

Depetris, (Córdoba), Doctora **Sandra M. Díaz** (Córdoba), Doctor **Alejandro Fainstein** (Bariloche), Doctor **Ricardo N. Farías** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Alberto S.C. Fava** (La Plata)*), Ingeniero **Pedro Carlos O. Fernández** (Mendoza), Doctor **Félix E. Herrera** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero **Luis J. Lima** (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Ingeniero **César J. Luisoni** (La Plata), Doctor **Hugo J.F. Maccioni** (Córdoba), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), Doctor **Igor F. Mirabel** (Ciudad Autónoma de Bs. Aires), Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Doctor **Rubén D. Piacentini** (Rosario), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Jean Riubrugent** (La Plata), Doctor **Edmundo A. Rúveda** (Rosario), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Ingeniero **Silvano J. Trevisán** (La Plata), Doctor **Walter E. Triaca** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctora **Noemí Walsøe de Reca** (Ciudad de Buenos Aires), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

**) Falleció el 17 de julio de 2012.*

SECCIONES

SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

Presidente: Dr. Alberto Pignotti

Secretario: Dr. Victor Yohai

Vocales: Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Gustavo Corach, Dr. Francisco de la Cruz, Dr. Ricardo Durán, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto Fava, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Dr. Jorge E. Solomin, Dr. Héctor Vucetich, Dra. Mariana D. Weissmann.

SECCIÓN DE INGENIERÍA

Presidente: Dr. Roberto J.J. Williams

Secretario: Ing. Luis De Vedia

Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Dr. Alfredo Calvelo, Dr. Ing. Eduardo Dvorkin, Dr. Ing. Raúl A. Lopardo, Ing. Eduardo Nuñez, Ing. Horacio C. Regini, Dra. Marta Rosen.

SECCIÓN DE CIENCIAS QUÍMICAS, DE LA TIERRA Y BIOLÓGICAS

Presidente: Dr. Enrique J. Baran

Secretario: Dr. Rodolfo R. Brenner

Vocales: Dra. Zulma N. Brandoni de Gasparini, Dr. Horacio H. Camacho, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Jorge V. Crisci, Dr. Roberto J. Fernández Prini, Dr. Armando J. Parodi, Dr. Carlos Washington Rapela, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman.

COMISIONES

COMISIÓN DE BECAS Y PREMIOS

Miembros: Presidente: Dr. Eduardo Charreau
Doctores Alfredo Calvelo, Mariana D. Weissmann.

COMISIÓN DE BIBLIOTECA Y PUBLICACIONES

Miembros: Presidente: Dr. Enrique J. Baran
Ing. Horacio Reggini y Dr. Víctor Yohai

COMISIÓN DE INTERPRETACIÓN Y REGLAMENTO

Miembros: Presidente: Dr. Roberto Fernández-Prini
Ing. Eduardo Nuñez, Dr. Roberto Cignoli

COMISIÓN DE SUPERVISIÓN DEL INSTITUTO DE BOTÁNICA DARWINION

Miembros: Presidente: Dr. Eduardo Charreau
Doctor Armando J. Parodi

COMISIÓN ESPECIAL PARA EL MEJORAMIENTO DE LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS

Miembros: Presidente: Dra. Norma S. de Nudelman
Dr. Norberto Fava, Dr. Ing. Raúl Lopardo

COMISIÓN ESPECIAL DE ÉTICA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Miembros: Presidente: Dr. Daniel R. Bes (Académico Honorario)
Doctores Mario A.J. Mariscotti y Armando J. Parodi

COMISIÓN PROYECTOS TECNOLÓGICOS Y ENERGÍA

Miembros: Presidente: Dr. Ing. Eduardo Dvorkin
Doctores Roberto Perazzo, Mario Mariscotti, Roberto Fernández-Prini,
Roberto J.J. Williams

COMISIÓN DE RELACIONES INTER- INSTITUCIONALES

Miembros: Presidente: Dr. Roberto Cignoli
Doctores Armando Parodi, Mario Mariscotti y Marta Rosen

COMISIÓN DE PRENSA

Miembros: Presidente: Dr. Roberto Cignoli
Doctor Jorge Crisci

COMISIÓN DE PORTAL Y PAGINA WEB

Miembros: Presidente: Dr. Enrique Baran
Dra. Mariana Weissmann, Ing. Horacio Regini

COMISIÓN DE DE INFRAESTRUCTURA Y MANTENIMIENTO EDILICIO

Miembros: Presidente: Dr. Roberto Cignoli
Dr. Eduardo Charreau