

**APLICACIONES Y ANÁLISIS DE FENÓMENOS
COOPERATIVOS UTILIZANDO
MECÁNICA ESTADÍSTICA, CONTAGIO Y CADENAS
DE EVENTOS RAROS**

TESIS ENVIADA A LA COMISIÓN DE DOCTORADO DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA

Néstor Ruben Barraza

Noviembre 1998

Agradecimientos

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. Ing. Félix Cernuschi, con quien comencé a realizar trabajos de investigación y descubrí el verdadero significado de la actividad científica. Además conocí la importancia que poseen la educación y el desarrollo tecnológico. También deseo agradecer al Dr. Ing. Bruno Cernuschi-Frías la posibilidad de continuar mi formación en la misma medida en la que esta se iniciara. Agradezco a la comunidad científica en general haber aprendido a valorar el esfuerzo que representa mantener la actividad científica en el País. Finalmente, quiero dedicar este trabajo a la memoria de mis Padres.

Prefacio

En esta tesis se realizan estudios de fenómenos cooperativos desde tres enfoques distintos, mediante modelos de Mecánica Estadística, modelos de Contagio y modelo de Cadenas de Eventos Raros. En el primer caso, se desarrolla una ecuación de estado del Argón sólido con vacancias aplicando distintos potenciales intermoleculares. Se obtienen las curvas de sublimación y fusión a partir de la creación de vacancias en el estado sólido. Se demuestra la concordancia de la teoría con los experimentos, aun a las muy altas presiones alcanzadas en la actualidad. Se demuestra que la teoría es consistente con la no existencia de punto crítico en la transición sólido líquido y se deduce la ecuación de Simon. En modelos de contagio, se analiza el modelo de Polya y el modelo de Cernuschi & Saleme, se obtienen las propiedades asintóticas de este último. En el modelo de Cadenas de Eventos Raros, se aplica el modelo original a un estudio de colas y en confiabilidad. Se extiende el modelo original y se aplica este desarrollo en Confiabilidad en Software.

Palabras clave: Ecuación de estado, vacancias, potenciales intermoleculares, sublimación, fusión, ecuación de Simon, modelo de Polya, modelo de Cernuschi & Saleme, Cadena de Eventos Raros, procesos de Cola, confiabilidad, confiabilidad en software.

Preface

In this work, studies on cooperative phenomena under three different aproches are made. Models from Statistical Mechanics, Contagion and Chains of Rare Events are used. In the first case, an equation of state of solid Argon with vacancies using different intermolecular potentials is developed. Sublimation and fusion curves based on the vacancies production phenomenon are obtained. Several theoretical thermodynamical parameters are compared with the experimental ones showing good agreement, even at the high pressures and temperatures reached at present. The consistency of the theory with the non existence of the critical point in melting is also demonstrated. Besides that, a theoretical deduction of the empirical Simon equation is presented. In contagion models, the Polya and the Cernuschi & Saleme urn models are developed and the asymptotic properties of the last one are obtained. The Chains of Rare Events is applied to a queuing process and a reliability study. The original model is extended. The last result is applied in software reliability and it is compared with several other models.

Keywords: Equation of state, vacancies, intermolecular forces, sublimation, fusion, Simon equation, Polya urn model, Cernuschi & Saleme model, chains of rare events, queuing processes, reliability, software reliability.

Índice general

Agradecimientos	IV
Prefacio	v
Preface	VI
1. Introducción	1
2. Fenómenos Cooperativos en Mecánica Estadística	9
2.1. Teorías Acerca de la Fusión y Mediciones Experimentales	10
2.2. Producción de Agujeros en Sólidos. Ecuación de Estado del Argón Sólido	11
2.2.1. Análisis de las vibraciones en sólidos tomando en cuenta efectos anarmónicos. Modelo de Guggenheim & Mc Glashan	13
2.2.2. Inclusión de la Concentración de Vacancias en el modelo de Guggenheim & Mc GLashan	18
2.2.3. Funciones de Potencial Analizadas	23
2.2.4. Análisis a Bajas Presiones	26
2.2.5. Análisis a Altas Presiones	28
2.3. Obtención de las curvas de Sublimación y Fusión a partir del fenómeno de producción de agujeros en sólidos	30
2.3.1. Obtención de la curva de Sublimación	34
2.3.2. Deducción de la curva de equilibrio Presión-Temperatura de Simon	41

2.3.3.	Demostración de la consistencia de la teoría con la no existencia de punto crítico en la fusión	46
3.	Modelos de Contagio	54
3.1.	Distribuciones Compuestas y Distribuciones Mezcladas	54
3.1.1.	Distribuciones Compuestas	55
3.1.2.	Distribuciones Mezcladas	59
3.2.	Modelos de Urnas para Contagio	59
3.2.1.	Modelo de Urna para Contagio de Polya	59
3.2.2.	El modelo de urnas para contagio de Cernuschi & Saleme	67
4.	Modelo de Cadenas de Eventos Raros	79
4.1.	Descripción del Modelo de Cadenas de Eventos Raros	79
4.2.	Aplicaciones del modelo de Cernuschi & Castagnetto a un estudio de Confiabilidad y Procesos de Cola	83
4.3.	Distribución Conjunta de Ocurrencias y Eventos	88
4.4.	El modelo de Cadenas de Eventos Raros como una Distribución de Poisson Compuesta	90
4.5.	Inclusión de Ocurrencias de Multiplicidad Cero	92
4.6.	Aplicación de la distribución conjunta en el análisis de datos agrupados. Estudio de confiabilidad en software	95
4.7.	Obtención de la Distribución Asintótica del Modelo de Contagio de Polya como una Cadena de Eventos Raros	123
4.8.	Obtención de la Distribución Asintótica del Modelo de Contagio de Cernuschi & Saleme como una Cadena de Eventos Raros	124
5.	Conclusiones	126
6.	Desarrollos Ulteriores	130
	Bibliografía	132

Índice de cuadros

2.1. Comparación de valores teóricos y experimentales del volumen del sólido. También se indica la constante de Grüneisen	26
2.2. Comparación de valores teóricos y experimentales de la constante de Grüneisen y la distancia entre primeros vecinos. También se muestra el valor teórico de la concentración de vacancias	27
2.3. Valores teóricos de la constante de Grüneisen y del volumen molar a diferentes temperaturas y presiones. También se indican los valores experimentales del volumen molar en cm^3 . La presión se indica en kbars	28
2.4. Valores teóricos y experimentales de la distancia entre primeros vecinos en altas presiones a $T = 298 \text{ K}$. También se muestra la concentración de vacancias. Se utilizó la función exp-6 con $\alpha = 12,8$	29
2.5. Valores teóricos de la constante de Grüneisen y del volumen molar a $T = 298$ utilizando el potencial exp-6 con $\alpha = 12,8$	30
2.6. Valores teóricos y experimentales del volumen molar a lo largo de la curva de fusión. También se muestra la concentración de vacancias y la constante de Grüneisen. Se utilizó el potencial exp-6 con $\alpha = 12,8$.	31
2.7. Valores teóricos de la energía y el volumen de formación de una vacancia. Los valores de ϵ fueron tomados de [92]	36
2.8. Comparación de valores teóricos y experimentales de la curva de sublimación para el Argón	40
2.9. Valores experimentales y teóricos del calor latente de fusión	44

2.10. Valores teóricos y experimentales del producto cP_0 . Los valores de c y P_0 fueron tomados de [5]. Como se explicó en el texto, $z'' = 8$. Los valores de ϵ y τ fueron tomados de [92]	45
2.11. Valores calculados y experimentales de la presión de fusión en función de la temperatura	51
4.1. Datos de Confiabilidad. Con C & C se indica el modelo de Cernuschi & Castagnetto	85
4.2. Proceso de Cola. Depósito de herramientas de la Sala de máquinas. Con C & C se indica el modelo de Cernuschi & Castagnetto	86
4.3. Proceso de cola. Depósito de la línea de montaje. El modelo de Cernuschi & Castagnetto se indica como C & C	86
4.4. Valores estimados de los parámetros del modelo de Cernuschi & Castagnetto para los casos analizados	88
4.5. Datos del sistema DS1 de [152]. y_i =Número de arribos de un grupo de fallas, t_i = días transcurridos, x_i = fallas en el período, n_i = Número total de fallas hasta el instante de tiempo t_i	101

Índice de figuras

4.1. Datos acumulados de fallas. Datos Data 8 de [107]	107
4.2. Fallas remanentes reales y predichas para el juego de datos Data 8. En el modelo de Goel-Okumoto se aplicó el método de Cuadrados Mínimos hasta el día 50, en los restantes días se aplicó el método de Máxima verosimilitud	108
4.3. Datos acumulados de fallas. Datos DS1 de [152]	109
4.4. Fallas remanentes reales y predichas para el juego de datos DS1. En el modelo de Goel-Okumoto se aplicó el método de Cuadrados Mínimos hasta el día 100, en los restantes días se aplicó el método de Máxima verosimilitud.	110
4.5. Datos acumulados de fallas. Datos J5 de [107]	111
4.6. Datos de predicción de fallas del sistema J5. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta la semana 31	112
4.7. Datos acumulados de fallas. Datos Data 7 de [107]	113
4.8. Datos de predicción de fallas del sistema Data 7. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta la semana 59	114
4.9. Datos acumulados de fallas. Datos SS1 de [107]	115
4.10. Datos de predicción de fallas del sistema SS1. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta el día 27	116
4.11. Datos acumulados de fallas. Datos de [52]	117

4.12. Datos de predicción de fallas del sistema de [52]. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta el día 88	118
4.13. Datos acumulados de fallas. Datos de [116]	119
4.14. Datos de predicción de fallas del sistema de [116]	120
4.15. Valores estimados para distintos estimadores del parámetro de la Poisson Truncada en Cero. Datos Data 8	122

Capítulo 1

Introducción

En esta tesis se realizan estudios en Mecánica Estadística, modelos de contagio y modelo de Cadenas de Eventos Raros.

En Mecánica Estadística se estudian fenómenos de tipo cooperativo, es decir fenómenos en los cuales intervienen sistemas, entre cuyos elementos existe una energía de interacción que no puede ser despreciada respecto de la energía individual de cada elemento, [38], [141]. Las herramientas matemáticas más importantes para su estudio, provienen de la Mecánica Estadística. Si bien las teorías de los gases y los sólidos han progresado notoriamente, las teorías de líquidos y los cambios de fase están en constante progreso. Una teoría de líquidos que ajusta razonablemente bien el valor del punto crítico en la transición líquido-gas, fue originalmente propuesta en [27]. Esta teoría, conocida como teoría de agujeros en líquidos, fue luego continuada en [28], y [29]. También fue comentada en [7], [83], [125], [133], [84], [51], [114]. Luego, considerando que los agujeros se forman en el estado sólido y su concentración es función de la temperatura y la presión, se formuló una teoría para sólidos de manera de obtener una ecuación de estado que incluya la concentración de vacancias, [33], [34], [37]. Posteriormente, F. Cernuschi desarrolló una teoría para la fusión basada en la creación de vacancias en sólidos, [35].

En cuanto al estudio de los principios y aplicaciones de la Mecánica Estadística, se continúa con el desarrollo de la teoría de fusión basada en la producción de vacancias. También, se obtienen las propiedades del cambio de fase sólido-gas. Estos modelos se

basan en la teoría de adsorción de gases por superficies desarrollada en [25] y en la teoría de agujeros en líquidos, propuesta originalmente por F. Cernuschi y H. Eyring, [27].

La producción de agujeros en el estado sólido ha sido objeto de estudio tanto teórico como experimental, [69], [79], [102], [108], [140]. Sin embargo, en las distintas teorías formuladas para obtener la ecuación de estado del Argón sólido, no aparece como variable la concentración de vacancias.

En un trabajo previo, [33], F. Cernuschi y D. Banchik propusieron la inclusión de la concentración de vacancias en el modelo propuesto por Guggenheim y Mc Glashan, [72]. Este modelo considera la aproximación de Einstein para las vibraciones del cristal y un término de anarmonicidad que introduce una perturbación de primer orden. Mas tarde, F. Cernuschi, J. C. Grangel y E. Horjales continuaron el trabajo anterior y utilizaron el potencial de Morse, [34]. En el desarrollo de esta tesis, se hace un estudio de este modelo y se comparan los resultados obtenidos con datos experimentales a bajas y muy altas presiones alcanzadas en la actualidad. Asimismo se emplean distintos potenciales con el objeto de compararlos y se incluyen algunos que han sido propuestos recientemente en la bibliografía. Se demuestra que el modelo da buenos resultados a las muy altas presiones alcanzadas actualmente y con varios potenciales.

Utilizando el concepto de producción de agujeros en el estado sólido, se obtienen las curvas de sublimación y fusión, así como también otros parámetros termodinámicos de estos cambios de fase. Además, con el modelo propuesto más una hipótesis adicional sugerida por F. Cernuschi se demuestra que este modelo es consistente con la no existencia de punto crítico en la transición sólido-líquido.

En 1937, F. Simon realizó un ajuste de curvas con datos experimentales de fusión y encontró una relación $P = P(T)$, que es función de tres constantes características de cada sustancia, [143]. Esta función ajusta muy bien para los gases nobles y algunos metales. A partir de ese momento, se realizaron intentos para deducir teóricamente esta ecuación a partir de principios básicos, muchas de estas deducciones tienen en cuenta la ecuación de Lindemann, [54], [135], [55], [5], [95], [96], [138], [142], [139], [159]. En este trabajo, la ecuación empírica de Simon es deducida teóricamente a partir del concepto de creación de vacancias en sólidos, junto con la hipótesis adicional

mencionada anteriormente. Esta deducción no hace uso de la ecuación de Lindemann. Además, se obtiene una relación entre las constantes de la ecuación de Simon y los parámetros del potencial de Lennard-Jones, la cual se verifica para los valores experimentales de estos parámetros.

De esta manera, los modelos teóricos formulados para la producción de vacancias en sólidos, se comparan ampliamente con los resultados experimentales obtenidos para el Argón sólido y para los cambios de fase sólido-líquido y sólido-gas en los gases nobles. Dado el buen acuerdo entre los valores teóricos y experimentales, se concluye que los modelos formulados resultan muy satisfactorios.

El interés de los modelos de contagio originalmente fue el estudio de la propagación de enfermedades contagiosas. Esto dio lugar a la formulación de modelos matemáticos adecuados. Estos modelos se denominaron modelos de contagio. Dado que la probabilidad de que se contagien dos especímenes de la población estudiada implica una relación entre ellos, estos procesos constituyen un caso especial de fenómenos cooperativos. En fenómenos de contagio, importantes resultados se han obtenido a partir de la elaboración de modelos probabilísticos adecuados, tales como los modelos de urnas, la composición de distintas distribuciones de probabilidad denominadas distribuciones compuestas, etc., [56], [60], [74]. Recientemente, los modelos de contagio han sido aplicados en comunicaciones y procesamiento de imágenes, [2], [3], [9]. De esta manera, así como los métodos de la Física han sido aplicados para resolver otros casos de fenómenos cooperativos, los modelos utilizados para resolver casos de contagio, podrían ser aplicados en Física. En particular, esto podría dar buenos frutos en el análisis de cambios de fase, el cual ha sido siempre un tema de difícil tratamiento.

El modelo de urnas para contagio más difundido, es el modelo de Polya, [60], [73], [88], [109]. Distintos casos límites del modelo de Polya han sido considerados, [73], [88]. Uno de estos casos límites conduce a la distribución binomial negativa. Importantes discusiones se originaron cuando Greenwood y Yule demostraron que esta distribución puede obtenerse también como una Poisson mezclada, esto es, una distribución de Poisson cuyo parámetro es una variable aleatoria con una densidad gamma. También se demostró que la binomial negativa puede obtenerse como una distribución de Poisson Compuesta. De esta manera, una misma distribución puede

obtenerse a partir de un proceso de contagio o no. Esto será analizado posteriormente.

También, el proceso estocástico de Polya ha sido extensamente tratado en la bibliografía. Este se obtiene considerando que las extracciones en la urna se realizan a intervalos dados de tiempo, cuando estos intervalos tienden a cero, se obtiene el proceso de Polya. Este proceso es un proceso de nacimientos puro no estacionario, [60].

El modelo de urna de Polya posee dos características principales, una extracción altera las probabilidades de todas las extracciones futuras, y además, esta alteración es realizada de la misma manera, cualquiera sea el color de la bola extraída.

Félix Cernuschi y Ernesto Saleme propusieron un modelo alternativo de urna para contagio, el cual no presenta las dos características mencionadas, [32]. Este modelo puede ser aplicado a fenómenos en los cuales la característica de un elemento dado, depende del estado del sistema en un instante de tiempo inmediato anterior, en lugar de depender de la historia previa. Por ejemplo, el estado del tiempo en un día determinado no depende del estado del tiempo de todos los días anteriores del año, o en un incendio forestal, la probabilidad de que un árbol se incendie depende en mucho más medida del estado de los árboles cercanos. Este último caso es muy estudiado en fenómenos del tipo de percolación [150], consideramos que el modelo de Cernuschi & Saleme puede ser de utilidad en los fenómenos de percolación.

También, otro modelo de urnas para contagio con características distintas a los mencionados fue propuesto por F. Cernuschi y L. Castagnetto, [30].

En el desarrollo de esta Tesis, se realiza un análisis de los modelos de contagio, se estudia el modelo de urna para contagio de Polya y se hace un desarrollo análogo para el modelo de Cernuschi & Saleme. Este desarrollo permite comparar mejor ambos modelos de contagio. De esta manera, se obtiene la distribución asintótica del modelo y se demuestra que es una Poisson compuesta con una variable aleatoria que sigue una ley geométrica. Además, se obtiene el proceso estocástico de Cernuschi y Saleme y se demuestra que es un proceso de Poisson Compuesto, a diferencia del proceso de Polya.

La distribución binomial negativa, que es la que se obtiene como distribución asintótica del modelo de Polya, fue analizada en el contexto del modelo de Cadenas

de Eventos Raros en [30]. De la misma manera, se analiza la distribución asintótica del modelo de Cernuschi y Saleme como una Cadena de Eventos Raros.

La distribución binomial negativa fue obtenida por Lüders considerando eventos de Poisson independientes, cuyos parámetros se relacionan siguiendo una cierta ley, [106]. Este desarrollo en procesos de Poisson independientes donde se considera que los eventos se producen con distinta multiplicidad, fue generalizado por Cernuschi y Castagnetto y denominaron a este desarrollo *Cadena de Eventos Raros*, [31]. En el trabajo mencionado, se considera una ley distinta de la propuesta por Lüders para relacionar los parámetros de las distribuciones de Poisson, con el objeto de estudiar otro tipo de fenómenos, y se aplica el método de “steepest descent” para obtener los términos del desarrollo en serie de la función generadora de probabilidad. Dado que este modelo tiene en cuenta que los eventos se producen con distinta multiplicidad, resulta muy útil para modelar fenómenos cooperativos y procesos de contagio.

Analizando las características del modelo de Cadenas de Eventos Raros, se encontró que el mismo resulta aplicable en casos donde hay un salto entre la probabilidad del evento cero y la probabilidad de eventos de orden mayor. Este tipo de fenómenos se presenta en producción de fallas y procesos de cola. Esta característica hace que el modelo de Cernuschi & Castagnetto resulte válido para estudios de confiabilidad y teoría de colas. De esta manera, el modelo es aplicado a datos reales de producción de fallas y procesos de cola. Los resultados que se obtienen son muy satisfactorios, comparados con otros modelos propuestos en la bibliografía.

En este trabajo, se propone una generalización del modelo de Cadenas de Eventos Raros introduciendo una nueva variable. Con la introducción de esta nueva variable se demuestra que el modelo propuesto en [30], puede ser analizado como una distribución de Poisson Compuesta por una distribución de Poisson Truncada en Cero. Alternativamente, este modelo también puede ser analizado como una distribución de Poisson, compuesta a su vez por otra distribución de Poisson, [30], [56]. Se demuestra que en general, cualquier distribución de Poisson Compuesta con una variable aleatoria discreta x , puede expresarse como una distribución de Poisson de parámetro distinto a la anterior compuesta por una variable aleatoria truncada en cero, y viceversa.

La introducción de la nueva variable en el modelo de Cernuschi & Castagnetto,

permite contabilizar la cantidad de grupos de eventos, donde cada grupo es un único evento, independiente de la multiplicidad. Este tipo de agrupamiento, acontece en el estudio de fallas en software. El estudio de confiabilidad en software ha sido muy estudiado desde hace tres décadas, y se han propuesto muchos modelos, los cuales se ajustan a distinto tipo de datos. En el caso de producción de fallas en software, las fallas vienen dadas agrupadas en intervalos de tiempo. De acuerdo a lo explicado anteriormente, el modelo de Cernuschi & Castagnetto puede verse como una Poisson Compuesta con una Poisson Truncada en Cero. Aplicando este modelo a la producción de fallas en software, los grupos de fallas siguen una ley de Poisson y el número de fallas en cada grupo sigue una ley Poisson Truncada en Cero. Si bien se han estudiado varios estimadores para el parámetro de la probabilidad de Poisson Truncada en Cero, se propone estimar por la moda de la distribución, y se demuestra que es el que da mejores resultados. Esta aplicación da resultados muy satisfactorios, como resulta de la comparación con otros modelos utilizados, sobre varios sistemas.

Los modelos matemáticos mencionados, tienen en común el concepto de interacción, ya sea como energía o como una correlación entre variables aleatorias determinada por una probabilidad condicional. Este punto en común, queda evidenciado por las aplicaciones de los modelos de la Mecánica Estadística en procesamiento de Señales e Imágenes, o las recientes aplicaciones del modelo de contagio de Polya en Reconocimiento de Imágenes y en comunicaciones.

En Física, bajo el concepto de fenómenos cooperativos se estudia una gran variedad de fenómenos, tales como el sistema de partículas que compone una determinada sustancia en cualquiera de sus tres estados de agregación, aleaciones, ferromagnetismo, etc.

En Ingeniería, la interacción entre los elementos del sistema puede darse en muchos casos, por ejemplo en el procesamiento de señales e imágenes por la relación entre pixels de la imagen o los puntos de una señal en el tiempo; en estudios de confiabilidad, considerando que la falla de un componente de un equipo puede inducir la falla de otro componente; en redes neuronales, considerando la interacción entre los nodos de una red neuronal, etc.

Los métodos que han sido empleados para analizar fenómenos de interacción han

sido variados, en la Física, se emplean las leyes de la Mecánica Estadística y se formulan las aproximaciones adecuadas según el caso en estudio. Por otro lado, como una línea de investigación separada de la Física, se obtuvieron importantes resultados matemáticos con el estudio de procesos autoregresivos y campos aleatorios Markovianos, [18], [19], [112]. Sin embargo, un importante teorema permitió demostrar la equivalencia de campos aleatorios Markovianos y aquellos fenómenos gobernados por la distribución de Gibbs, [70], [148]. De esta manera, el concepto de energía de interacción entre los elementos del sistema resulta equivalente a una probabilidad condicional entre las características de los elementos. Esto permite englobar un gran número de casos en el concepto de fenómenos cooperativos, e incluso aplicar los métodos de la Mecánica Estadística en otros campos, tales como procesamiento de señales e imágenes y redes neuronales. Una de las primeras aplicaciones de los modelos de la Mecánica Estadística en la restauración de imágenes fue desarrollada por Stuart y Donald Geman, [66]. también, la distribución de Gibbs fue utilizada con distintas funciones de potencial en el procesamiento de imágenes de tomografías computadas, [80]. La conocida propiedad en Física de encontrar el mínimo de la energía libre de Helmholtz para determinar estados de equilibrio, fue utilizada en el diseño de filtros LMS, [122]. También, los métodos aplicados en cambios de fase han sido utilizados en agrupamiento o "clustering", [129]. En la actualidad, son muchos los trabajos en los que se utiliza la Mecánica Estadística en estos campos.

Otra aplicación de la equivalencia entre procesos de Markov y procesos de Gibbs, ha sido utilizada para el análisis del modelo de Ising de un ferromagneto utilizando Cadenas de Markov, [11].

En general, podría decirse que el concepto de fenómenos cooperativos implica sistemas en los cuales los elementos que los componen poseen características que los relacionan. Esto involucra un gran número de casos además de los estudiados en Física, tales como las características de una población dada, la propagación de enfermedades contagiosas, el estudio de parcelas de campos, procesos de cola, producción y propagación de fallas, procesamiento de imágenes, etc.

Los estudios en Mecánica Estadística realizados en esta tesis, podrían aplicarse también en procesamiento de Imágenes. Por ejemplo, la ecuación de estado del Argón

sólido y el estudio de los potenciales de interacción podrían utilizarse para modelar la interacción entre pixels de una imagen, y obtener así una distribución a priori de los datos. Así como también la teoría de cambios de fase que se desarrolla podría aplicarse en reconocimiento de texturas y agrupamiento de datos o “clustering”.

Las aplicaciones de los modelos de la Mecánica Estadística en áreas fuera de la Física deben realizarse con cuidado, ya que en Física las leyes de la Mecánica Estadística se ajustan a los principios de la termodinámica, mientras que principios análogos a los de la termodinámica no han sido formulados todavía en las otras áreas de aplicación, tales como en procesamiento de señales e imágenes. Por ejemplo, el criterio de encontrar el mínimo de la energía libre de Helmholtz se obtiene a partir de los principios de la termodinámica. Como se ha mencionado, este criterio ha sido aplicado en el diseño de filtros LMS, [122]. En la medida en que no existan en procesamiento de señales principios fundamentales de los cuales se obtenga este criterio, como acontece en Física, este resultado, si bien importante, requiere de una mejor justificación. Algo así como lo desarrollado por Jaynes con el método de máxima entropía, [87]. Este mismo análisis cabe para la aplicación de los conceptos de cambios de fase en “clustering”, [129]. Otro ejemplo, como es bien sabido en Mecánica Estadística, se demuestra que el factor que multiplica el potencial en la distribución de Gibbs es la inversa de la temperatura. Este factor resulta ser un parámetro indeterminado en procesamiento de señales e imágenes, y está normalmente asociado al ruido. Un paso importante en el análisis de este parámetro fue realizado por T. J. Hebert y R. Leahly relacionándolo a la varianza de los datos, [80].

Por todo lo expuesto, los estudios realizados en esta tesis, permiten avanzar en el sentido de unificar varios fenómenos y modelos matemáticos en un tratamiento general. Esto permitiría generalizar el concepto de fenómeno cooperativo.

Capítulo 2

Fenómenos Cooperativos en Mecánica Estadística

Los fenómenos cooperativos en Mecánica Estadística han sido utilizados para estudiar el comportamiento de los líquidos, aleaciones, ferromagnetismo, adsorción de gases por superficies, cambios de fase, puntos críticos, etc. A pesar de que se han obtenido grandes progresos y se han estudiado durante muchos años, todavía quedan por explicar muchos fenómenos para dar cuenta de ellos cuantitativamente, de manera que los valores teóricos concuerden con los experimentales. F. Cernuschi y sus colaboradores realizaron importantes contribuciones a la teoría de líquidos y cambios de fase a partir del concepto de creación de vacancias en sólidos, [27], [28], [29], [35], [36], [39], [40], una interesante revisión de varias teorías ha sido realizada en [38]. También, sobre la base de creación de vacancias, se obtuvieron las propiedades del Argón sólido, [33], [34], [37]. Seguidamente, se continúa el desarrollo del modelo sobre la creación de vacancias en el Argón sólido, se prueba el comportamiento con varios potenciales, se obtienen las propiedades de los cambios de fase sólido-líquido y sólido-vapor sobre la base de este fenómeno, se deduce teóricamente la ecuación de Simon y se demuestra la consistencia de la teoría con la no existencia de punto crítico en la fusión.

2.1. Teorías Acerca de la Fusión y Mediciones Experimentales

El estudio de los cambios de fase de primer orden, y en particular de la fusión, ha sido una importante rama de investigación en Física. Una de las primeras mediciones sobre la variación del punto de fusión con la presión, fue realizada en 1826 por Perkins con ácido acético, [121], [5], alcanzando 1100 atmósferas. Más tarde, en 1834 Clapeyron derivó la ecuación que relaciona la pendiente de la curva de cambio de fase con la temperatura y el cambio de entropía, [43], pero es en 1850 que Clausius establece las bases teóricas para la deducción de la conocida ecuación de Clausius-Clapeyron, [44]. También, los hermanos J. Thomson y W. Thomson, realizaron diversas investigaciones teóricas y experimentales en 1849, [157], [158].

Por otro lado, la existencia de un punto crítico en el cambio de fase sólido-líquido fue un importante interrogante planteado décadas atrás, [23], [55], [65], [159]. Recientemente, esto fue analizado en [41]. En recientes mediciones de la fusión del Argón sólido se han alcanzado presiones del orden de 60.000 atmósferas, lo que permite concluir definitivamente la no existencia de punto crítico. Hay que tener en cuenta que a muy altas presiones el sólido sufre cambios estructurales, a presiones mayores de 400.000 atmósferas se detecta un alto grado de excitación electrónica, [130]. Consideramos que toda teoría sobre el cambio de fase sólido-líquido debe explicar la no existencia de punto crítico. La teoría de fusión que se desarrolla a continuación, es consistente con la no existencia de punto crítico. Los cambios de fase sólido-líquido y sólido-vapor son explicados a partir de la creación de vacancias en el estado sólido. Seguidamente, se realiza un análisis de este fenómeno y se obtienen las propiedades termodinámicas del Argón sólido.

2.2. Producción de Agujeros en Sólidos. Ecuación de Estado del Argón Sólido

En el estudio de sólidos, los defectos puntuales y la anarmonicidad juegan un rol muy importante. Dentro de los defectos puntuales, la creación de vacancias ha sido un fenómeno muy estudiado tanto teórica como experimentalmente. También, la búsqueda de una ecuación de estado que permita obtener las propiedades termodinámicas del sólido, ha sido de considerable interés. Todo esto trae aparejado la búsqueda de una adecuada función para el potencial intermolecular. El estudio de una función potencial que represente la interacción entre partículas en el estado sólido, condujo a Guggenheim y McGlashan a introducir una nueva función potencial en un modelo basado en la aproximación de Einstein de las vibraciones en un cristal. Este modelo también tiene en cuenta la anarmonicidad introduciendo un término de perturbación de primer orden en el oscilador armónico.

En el modelo utilizado por Guggenheim & McGlashan, se expresan la energía total del Argón sólido considerado como una red, y la energía potencial a la que está sometido cada átomo hasta un término de potencia cuarta en función de su desplazamiento. Estos términos de energía resultan funciones del

potencial entre pares de átomos y sus derivadas. De esta manera, considerando todos los modos de vibración del átomo, se obtiene la función partición, y consecuentemente, todas las funciones termodinámicas. La anarmonicidad se considera al tener en cuenta el término de potencia cuarta en la expresión de la energía potencial del átomo.

Otros modelos han sido propuestos para tener en cuenta la anarmonicidad en las oscilaciones del átomo, [20], [61], [164].

En [33] se propuso introducir la concentración de vacancias en el modelo de Guggenheim & Mc Glashan para obtener la curva del calor específico a presión constante del Argón sólido. Los cálculos fueron realizados a presión nula. En [34], se extendió el modelo propuesto en [33] a presiones mayores y se consideró el potencial de Morse. El volumen de la sustancia resulta una función de la distancia entre primeros vecinos y de la concentración de vacancias. De esta manera, a partir de la

función de energía libre de Helmholtz, se puede obtener la ecuación de estado. Como resultado, de la ecuación de estado e igualando a cero la derivada de la función de Helmholtz con respecto a la concentración de vacancias a volumen constante, se puede obtener la concentración de vacancias y la distancia entre primeros vecinos, y consecuentemente el volumen para distintas temperaturas y presiones. También, la constante de Grüneisen puede ser fácilmente obtenida.

Este modelo fue originalmente aplicado a bajas temperaturas y presiones. En esta sección, se aplica este modelo a las muy altas temperaturas y presiones hasta el orden de 800 katm que se han alcanzado actualmente. Además, se utilizan distintas funciones de potencial propuestas recientemente en la bibliografía.

Las propiedades del Argón sólido a muy altas presiones y temperaturas ha sido estudiado teórica y experimentalmente en recientes trabajos, [130], [131], [166]. Por otro lado, el fenómeno de concentración de vacancias en sólidos de gases raros en bajas temperaturas ha sido estudiado en la bibliografía, [69], [79], [102], [108], [140]. Se considera que la creación de vacancias produce un incremento en el calor específico a presión constante, [103], [63]. Sin embargo este efecto ha sido cuestionado en la bibliografía, (ver por ejemplo [140]).

La búsqueda de una adecuada función de potencial intermolecular para obtener las variables termodinámicas de manera que concuerden con la experiencia, ha sido extensamente tratado en la bibliografía. Recientemente, una gran variedad de funciones de potencial han sido propuestas en la bibliografía.

En el modelo propuesto originalmente en [33] y continuado en [34], la concentración de vacancias es introducida de una manera simple, lo cual permite el cálculo para distintas funciones de potencial intermolecular y distintas temperaturas y presiones.

En la sección que sigue, se analiza el modelo de Guggenheim & Mc Glashan.

2.2.1. Análisis de las vibraciones en sólidos tomando en cuenta efectos anarmónicos. Modelo de Guggenheim & Mc Glashan

Siguiendo el modelo de Guggenheim & Mc Glashan, se calcula la variación en la energía potencial de un átomo cuando se desplaza una distancia ρ de su posición de equilibrio.

Sea R la distancia entre dos átomos vecinos mas cercanos en sus respectivas posiciones de equilibrio, y $\Phi(R)$ el potencial entre ellos.

Cuando un átomo arbitrario se desplaza una pequeña distancia ρ de su posición de equilibrio, entonces, la nueva distancia a un dado átomo vecino mas cercano será $r = R + \rho$. Luego, la energía potencial a la nueva distancia r puede ser calculada con el siguiente desarrollo en serie:

$$\Phi(r) = \Phi(R) + \Phi^{(1)}(R)(r - R) + \Phi^{(2)}(R)(r - R)^2 + \dots \quad (2.1)$$

donde $\Phi^{(i)}$ denota la i -ésima derivada de $\Phi(R)$. Siguiendo el método de Guggenheim & Mc Glashan, se promedia la ecuación (2.1) sobre el ángulo δ entre ρ y R dado por:

$$R^2 - 2R\rho \cos \delta + \rho^2 = r^2 \quad (2.2)$$

Entonces, la función potencial promediada resulta la siguiente función de ρ (ver [72], apéndice):

$$\begin{aligned} \phi(\rho) = \langle \Phi(r) \rangle = \Phi(R) + \frac{1}{3} \left(\frac{\Phi^{(1)}(R)}{R} + \frac{\Phi^{(2)}(R)}{2!} \right) \rho^2 + \\ \frac{1}{5} \left(\frac{\Phi^{(3)}(R)}{3! R} + \frac{\Phi^{(4)}(R)}{4!} \right) \rho^4 + O(\rho^6) \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde $O(\rho^6)$ denota términos de orden ρ^6 y potencias mayores de ρ .

El desarrollo en serie (2.3) ha sido también considerado en [84].

La ecuación (2.3) da la energía entre un átomo situado en su posición de equilibrio y otro átomo desplazado una distancia ρ de su posición de equilibrio. Para tener en cuenta todos los vecinos más cercanos, la ecuación (2.3) debe ser multiplicada por z ,

el número de vecinos más cercanos.

Por lo tanto, tomando en cuenta sólo los vecinos mas cercanos, el incremento en la energía potencial cuando un átomo se desplaza una distancia ρ de su posición de equilibrio es:

$$u(\rho) = z (\phi(\rho) - \Phi(R)) = z \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Phi^{(1)}(R)}{R} + \frac{\Phi^{(2)}(R)}{2!} \right) \rho^2 + \frac{1}{5} \left(\frac{\Phi^{(3)}(R)}{3! R} + \frac{\Phi^{(4)}(R)}{4!} \right) \rho^4 + O(\rho^6) \right] \quad (2.4)$$

Cuando un átomo está en su estado de mas baja energía, la energía potencial entre éste y sus vecinos más cercanos está dada por:

$$u_0(\rho) = z \Phi(R) \quad (2.5)$$

Seguidamente, de acuerdo con el formalismo de Guggenheim y Mc Glashan, se tiene en cuenta el potencial de largo alcance, es decir, la interacción entre átomos que no son vecinos mas cercanos. Se considera que la interacción de largo alcance sigue una ley r^{-6} , tal como fue desarrollado por London, (ver [84]). También han sido consideradas en la bibliografía otras formas de tener en cuenta la interacción de muchos cuerpos.

La energía potencial entre un átomo en su posición de equilibrio y los otros mas allá de los primeros cercanos, se expresa como sigue:

$$\mathcal{V} = -\lambda \sum_i \frac{1}{r_i^{-6}} \quad (2.6)$$

donde la suma se realiza sobre todos los átomos de la red más allá de los primeros vecinos, de manera que $r_i > R$.

Tal como fue realizado antes, cuando el átomo en cuestión se desplaza una distancia ρ de su posición de equilibrio la nueva distancia de separación resulta:

$$r_i'' = r_i - \rho$$

Entonces, la ecuación (2.6) resulta:

$$\mathcal{V} = -\lambda \sum_i \frac{1}{r_i^{\prime\prime-6}} \quad (2.7)$$

Promediando cada término en la suma anterior sobre el ángulo δ_i entre r_i y $r_i^{\prime\prime}$, la ecuación (2.7) resulta (ver [72], apéndice):

$$w(\rho) = -\lambda \sum_i \left(\frac{1}{r_i^6} + 5 \frac{\rho^2}{r_i^8} + 14 \frac{\rho^4}{r_i^8} + O(\rho^6) \right) \quad (2.8)$$

Suma de términos de la forma r^{-s} sobre el total del número de átomos en un cristal, fueron calculadas en [100], para varias estructuras cristalinas. De esta manera, la función potencial (2.8), sumando sobre partículas más allá que primeras vecinas, queda expresada como, [72], [100]:

$$w(\rho) = -\lambda \times \left(\frac{1}{R^6} (C_6 - z) + 5 \frac{1}{R^8} (C_8 - z) \rho^2 + 14 \frac{1}{R^{10}} (C_{10} - z) \rho^4 + O(\rho^6) \right) \quad (2.9)$$

Los valores de las constantes C_6 , C_8 y C_{10} , para cristales cúbicos simple, centrado en el cuerpo y centrado en la cara, fueron calculadas en [100].

De (2.9), se sigue que el incremento en la energía potencial tomando en cuenta sólo átomos más lejanos que vecinos más cercanos resulta:

$$v(\rho) = -\lambda \left(5 \frac{1}{R^8} (C_8 - z) \rho^2 + 14 \frac{1}{R^{10}} (C_{10} - z) \rho^4 + O(\rho^6) \right) \quad (2.10)$$

La contribución a la energía potencial por átomos más lejanos que vecinos más cercanos, cuando cada átomo está en su posición de equilibrio, está dada por el primer término de (2.9):

$$W(R) = -\lambda \frac{1}{R^6} (C_6 - z) \quad (2.11)$$

Luego, el incremento en la energía potencial cuando un átomo se desplaza una distancia ρ de su posición de equilibrio, se obtiene sumando (2.4) para la interacción

con los vecinos más cercanos y (2.10) para la interacción con los otros átomos:

$$\begin{aligned} \psi(\rho) = z & \left[\left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Phi^{(1)}(R)}{R} + \frac{\Phi^{(2)}(R)}{2!} \right) - 5 \frac{\lambda}{R^8} \frac{C_8 - z}{z} \right] \rho^2 \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\Phi^{(3)}(R)}{3! R} + \frac{\Phi^{(4)}(R)}{4!} \right) - 14 \frac{\lambda}{R^{10}} \frac{C_{10} - z}{z} \right] \rho^4 + O(\rho^6) \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

La energía potencial del cristal cuando cada átomo está en su posición de equilibrio, se obtiene sumando (2.5) y (2.11) para N átomos. Debido a que cada par es considerado dos veces, ésta expresión debe ser dividida por dos, resultando:

$$U(R) = N \frac{z}{2} \left(\Phi(R) - \frac{\lambda}{R^6} \frac{C_6 - z}{z} \right) \quad (2.13)$$

Los términos de (2.12) con potencias de ρ^2 y ρ^4 representan un oscilador armónico perturbado de primer orden. El término con la potencia de ρ^4 es el término anarmónico. La aproximación del oscilador cuartico ha sido utilizada recientemente en [104]. En este último no se considera el término de largo alcance y el potencial en lugar de ser sólo de pares, se consideran también interacciones de tres cuerpos.

Para simplificar la notación en el desarrollo que sigue, el potencial (2.12) se denotará como:

$$W = \frac{1}{2} a \rho^2 + b \rho^4 \quad (2.14)$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger, la expresión (2.14) se expresará en coordenadas cartesianas η , ζ , ξ , tomando en cuenta promedios en todas direcciones:

$$\begin{aligned} \langle \xi^4 \rangle &= \langle \eta^4 \rangle = \langle \zeta^4 \rangle = \frac{\rho^4}{5} \\ \langle \xi^2 \eta^2 \rangle &= \langle \eta^2 \zeta^2 \rangle = \langle \zeta^2 \xi^2 \rangle = \frac{\rho^4}{15} \end{aligned} \quad (2.15)$$

La ecuación (2.14) puede ser expresada como:

$$W = \frac{1}{2} a (\xi^2 + \zeta^2 + \eta^2) + b \frac{5}{3} (\xi^4 + \zeta^4 + \eta^4) \quad (2.16)$$

Los niveles cuantizados de energía para el potencial (2.16) dividido por kT resultan, [119]:

$$(n + \frac{1}{2})x + (n^2 + n + \frac{1}{2})y \quad (2.17)$$

donde:

$$\begin{aligned} x &= \frac{h\nu_0}{kT} \\ y &= \frac{3h^2b}{32\pi^4m^2\nu_0^2kT} \end{aligned} \quad (2.18)$$

y la frecuencia de Einstein ν_0 está dada por:

$$\nu_0^2 = \frac{a}{4\pi^2m} \quad (2.19)$$

Ahora, de (2.12), reemplazando los correspondientes valores de a y b en (2.16), la variable y en (2.18) y la frecuencia ν_0 resultan:

$$\begin{aligned} 2\pi^2m\nu_0^2 &= z \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Phi^{(1)}(R)}{R} + \frac{\Phi^{(2)}(R)}{2!} \right) - 5 \frac{\lambda}{R^8} \frac{C_8 - z}{z} \right] \\ y &= -\frac{3h^2z}{32\pi^4m^2\nu_0^2kT} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\Phi^{(3)}(R)}{3!R} + \frac{\Phi^{(4)}(R)}{4!} \right) - 14 \frac{\lambda}{R^{10}} \frac{C_{10} - z}{z} \right] \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dado que la frecuencia ν_0 dada en (2.20) es la misma para todos los átomos, este modelo corresponde a la aproximación de Einstein.

Se debe notar que siendo ν_0^2 proporcional al número de vecinos más cercanos z , la variable y depende de z sólo para el término de largo alcance con las potencias $\frac{1}{R^{10}}$ y $\frac{1}{R^8}$.

Considerando al cristal como una red, el volumen de la sustancia es una función de la distancia entre primeros vecinos, de acuerdo con la siguiente relación:

$$V = N \frac{R^3}{\sqrt{2}} \quad (2.21)$$

La constante de Grüneisen juega un rol muy importante en la teoría del estado sólido. Tomando en cuenta que ν_0 es sólo función de V mediante R , la constante de Grüneisen puede ser directamente obtenida de la ecuación (2.20) como:

$$\Gamma_0 = \frac{d(\log \nu_0)}{d(\log V)} \quad (2.22)$$

A partir de los niveles de energía cuantizados (2.17), la función partición del sólido puede ser obtenida como:

$$Z(R, T) = e^{-\frac{U(R)}{kT}} \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n + \frac{1}{2})x - (n^2 + n + \frac{1}{2})y} \right]^{3N} \quad (2.23)$$

En [63], se obtiene la función partición como una integral clásica con un potencial de la forma (2.14), considerando que esta es una buena aproximación para calcular el calor específico. En este trabajo, utilizamos la expresión cuántica, que es la mas utilizada en la bibliografía.

La ecuación de estado y otros parámetros termodinámicos pueden ser obtenidos de la función partición (2.23).

2.2.2. Inclusión de la Concentración de Vacancias en el modelo de Guggenheim & Mc Glashan

En esta sección se desarrolla la teoría propuesta en [34] y [33] para incluir la concentración de vacancias en el modelo de Guggenheim y Mc Glashan.

De manera de tener en cuenta la concentración de vacancias en el modelo, se considera que el cristal está formado por N partículas y N_0 sitios vacantes. Por lo tanto, hay $N + N_0$ sitios en el cristal. Denotando por θ la concentración de vacancias $\theta = \frac{N_0}{N}$, luego, la probabilidad de encontrar un sitio ocupado en la red está dada por:

$$p_o = \frac{N}{N + N_0} = \frac{1}{1 + \theta} \quad (2.24)$$

Luego, como primera aproximación, se puede considerar que

la probabilidad de que un sitio ocupado dado tenga un sitio vecino ocupado es p_0 . Por lo tanto, cuando el número de vecinos más cercanos es considerado en (2.4) y (2.5), debe ser multiplicado por p_0 .

Como resultado, con un razonamiento análogo a como se obtuvo la ecuación (2.4), el incremento en la energía potencial considerando sólo vecinos más cercanos en un sólido con vacancias, está dada por:

$$u(\rho, \theta) = \frac{z}{1 + \theta} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Phi^{(1)}(R)}{R} + \frac{\Phi^{(2)}(R)}{2!} \right) \rho^2 + \frac{1}{5} \left(\frac{\Phi^{(3)}(R)}{3! R} + \frac{\Phi^{(4)}(R)}{4!} \right) \rho^4 + O(\rho^6) \right] \quad (2.25)$$

Cuando un átomo está en equilibrio en un sólido con vacancias, la energía potencial entre éste y sus vecinos más cercanos está dada por:

$$u_0(\theta) = \frac{z}{1 + \theta} \Phi(R) \quad (2.26)$$

Como paso siguiente, se debe tener en cuenta la existencia de vacancias en el cristal en la función potencial (2.8) correspondiente a átomos más lejanos que primeros vecinos. Así, la suma en (2.8) debe ser efectuada sólo para los sitios ocupados de la red. Para contemplar lo anterior, se puede multiplicar cada término en la suma (2.8) por la probabilidad de que el sitio i esté ocupado $\frac{1}{1 + \theta_i}$. Entonces, la suma (2.8) resulta:

$$w''(\rho) = -\lambda \sum_i \frac{1}{1 + \theta_i} \left(\frac{1}{r_i^6} + 5 \frac{\rho^2}{r_i^8} + 14 \frac{\rho^4}{r_i^8} + O(\rho^6) \right) \quad (2.27)$$

Ahora, tomando en cuenta que la probabilidad de encontrar un sitio ocupado no depende de la posición del sitio, $\theta_i = \theta$. Entonces, la Ecuación (2.27) resulta:

$$w(\rho, \theta) = -\lambda \frac{1}{1 + \theta} \sum_i \left(\frac{1}{r_i^6} + 5 \frac{\rho^2}{r_i^8} + 14 \frac{\rho^4}{r_i^8} + O(\rho^6) \right) \quad (2.28)$$

Consecuentemente, de (2.28), para un sólido con vacancias, las funciones de potencial de largo alcance (2.10) y (2.11) resultan:

$$v(\rho, \theta) = -\frac{\lambda}{1+\theta} \left(5 \frac{1}{R^8} (C_8 - z) \rho^2 + 14 \frac{1}{R^{10}} (C_{10} - z) \rho^4 + O(\rho^6) \right) \quad (2.29)$$

$$W(R, \theta) = -\frac{\lambda}{1+\theta} \frac{1}{R^6} (C_6 - z) \quad (2.30)$$

Así como fue obtenida la ecuación (2.12), el incremento en la energía potencial cuando un átomo se desplaza una distancia ρ de su posición de equilibrio en un sólido con vacancias, se obtiene sumando (2.25) y (2.29) resultando:

$$\begin{aligned} \psi(\rho, \theta) = & \frac{z}{1+\theta} \left[\left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Phi^{(1)}(R)}{R} + \frac{\Phi^{(2)}(R)}{2!} \right) - 5 \frac{\lambda}{R^8} \frac{C_8 - z}{z} \right] \rho^2 \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\Phi^{(3)}(R)}{3! R} + \frac{\Phi^{(4)}(R)}{4!} \right) - 14 \frac{\lambda}{R^{10}} \frac{C_{10} - z}{z} \right] \rho^4 + O(\rho^6) \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

La energía potencial del sólido con vacancias cuando cada átomo está en su estado de más baja energía, se obtiene sumando (2.26) y (2.30), y multiplicando por $\frac{N}{2}$, análogamente a como fue hecho para obtener a ecuación (2.13):

$$U(R, \theta) = N \frac{z}{2} \frac{1}{1+\theta} \left(\Phi(R) - \frac{\lambda}{R^6} \frac{C_6 - z}{z} \right) \quad (2.32)$$

Tal como se hizo en la sección anterior, es necesario encontrar la frecuencia de vibración de Einstein y las variables x e y , correspondientes a los niveles de energía cuantizados (2.17), para el sólido con vacancias. Con el potencial (2.31), las definiciones (2.20) cambian a:

$$\begin{aligned} 2\pi^2 m \nu^2 = & \frac{z}{1+\theta} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Phi^{(1)}(R)}{R} + \frac{\Phi^{(2)}(R)}{2!} \right) - 5 \frac{\lambda}{R^8} \frac{C_8 - z}{z} \right] \\ y = & -\frac{3h^2 z}{32\pi^4 m^2 \nu^2 kT} \frac{1}{1+\theta} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\Phi^{(3)}(R)}{3! R} + \frac{\Phi^{(4)}(R)}{4!} \right) - 14 \frac{\lambda}{R^{10}} \frac{C_{10} - z}{z} \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

Recordando la definición (2.20) de la frecuencia ν_0 , la frecuencia ν de (2.33) puede

ser expresada como:

$$\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{1}{1 + \theta}} \quad (2.34)$$

De (2.34), la expresión de la constante de Grüneisen es la misma como la calculada en (2.22), ya que:

$$\Gamma = \left. \frac{\partial(\log \nu)}{\partial(\log V)} \right|_{\theta} = \frac{d(\log \nu_0)}{d(\log V)} = \Gamma_0 \quad (2.35)$$

sin embargo, el valor de Γ de (2.35) es diferente del calculado en (2.22), debido a que el valor del parámetro r no es el mismo como en el caso del sólido sin vacancias en el equilibrio.

Se debe notar que el parámetro y en la ecuación (2.33) es el de la ecuación (2.20). Por lo tanto, el parámetro y no depende de la concentración de vacancias θ . Por lo tanto, la concentración de vacancias no tiene efecto en el término de anarmonicidad, de acuerdo con el modelo desarrollado.

Para el sólido con vacancias, la función partición (2.23) está dada por:

$$Z(\theta, R, T) = e^{-\frac{U(R, \theta)}{kT}} g(N, \theta) \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n + \frac{1}{2})x - (n^2 + n + \frac{1}{2})y} \right]^{3N} \quad (2.36)$$

donde $g(N, \theta)$ representa el número de maneras de distribuir N partículas en $N + N_0$ sitios y está dada por:

$$g(N, N_0) = \frac{(N + N_0)!}{N! N_0!} \quad (2.37)$$

Seguidamente, se realizan algunas aproximaciones de manera de expresar la función partición (2.36) usando funciones simples.

Ahora se calcula la suma

$$h(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n + \frac{1}{2})x - (n^2 + n + \frac{1}{2})y} \quad (2.38)$$

Para los valores de x e y que se obtienen en equilibrio con este modelo, el factor $e^{-(n + \frac{1}{2})x}$ tiende rápidamente a cero. Considerando que y toma valores pequeños, como se verá luego, se realiza el desarrollo en serie de la exponencial hasta el primer término. Esto resulta:

$$h(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n + \frac{1}{2})x} (1 - (n^2 + n + \frac{1}{2})y) \quad (2.39)$$

Entonces, la suma (2.39) resulta:

$$h(x, y) = \frac{1}{2 \sinh(\frac{x}{2})} (1 - \frac{1}{2} y \coth^2(\frac{x}{2})) \quad (2.40)$$

Para simplificar cálculos posteriores, y tomando en cuenta que y toma valores pequeños, la ecuación (2.40) puede ser aproximada por:

$$h(x, y) = \frac{1}{2 \sinh(\frac{x}{2})} e^{-\frac{1}{2} y \coth^2(\frac{x}{2})} \quad (2.41)$$

Por lo tanto, la función partición (2.36) resulta:

$$Z(\theta, R, T) = e^{-\frac{U(R, \theta)}{kT}} g(N, \theta) \left[\frac{1}{2 \sinh(\frac{x}{2})} \right]^{3N} e^{-\frac{3}{2} N y \coth^2(\frac{x}{2})} \quad (2.42)$$

Las variables termodinámicas pueden ser obtenidas de la función partición (2.42). La Energía Libre de Helmholtz resulta:

$$F(\theta, R, T) = \frac{U(R, \theta)}{kT} - \ln g(N, \theta) + 3N \ln(2 \sinh(\frac{x}{2})) + \frac{3}{2} N y \coth^2(\frac{x}{2}) \quad (2.43)$$

Reemplazando $U(R, \theta)$ de (2.32) y usando la aproximación de Stirling para $\ln g(N, \theta)$, (2.43) resulta:

$$\begin{aligned}
F(\theta, R, T) = N \frac{z}{2} \frac{1}{1+\theta} \left(\Phi(R) - \frac{\lambda}{R^6} \frac{C_6 - z}{z} \right) - N (1+\theta) \ln(1+\theta) \\
+ N \theta \ln \theta + 3 N \ln(2 \sinh(\frac{x}{2})) + \frac{3}{2} N y \coth^2(\frac{x}{2})
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Recordando la ecuación (2.21), es posible expresar R como una función de θ y V . Entonces, la Energía Libre de Helmholtz (2.44) resulta una función de θ y V como sigue:

$$F^*(\theta, V, T) = F(\theta, R(\theta, V), T) \tag{2.45}$$

La concentración de vacancias θ y el volumen V se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones determinado por la ecuación de estado e igualando a cero la derivada de la Energía Libre de Helmholtz con respecto a θ a volumen constante. Esta última es la condición de equilibrio termodinámico, un criterio similar ha sido aplicado en [118].

Por lo tanto, la solución del siguiente sistema de ecuaciones es el que determina los valores de θ y V en el equilibrio, para cada valor de la temperatura y la presión.

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial F^*(\theta, V, T)}{\partial \theta} \right|_{V, T} &= 0 \\
-\left. \frac{\partial F^*(\theta, V, T)}{\partial V} \right|_{\theta, T} &= P
\end{aligned} \tag{2.46}$$

2.2.3. Funciones de Potencial Analizadas

Los intentos por encontrar una adecuada función potencial para describir el comportamiento de las sustancias, ha llevado a la formulación de una gran cantidad de potenciales intermoleculares. Algunos se han propuesto recientemente. El modelo estudiado en la sección anterior resulta útil para comparar distintos potenciales propuestos en la bibliografía. Los potenciales considerados son los siguientes:

Lennard-Jones

$$\Phi(R) = \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right) \quad (2.47)$$

donde $\frac{\epsilon}{k} = 120,34K$ y $\sigma = 3,406 \cdot 10^{-8} \text{cm}$.

Morse:

$$\Phi(R) = \epsilon \left[e^{-2\frac{c}{\sigma}(R-r_m)} - 2e^{-\frac{c}{\sigma}(R-r_m)} \right] \quad (2.48)$$

donde $\frac{\epsilon}{k} = 138K$, $\sigma = 3,324 \cdot 10^{-8}$ y $c = 4,9$.

exp-6

El potencial exp-6. Esta función potencial ha sido recientemente utilizada en varios modelos teóricos para el Hidrógeno a altas densidades y el Argón sólido a altas presiones y temperaturas, [130], [131].

$$\Phi(R) = \frac{\epsilon}{\left(1 - \frac{6}{\alpha}\right)} \left(\frac{6}{\alpha} e^{\alpha\left(1 - \frac{R}{r_0}\right)} - \left(\frac{r_0}{R}\right)^6 \right) \quad (2.49)$$

donde $\frac{\epsilon}{k} = 123,2K$, $r_0 = 3,866 \cdot 10^{-8}$. El parámetro α en (2.49) ha sido usado como un parámetro de ajuste, se han considerado valores de 13, 13,2, 14,5, [53], [130], [166]. En el modelo analizado en este trabajo, dado que se considera la concentración de vacancias, se utiliza un valor de α ligeramente menor. Este menor valor de α está justificado debido a que cuanto menor es α , más repulsivo es el potencial. Por lo tanto, considerando que la concentración de vacancias incrementa el volumen de la sustancia, un potencial menos repulsivo es necesario para disminuir la distancia entre primeros vecinos y compensar el efecto antes mencionado.

Si bien el potencial de tres parámetros exp-6 está pensado de manera de tener en cuenta el efecto de interacción de muchos cuerpos, en este análisis, se mantendrá el término de largo alcance (2.6) introducido por Guggenheim & Mc Glashan.

Potencial de Aziz y Chen

El siguiente potencial ha sido propuesto por Aziz y Chen, [4], como una forma modificada del potencial de Ahlrichs *et al*, [1].

$$\Phi(R) = \epsilon \left(a e^{-\alpha \frac{R}{r_m}} - \left(C_6 \left(\frac{r_m}{R} \right)^6 + C_8 \left(\frac{r_m}{R} \right)^8 + C_{10} \left(\frac{r_m}{R} \right)^{10} \right) f\left(\frac{R}{r_m}\right) \right) \quad (2.50)$$

donde $a = 0,7783$, $\alpha = 13,7225$, $C_6 = 1,213$, $C_8 = 0,51$, $C_{10} = 0,28$, $r_m = 3,7612 \cdot 10^{-8} \text{cm}$, y $f(r)$ está dada por, [4]:

$$f(r) = \begin{cases} e^{-\left(\frac{d}{r} - 1\right)^2} & \text{para } r < d \\ 1 & \text{para } r \geq d \end{cases} \quad (2.51)$$

donde $d = 1,28 r_m$. Tomando en cuenta que el desarrollo (2.1) puede sólo ser hecho para funciones de potencial derivables, se utiliza el potencial de Aziz y Chen con $f(r) = e^{-\left(\frac{d}{r} - 1\right)^2}$ para todo r , y se obtienen resultados sólo para el caso de altas presiones.

Potencial de Bobetic y Barker

Bobetic y Barker, [20], [21], han analizado una función potencial usualmente conocida como el potencial $[n(r)] - 6$, dado por las siguientes ecuaciones:

$$\Phi(R) = \epsilon \left(\frac{6}{n(R) - 6} \left(\frac{r_m}{R} \right)^{-n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - 6} \left(\frac{r_m}{R} \right)^6 \right) \quad (2.52)$$

donde $\frac{\epsilon}{k} = 141,55 K$, $r_m = 3,756 \cdot 10^{-8} \text{cm}$, y $n(R) = m + \Gamma(R - 1)$, con $m = 13$ y $\Gamma = 7,5$, [21].

Independientemente de la función potencial analizada, el valor de λ en el término de largo alcance que se utilizará es el determinado por Guggenheim y Mc Glashan, $\frac{\lambda}{k} = 150 K$.

2.2.4. Análisis a Bajas Presiones

El análisis de bajas presiones involucra presiones hasta de 2000 atm. Datos experimentales del volumen, entropía y entalpía, fueron reportados en [72] para el Argón en este rango de presiones. En la Tabla 2.1, se muestran valores de θ , R , V , y Γ obtenidos resolviendo el sistema (2.46) para las funciones de potencial consideradas. También se muestra el volumen obtenido experimentalmente.

		exp-6 $\alpha = 12,8$		L-J $\sigma = 3,406$		Morse		Barker-Bobetic		[72]
P [Kbar]	T[K]	Γ	V [cm ³]	Γ	V [cm ³]	Γ	V [cm ³]	Γ	V [cm ³]	V [cm ³]
0	60.6	2.86	24.79	3.31	24.23	2.51	23.25	3.14	22.77	23.61
0	83.78	2.98	25.51	3.41	24.8	2.61	23.92	3.27	23.38	24.42
0.1936	65	2.86	24.76	3.31	24.21	2.51	23.24	3.15	22.79	23.5
0.3871	65	2.83	24.6	3.29	24.07	2.49	23.11	3.13	22.7	23.26
0.9678	65	2.69	23.55	3.16	23.14	2.38	22.22	3	21.99	22.67
1.936	65	2.58	22.6	3.05	22.29	2.29	21.39	2.9	21.32	21.86

Cuadro 2.1: Comparación de valores teóricos y experimentales del volumen del sólido. También se indica la constante de Grüneisen

Como puede observarse en la tabla 2.1, el potencial de Morse tiene el mejor ajuste con los datos experimentales para bajas presiones. El potencial de Bobetic y Barker tiene un buen ajuste para presiones altas y bajas como se verá seguidamente.

El peor ajuste en bajas presiones, corresponde al potencial exp-6. Este potencial resulta especialmente adecuado para altas presiones, como ha sido puntualizado en [130].

En la tabla 2.4, se muestra la concentración de vacancias, la distancia entre primeros vecinos, y la constante de Grüneisen obtenidos del modelo considerado utilizando el potencial de Morse. También se muestran valores experimentales de la distancia entre primeros vecinos y la constante de Grüneisen a los efectos de comparación.

Mediciones de la concentración de vacancias para temperaturas en el orden del punto triple a presión nula para el Argón, fueron reportadas en [108], [140].

La medición experimental de la concentración de vacancias es bastante difícil. Por lo tanto, la comparación con los modelos teóricos debe realizarse en las cercanías del

punto triple, esto es, cuando la concentración es relativamente alta. Existen dos métodos principales para medir la concentración de vacancias en sólidos, uno es mediante la diferencia entre la densidad de la sustancia considerada homogénea midiendo su peso y volumen, y la densidad midiendo la constante de la red por difracción de rayos x. Otro método consiste en medir la dilatación térmica del sólido y la variación de la constante de la red con la temperatura por difracción de rayos x.

Tanto las mediciones experimentales como los modelos teóricos desarrollados presentan grandes discrepancias entre los autores. Valores del orden de $< 2 \cdot 10^{-4}$ fueron obtenidos en [140], valores $< 10^{-5}$ fueron obtenidos en [108], todos a la temperatura del punto triple. Mientras que con algunos modelos teóricos se obtuvieron valores del orden de 10^{-3} , [147]. Los modelos teóricos presentan discrepancias según el potencial que han utilizado, así como también según la forma de introducir la anarmonicidad y la interacción de largo alcance. Esto demuestra que todavía se necesita un mejor ajuste, tanto de las mediciones experimentales como de los modelos teóricos.

No han sido reportadas mediciones de la concentración de vacancias para altas temperaturas y presiones.

T[K]	Valores Teóricos			Experimental [92]	
	r[Å]	Γ	θ	r[Å]	Γ
20	3.745	2.40	0	3.760	2.63
40	3.765	2.44	$1,75 \cdot 10^{-11}$	3.781	2.69
60	3.793	2.51	$1,13 \cdot 10^{-7}$	3.814	2.69
80	3.825	2.59	$9,35 \cdot 10^{-6}$	3.856	2.60

Cuadro 2.2: Comparación de valores teóricos y experimentales de la constante de Grüneisen y la distancia entre primeros vecinos. También se muestra el valor teórico de la concentración de vacancias

Como se observa en la tabla 2.4, los valores de la distancia entre primeros vecinos son ligeramente menores. La constante de Grüneisen concuerda razonablemente bien con los valores experimentales. Sin embargo, la ligera disminución que esta experimenta a temperaturas cercanas al punto triple, no aparece con este modelo y las funciones de potencial consideradas. Una ligera disminución de Γ en la cercanía del punto triple, ha sido predicha por otro modelo que incluye la anarmonicidad, (ver [61]).

2.2.5. Análisis a Altas Presiones

Recientemente, se han obtenido valores experimentales de la distancia entre primeros vecinos y del volumen para muy altas temperaturas y presiones, [130].

Los valores teóricos que se obtienen con el modelo analizado utilizando las funciones de potencial mencionadas, se muestran en la tabla 2.3. También se muestran los valores experimentales para su comparación.

		exp-6 $\alpha = 12,8$		L-J $\sigma = 3,406$		Morse		Aziz-Chen		Barker-Bobetic		[131]
P	T[K]	Γ	V	Γ	V	Γ	V	Γ	V	Γ	V	V
16	298	2,23	19,03	2,789	19,26	1,98	17,99	2,44	21,82	2,57	18,75	18,95
85	298	1,83	13,56	2,54	14,39	1,6	12,56	1,89	13,39	2,15	13,91	13,89
148	298	1,73	12	2,5	13,04	1,5	10,99	1,89	13,37	2,05	12,5	12,45
253	298	1,63	10,6	2,48	11,83	1,4	9,59	1,79	11,84	1,92	11,86	10,68
401	298	1,55	9,49	2,444	10,88	1,33	8,48	1,7	10,63	1,89	10,18	9,67
474	298	1,52	9,1	2,437	10,55	1,3	8,09	1,67	10,21	1,87	9,82	9,29
527	298	1,5	8,86	2,432	10,35	1,29	7,85	1,65	9,96	1,86	9,59	9,01
577	298	1,5	8,65	2,429	10,18	1,27	7,65	1,64	9,74	1,84	9,4	8,82
646	298	1,47	8,41	2,425	9,96	1,26	7,4	1,62	9,47	1,83	9,17	8,54
788	298	1,44	7,98	2,418	9,6	1,23	6,99	1,58	9,02	1,805	8,77	8,13
806	298	1,43	7,93	2,417	9,56	1,22	6,94	1,58	8,97	1,802	8,73	7,96

Cuadro 2.3: Valores teóricos de la constante de Grüneisen y del volumen molar a diferentes temperaturas y presiones. También se indican los valores experimentales del volumen molar en cm^3 . La presión se indica en kbars

El potencial intermolecular más difundido para el análisis en altas presiones es el potencial exp-6. El buen ajuste de este potencial con los datos experimentales puede verse en la tabla 2.3. El potencial de Bobetic y Barker ajusta bien en todo el rango de presiones, para lo cual fue pensado, tal como puede verse en la Tablas 2.1 y 2.3. También el potencial de Aziz y Chen tiene un buen ajuste para altas presiones. El potencial de Morse da bajos valores para altas presiones y el potencial de Lennard-Jones da valores mas altos que los experimentales en todo el rango de presiones.

Como ha sido mencionado en [130], el grado de excitación electrónica es elevado para presiones en el orden de 400 *kbar*. Sin embargo, del análisis previo, resulta que el sólido puede ser modelado con interacciones intermoleculares simples.

En la tabla 2.4, se muestran la concentración de vacancias y la distancia entre vecinos más cercanos obtenidos usando el potencial exp-6. También se muestran los

datos experimentales obtenidos en [130] para su comparación. Si bien la concentración de vacancias no ha sido medida para altas presiones, se muestran los datos teóricos obtenidos con este modelo para ver su orden de magnitud y su variación con la temperatura.

Valores Teóricos			Experimental [130]
P[kbars]	r[Å]	θ	r[Å]
16	3.549	$1,07 \cdot 10^{-6}$	3.544
85	3.17	$1,636 \cdot 10^{-18}$	3.195
148	3.044	0	3.081
253	2.92	0	2.927
401	2.814	0	2.832
474	2.775	0	2.794
527	2.75	0	2.765
577	2.729	0	2.746
646	2.703	0	2.717
788	2.657	0	2.672
806	2.651	0	2.654

Cuadro 2.4: Valores teóricos y experimentales de la distancia entre primeros vecinos en altas presiones a $T = 298$ K. También se muestra la concentración de vacancias. Se utilizó la función exp-6 con $\alpha = 12,8$

La constante de Grüneisen no ha sido medida para altas presiones, pero ha sido calculada mediante simulaciones computacionales utilizando el potencial exp-6 en [130]. En la tabla 2.5 se muestran los datos obtenidos con este modelo y aquellos calculados en [130], en ambos casos se utilizó el potencial exp-6.

Resulta de interés calcular la concentración de vacancias a lo largo de la curva de fusión hasta muy altas presiones. Consecuentemente, en la tabla 2.6, se muestran los resultados obtenidos utilizando el potencial exp-6 en los puntos de fusión medidos en [166], Tabla II. También se calcula el volumen del sólido para compararlos con aquellos obtenidos en [166]. Se debe notar que aún para muy altas presiones, la concentración de vacancias no excede del orden de 10^{-7} . También, se observa de los cálculos que la constante de Grüneisen disminuye a lo largo de la curva de fusión.

Seguidamente, utilizando el concepto de producción de vacancias en el estado sólido, se explica a continuación como pueden obtenerse las curvas de sublimación y

P[kbars]	Valores Teóricos		Referencia [130]	
	V[cm ³ /mol]	Γ	V[cm ³ /mol]	Γ
16	19.03	2.23	19	2.07
21	18.06	2.15	18	2.04
28	17.06	2.08	17	2.01
38	16.05	2	16	1.97
53	14.99	1.93	15	1.92
75	13.93	1.86	14	1.87
107	12.9	1.79	13	1.81
155	11.88	1.72	12	1.76
229	10.86	1.65	11	1.7
347	9.83	1.58	10	1.63
540	8.8	1.5	9	1.56
868	7.78	1.42	8	1.49
1453	6.75	1.33	7	1.41
2560	5.74	1.24	6	1.323
4841	4.72	1.13	5	1.22
6892	2.62	0.77	4.5	1.16

Cuadro 2.5: Valores teóricos de la constante de Grüneisen y del volumen molar a $T = 298$ utilizando el potencial exp-6 con $\alpha = 12,8$

fusión, así como otros parámetros termodinámicos de estos cambios de fase.

2.3. Obtención de las curvas de Sublimación y Fusión a partir del fenómeno de producción de agujeros en sólidos

El fenómeno de fusión ha sido extensamente tratado, teórica y experimentalmente, [118], [161], [127], [143], [54], [135], [55], [5], [95], [96], [138], [142], [139], [101], [146], [147], [151], [159], [166]. Los modelos que existen actualmente pueden clasificarse en las dos siguientes categorías: por un lado, el análisis formal, desarrollado originalmente por Kirkwood, [90], [91]. En este tipo de modelos, se parte inicialmente de expresiones matemáticas rigurosas. Sin embargo, para poder resolver las ecuaciones, deben ser hechas algunas aproximaciones, ya sea en la forma de simplificaciones matemáticas o

		Valores Teóricos			Referencia [165]
T[K]	P[kbar]	θ	Γ	V[cm ³ /mol]	V[cm ³ /mol]
100	0,81	2,208 10 ⁻⁵	2,84	24,25	24,63
200	6,75	5,03 10 ⁻⁶	2,45	21,38	21,25
300	14,31	2,92 10 ⁻⁶	2,27	19,45	19,41
400	23,36	2 10 ⁻⁶	2,15	18,05	18,07
600	44,56	1,35 10 ⁻⁶	2,01	16,15	16,22
800	70,03	9,98 10 ⁻⁷	1,92	14,8	14,92
1000	98,65	8,3 10 ⁻⁷	1,85	13,8	13,95
1500	183	6,19 10 ⁻⁷	1,73	12,06	12,24
2000	283,1	5,27 10 ⁻⁷	1,65	10,9	11,11
2500	401,5	4,31 10 ⁻⁷	1,59	10	10,23
3000	531,6	3,92 10 ⁻⁷	1,54	9,32	9,56

Cuadro 2.6: Valores teóricos y experimentales del volumen molar a lo largo de la curva de fusión. También se muestra la concentración de vacancias y la constante de Grüneisen. Se utilizó el potencial exp-6 con $\alpha = 12,8$

potenciales intermoleculares aproximados.

Otros modelos consisten en obtener una imagen gráfica del proceso de fusión, y luego expresar esta imagen con ecuaciones matemáticas simplificadas. De esta manera, a partir de expresiones fundamentales aproximadas, como la función partición, se pueden obtener directamente las propiedades termodinámicas. Si los parámetros termodinámicos obtenidos concuerdan razonablemente con los valores experimentales, entonces, es posible concluir que el modelo propuesto es una adecuada descripción del proceso de fusión.

El modelo que se desarrolla a continuación entra en la segunda categoría. La imagen gráfica en la que se basa este modelo es la creación de vacancias en el estado sólido, como se verá a continuación, con este concepto, es posible obtener las curvas de equilibrio de sublimación y fusión. La obtención de los procesos de sublimación y fusión a partir de la creación de vacancias, fue desarrollado originalmente por F. Cernuschi, [35], [39].

El fenómeno de creación de vacancias en sólidos, ha sido observado experimentalmente y en simulaciones por computadora, tal como se ha mencionado anteriormente. Con este modelo, se obtienen directamente la energía y el volumen de formación de

una vacancia, la curva de sublimación, la ecuación empírica de fusión de Simon, los calores latentes de sublimación y fusión, y finalmente, se obtiene la función partición del proceso de fusión. Las variables termodinámicas que se obtienen teóricamente con este modelo, concuerdan muy bien con los resultados experimentales. Por lo tanto, se puede concluir que el modelo desarrollado es una buena descripción de los procesos de sublimación y fusión.

También, se han realizado importantes estudios acerca del proceso de fusión con simulaciones computacionales utilizando los métodos de Montecarlo y Dinámica Molecular. De esta manera, se han realizado importantes avances en el entendimiento de la cinética del proceso de fusión. Actualmente, estamos realizando investigaciones en este sentido como continuación de otros trabajos, [67], [68].

Una teoría de fusión y condensación basada en el concepto de producción de vacancias fue propuesta en [118]. En este modelo, se tiene en cuenta la interacción entre vacancias. Con este modelo se pueden obtener las curvas de equilibrio sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas con buen acuerdo con los datos experimentales.

Otra teoría desarrollada en la bibliografía es la teoría de la densidad funcional, [127]. Esta teoría está basada en un desarrollo en serie de potencias de la diferencia entre las funciones de correlación directa del sólido y del líquido. La aproximación de primer orden de la serie, determina una ecuación integral implícita para la función de distribución radial $\rho(r)$. El único parámetro de entrada en esta teoría es el factor de estructura del líquido, $S(k)$, [127], el cual puede ser obtenido de teorías aproximadas, teorías de perturbación, o simulaciones por computadoras.

Tal como ha sido mencionado, la teoría que se analiza a continuación, está basada en la producción de vacancias en el estado sólido. El fenómeno de producción de vacancias en el estado sólido ha sido extensamente tratado en la bibliografía. Experimentalmente, se ha medido la concentración de vacancias en gases inertes, [102], [140], [108], [69], [79], y también, utilizando simulaciones computacionales, [149]. En las referencias citadas, el efecto de creación de vacancias es medido comparando la dilatación masiva del sólido con la variación de la constante de la red, obtenida por difracción de rayos X y de neutrones, [57], [81]. Estas mediciones muestran que la

separación entre moléculas se mantiene constante, a pesar de observarse un aumento de volumen de la sustancia. También, simulaciones computacionales en líquidos, muestran la existencia de vacancias en líquidos de Lennard-Jones, [160].

La existencia de agujeros es un fenómeno importante en sólidos y líquidos. El modelo de agujeros en líquidos fue originalmente introducido en [27], para explicar el equilibrio líquido-gas. Esta teoría fue desarrollada posteriormente en [28] y [29]. Esta teoría fue analizada en [132] y [8], y ha sido extensamente tratada en [7], [83], [125], [133], [84], [51], [114].

Una teoría de líquidos basada en el concepto de vacancias, es la estructura significativa de líquidos, [59], [58]. En esta teoría, se considera que en el estado líquido, hay moléculas con propiedades del sólido, (solid-like molecules), y agujeros con propiedades gaseosas. Consecuentemente, la función partición se divide en dos factores, uno que corresponde al sólido, y el otro que corresponde al gas. Con esta teoría, se obtienen muchas propiedades termodinámicas del estado líquido en buen acuerdo con los valores experimentales.

La presencia de vacancias en el proceso de fusión ha sido recientemente considerada en la bibliografía, [151], [146]. En estos trabajos, se realizaron simulaciones computacionales considerando grupos de moléculas y vacancias producidas en el interior del sólido. Como ha sido mencionado en [146], dado que la energía de interacción es menor para las moléculas de la superficie del sólido, la producción de vacancias comienza en la superficie. Este mismo concepto es tenido en cuenta en la teoría que se desarrolla en este trabajo.

En esta teoría, se considera que los agujeros se producen en la superficie del sólido, es decir la zona de coexistencia de fases. Las vacancias que se van creando en la superficie del sólido determinan la formación de la nueva fase, líquido para el caso de la fusión, o gaseosa para el caso de la sublimación. Las características termodinámicas de estos dos cambios de fase que se obtienen con esta teoría concuerdan muy bien con los valores experimentales. Además, se compara la ecuación de la curva de sublimación con la ecuación aproximada de Kirchoff del calor latente, obteniendo un muy buen acuerdo.

La concentración de vacancias que se obtiene en este caso es la que determina la

existencia de la fase líquida, por lo cual, es considerablemente mayor que las concentraciones de vacancias producidas por efecto térmico en el sólido obtenidas en el estudio anterior del Argón sólido.

Una importante herramienta en el análisis del cambio de fase sólido-líquido, es la ecuación empírica de fusión de Simon, [143]. Esta ha sido extensamente analizada en la bibliografía y se han intentado muchas deducciones teóricas y algunas mejoras en la expresión matemática, [54], [135], [55], [5], [95], [96], [138], [142], [139], [159]. Muchas de las deducciones teóricas intentadas, utilizan la ecuación de fusión de Lindemann. La ecuación de Lindemann debe ser considerada como una primera aproximación para explicar el proceso de fusión, pero se basa principalmente en considerar la vibración de los átomos y no tiene en cuenta la producción de vacancias ni la ley de las fuerzas de interacción entre las moléculas, tal como es comentado en [165].

Por otro lado, dado las mediciones que se han realizado del proceso de fusión a muy altas temperaturas y presiones, se considera que no existe punto crítico en la transición sólido-líquido. Este fenómeno ha sido extensamente discutido en la bibliografía durante muchos años, [23], [55], [65], [159].

Dada la importancia de este fenómeno, consideramos que cualquier teoría sobre la fusión debe ser consistente con la no existencia de punto crítico.

La teoría que se desarrolla en este trabajo, es consistente con este hecho, como se verá posteriormente.

En la sección que sigue, se obtiene la curva de sublimación a partir de la formación de agujeros en el estado sólido.

2.3.1. Obtención de la curva de Sublimación

Para encontrar la curva de equilibrio sólido-gas, se consideran las dos siguientes teorías:

1. La producción de agujeros en la superficie del sólido en la fase de coexistencia en función de la temperatura y la presión.
2. La teoría de adsorción de gases por superficies, [30], [64], pero considerando que el sólido y el gas corresponden a la misma sustancia.

El fenómeno de sublimación es explicado combinando las dos teorías mencionadas previamente.

Siguiendo la teoría desarrollada en [35], analizaremos primero como se produce una vacancia en la superficie del sólido en la fase de coexistencia. Un agujero se produce cuando una partícula en la superficie del sólido salta a una posición sobre la superficie, en la capa de adsorción. El agujero resultante en el sólido, puede ser ocupado por una partícula situada debajo del mismo, y luego, este agujero puede moverse libremente por el interior del sólido.

En una red cúbica de caras centradas (CCC), una partícula en el interior del sólido tiene 12 vecinos más cercanos, y una partícula en la superficie tiene 8 vecinos más cercanos. Una partícula sobre la superficie, en la capa de adsorción, tiene 4 vecinos más cercanos.

El balance total de energía, contando todos los enlaces que se deben romper para mover una partícula desde la superficie a la capa de adsorción, y mover una partícula en el interior del sólido al agujero situado en la superficie, es 8ϵ , para cristales CCC, donde ϵ es la energía de enlace entre partículas. El movimiento subsecuente del agujero dentro del sólido no requiere energía adicional.

Por lo tanto, para el tipo de cristal analizado, la energía que se requiere para producir un agujero es de $\epsilon_f = 8\epsilon$. La energía ϵ puede ser obtenida del potencial de Lennard-Jones:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.53)$$

Valores de ϵ_f para distintos gases inertes, se dan en la tabla 2.7, con los correspondientes valores de ϵ tomados de [92].

Los valores que se dan en la tabla 2.7 concuerdan muy bien con los valores experimentales. Mediciones experimentales de los parámetros asociados con la formación de una vacancia, han sido reportados en: [102], [140], [108], [69], [79]. Los resultados experimentales dados en [79] para ${}^3\text{He}$ no son considerados, ya que el modelo desarrollado aquíno tiene en cuenta efectos cuánticos.

El valor de la energía de activación para producir una vacancia en el Kriptón es $\frac{\epsilon_f}{k} = 895 \pm 100 \text{ K}$, [102]. El correspondiente valor de la tabla 2.7 es $\frac{\epsilon_f}{k} = 1304,35 \text{ K}$.

Aunque este valor teórico es mayor que el valor experimental, este está en el orden de los valores obtenidos por otras teorías, ver Tabla II en [108].

En la figura 3 en [140], se muestra la energía de formación de vacancias en función de la entropía para el Argón. Se muestra además una región del gráfico consistente con las mediciones experimentales. El valor de la energía necesaria para la formación de una vacancia para el Argón, de la tabla 2.7 es: $968,11 K = 83,4meV$. El valor medio de la energía de formación de vacancias consistente con los datos experimentales obtenidos en [140] es aproximadamente $80meV$. Por lo tanto, el estimado de la energía de formación está dentro de los valores consistentes con mediciones experimentales.

Para el Xenón, el valor experimental de la energía de formación de una vacancia es, [69]:

$$\frac{\epsilon_f}{k} = 1100^{+400}_{-150} K$$

Este valor es menor que el correspondiente obtenido de la tabla 2.7. Sin embargo, este valor teórico está en el rango de los valores obtenidos utilizando otros modelos, ver Tabla III en [69].

Por otro lado, estos valores están en muy buen acuerdo con los correspondientes valores experimentales de los parámetros de la ecuación de Simon, tal como ha sido analizado en la sección anterior.

Sustancia	ϵ $10^{-16}erg$	$\epsilon_f/k = 8\epsilon/k$ K
Ne	50	290.85
Ar	167	968.11
Kr	225	1304.35
Xe	320	1855.07

Cuadro 2.7: Valores teóricos de la energía y el volumen de formación de una vacancia. Los valores de ϵ fueron tomados de [92]

Cuando se produce un agujero, el incremento resultante en el volumen, τ , corresponde al volumen libre del sólido. Por lo tanto, $\tau = \frac{V}{N}$, donde V es el volumen del sólido en el punto de fusión y N es el número de partículas. Para un cristal CCC, resulta: $\tau = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$, [84], donde a es la distancia entre partículas vecinas más cercanas.

Para obtener a , se considera que el potencial entre moléculas, está dado por el modelo de Lennard-Jones, ver ecuación (2.53). La distancia a es aquella para la cual el potencial de Lennard-Jones es mínimo, resultando $a^3 = \sqrt{(2)}\sigma^3$, [84], consecuentemente, $\tau = \sigma^3$. Por lo tanto, en este modelo simplificado, el volumen de los agujeros coincide con el volumen atómico de la sustancia v_a . El volumen $\tau = \sigma^3 = v_a$ obtenido, concuerda muy bien con los datos experimentales. Para el Kriptón, [108], el volumen empírico asociado a la formación de una vacancia está dentro de $0,23 v_a$ y $1,18 v_a$, con un valor medio de $0,93 v_a$. Para el Argón, [108], el volumen empírico asociado con la formación de una vacancia está dentro de $0,69 v_a$ y $0,80 v_a$. Para el Xenón, [69], el volumen empírico asociado con la formación de una vacancia es $v_f = 0,85 v_a$.

Como conclusión, los valores teóricos obtenidos para la energía y el volumen de formación de vacancias, están de acuerdo con los correspondientes valores experimentales.

Continuando con el análisis del comportamiento de las partículas en la capa de adsorción, estas pueden escapar hacia la fase gaseosa. De la misma manera como ocurre en el proceso de adsorción, una partícula del gas, puede quedar atrapada por la capa de adsorción, [30]. De esta manera, el equilibrio se alcanza cuando el número de partículas que son atrapadas en la capa de adsorción, coincide con las que escapan de esta.

Para una estructura CCC, una partícula en la capa de adsorción necesita una energía 4ϵ para dejar esta capa y moverse hacia la fase gaseosa.

Para obtener la curva de equilibrio, se igualan las probabilidades de que una partícula del gas sea atrapada en la capa de adsorción, con la probabilidad de que una partícula en la capa de adsorción escape a la fase gaseosa.

Para obtener las expresiones matemáticas se utiliza la isoterma de adsorción de Fowler, [64]. Una deducción directa de la isoterma de adsorción de Fowler fue realizada en [30] usando la ley de acción de masas. En [30], el proceso de adsorción es analizado como una reacción gaseosa entre las partículas del gas, designadas como B, los sitios de adsorción no ocupados, designados como A, y los sitios de adsorción ocupados, designados como C.

En este caso, la reacción sobre la cual se aplicará la ley de acción de masas, se expresa: $A + B \leftrightarrow AB = C$. Por lo tanto, el balance de la reacción puede obtenerse como la relación entre las correspondientes funciones de partición:

$$\frac{ab}{c} = \frac{f_a(T)f_b(T)}{f_c(T)} \quad (2.54)$$

donde:

N = Número total de sitios en la capa de adsorción.

a = Número de sitios no ocupados en la capa de adsorción.

b = Número total de partículas en el gas.

c = Número de sitios ocupados en la capa de adsorción.

θ = Proporción de sitios ocupados = $\frac{c}{N}$.

$f_a(T)$ = Función partición de los sitios no ocupados $\equiv 1$.

$f_b(T)$ = Función partición por partícula del gas = $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{kT}{P} b_g(T)$, donde $b_g(T)$ es la función partición correspondiente a los grados de libertad internos de las moléculas del gas.

$f_c(T)$ = Función partición de la fase adsorbida por partícula = $e^{\frac{\alpha_0}{kT}} v_s(T)$, donde $v_s(T)$ es el factor correspondiente a los niveles de energía asociados con los grados de vibración internos de las moléculas, y α_0 es la energía necesaria para mover una partícula de la capa de adsorción a la fase gaseosa. Tal como ha sido explicado, para una estructura cristalina CCC, $\alpha_0 = 4\epsilon$.

Con estas definiciones, la ecuación (2.54) puede ser expresada como:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{P h^3 v_s(T) e^{\frac{\alpha_0}{kT}}}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} b_g(T)} \quad (2.55)$$

La expresión previa, determina el número de sitios ocupados en la capa de adsorción cuando esta está en equilibrio con su fase gaseosa a una dada temperatura y presión.

Por otro lado, se debe considerar el equilibrio entre las partículas en la capa de adsorción y el sólido. Este proceso, debería dar la misma proporción de sitios ocupados como el obtenido con la ecuación (2.55). Para una estructura cristalina CCC, la energía de una partícula en la capa de adsorción es $-\alpha_0$, y una partícula

en la superficie del sólido tiene una energía $-2\alpha_0$. Por lo tanto, la razón entre la probabilidad de que una partícula esté en la capa de adsorción y la probabilidad que una partícula esté en la superficie del sólido, está dada por los factores de Boltzmann.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{e^{\frac{\alpha_0}{kT}}}{e^{\frac{2\alpha_0}{kT}}} \quad (2.56)$$

Entonces, de las expresiones (2.55) y (2.56), resulta:

$$P = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} b_g(T) \frac{e^{\frac{-2\alpha_0}{kT}}}{v_s(T)} \quad (2.57)$$

El factor $v_s(T)$, se obtiene de la aproximación de Einstein, considerando osciladores con una temperatura característica θ_c :

$$v_s(T) = \left(\frac{e^{\frac{-\theta_c}{2T}}}{1 - e^{\frac{-\theta_c}{T}}} \right)^3$$

La temperatura característica θ_c es un parámetro de ajuste en este modelo, el valor de θ_c se elige para que la curva pase por el punto triple. El valor obtenido debe dar un valor coherente con respecto a la temperatura característica de Einstein del Argón. La temperatura característica θ_c obtenida, debe ser menor que la correspondiente temperatura de Einstein del Argón sólido θ_E , ya que no todos los sitios de la capa de adsorción están ocupados, y una molécula en la capa de adsorción tiene menos enlaces que una molécula en el sólido.

Para el Argón, se obtiene:

$$\theta_c = 45,87 \text{ K} \quad \theta_E = 60 \text{ K}$$

Con estas hipótesis, se obtiene la presión de sublimación para varias temperaturas para el Argón. Los cálculos se realizan utilizando la ecuación (2.57), considerando que $b_g(T) \equiv 1$, ya que el Argón es una sustancia monoatómica. El valor de ϵ para el Argón, es tomado de [92]. En la tabla 2.8, se listan los valores teóricos obtenidos, y los valores experimentales mostrados en [46].

Temperatura de Sublimación K	Presión Ecuación (2.57) $mmHg$	Presión Referencia [46] $mmHg$
66	26	26
68	40	39
70	59	58
72	85	84
74	120	119
76	167	165
78	228	226
80	307	305
82	406	405
83.78 (Pto. Tr.)	516	516

Cuadro 2.8: Comparación de valores teóricos y experimentales de la curva de sublimación para el Argón

De la ecuación (2.57), se obtiene:

$$\ln P = -\frac{2\alpha_0}{kT} + \frac{5}{2} \ln T - \ln v_s(T) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk^{\frac{5}{3}}}{h^2} \right) \quad (2.58)$$

La última ecuación está en muy buen acuerdo con la ecuación de Kirchoff del calor latente de sublimación, dada por la siguiente expresión, [46], [145], [165]:

$$\ln P = -\frac{l_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_P'' dT}{T^2} + i \quad (2.59)$$

donde c_P'' es la capacidad calorífica molar a presión constante P del sólido, i es una constante de integración, y el parámetro l_0 es el *calor latente de sublimación en el cero absoluto*, el cual es calculado extrapolando datos experimentales. De la teoría desarrollada, se obtiene que $l_0 = 1922 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$. Este valor está en buen acuerdo con el valor $l_0 = 1850 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$, obtenido de datos experimentales del Argón, [46]. El acuerdo de los valores de l_0 y la presión de sublimación, con los valores experimentales, es muy bueno para el resto de los gases inertes, usando los correspondientes valores de

ϵ obtenidos de [92], (ver también Tablas XII y XV), y las correspondientes masas moleculares m . En [145], la constante de integración i está dada como

$$i = \ln \frac{g_0(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}$$

donde g_0 es el número de celdas de menor energía en el espacio de las fases molecular. Tomando $g_0 = 1$, esta constante de integración coincide con el término correspondiente obtenido en la ecuación (2.58).

Comparando las ecuaciones (2.58) y (2.59), se podría pensar que se puede obtener una expresión exacta para la capacidad calorífica molar a presión constante del sólido, como una función de $v_s(T)$. Sin embargo, no se ve claramente como puede obtenerse la capacidad calorífica molar a partir de un fenómeno superficial.

Los valores obtenidos de la ecuación (2.59) están en buen acuerdo con los valores experimentales de c_p'' para bajas presiones, donde la ecuación (2.59) es válida.

2.3.2. Deducción de la curva de equilibrio Presión-Temperatura de Simon

La ecuación de fusión de Simon, es una ecuación empírica elegida de manera de ajustar los valores experimentales de las curvas de fusión de varios elementos, [143], [54], [135], [55], [5]. Recientemente, han adquirido interés ciertos modelos teóricos para obtener la ecuación de Simon y otras expresiones que dan la dependencia de la presión de fusión con la temperatura, [95], [96], [138], [142], [139]. Muchos de estos modelos, están basados en la ecuación de Lindemann, [95], [96], [138], [139].

La ley de fusión de Lindemann, [101], considera que un sólido fusiona cuando las amplitudes de las vibraciones de la red, se hacen lo suficientemente grandes como para vencer las fuerzas atractivas entre moléculas. Lindemann obtuvo la fórmula:

$$\frac{M v^{2/3} \Theta^2}{T_m} = C \quad (2.60)$$

donde M es el peso molecular, v es el volumen molar, Θ es la temperatura característica de Debye, T_m es la temperatura de fusión, y C es una constante la cual se considera igual para cristales de la misma estructura y se evalúa con la temperatura de fusión de algún sólido en particular. Esta relación ajusta bien para varias sustancias. Sin embargo, las vibraciones de la red no son el único factor a tener en cuenta en el proceso de fusión. La concentración de vacancias y las fuerzas atractivas entre las moléculas también juegan un rol importante. En el modelo desarrollado, sólo la producción de vacancias en el sólido es tomada en cuenta, la manera de tener en cuenta las vibraciones en esta teoría de fusión, es de una manera análoga a como se introdujo la concentración de vacancias en el modelo del oscilador anarmónico propuesto en [33], y [34], y tal como fue analizado en el estudio del Argón sólido.

A continuación, la ecuación de Simon se obtiene del modelo de agujeros en líquidos, usando una hipótesis adicional que considera que la energía necesaria para producir un agujero se incrementa con la presión, como se explicará luego. De esta manera, no se requiere la ecuación de Lindemann para obtener la ecuación de Simon. Con esta teoría, se encuentra una relación entre dos de los parámetros de la ecuación de Simon y las constantes microscópicas de la sustancia. Esta relación se satisface muy bien de acuerdo con los valores experimentales de las mencionadas constantes para los gases inertes.

Para deducir la ecuación de Simon, primero, se obtiene la pendiente de la curva de fusión a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (2.61)$$

donde L es el calor latente, y ΔV es el cambio de volumen en el cambio de fase.

Tal como ha sido mencionado previamente, la energía necesaria para producir un agujero es $z''\epsilon$ donde z'' es el número de enlaces que se necesitan romper para producir un agujero, y ϵ es la energía de enlace entre partículas. El valor de z' es un entero que depende del número de coordinación de la sustancia, como se ha explicado anteriormente, para un cristal CCC es $z'' = 8$. De esta manera, para producir N_0 agujeros, se necesita una energía de $N_0 z''\epsilon$ el cual debería ser igual al calor latente L .

Para obtener la energía requerida para producir un agujero, se agrega una hipótesis con claro significado físico a la teoría de agujeros. Esta hipótesis fue sugerida por F. Cernuschi y ha sido presentada en [36] y [39].

Consideramos que para producir un agujero dentro del sólido, el cual está sometido a una presión externa P , se necesita una energía:

$$E = z''(\epsilon + \alpha\tau P) \quad (2.62)$$

donde ϵ es la energía entre partículas vecinas sin tener en cuenta la presión externa P sobre el sólido, α es una constante sin dimensión, τ es el volumen de una celda del sólido, y $\alpha\tau P$ es la energía adicional requerida para vencer la presión externa. El parámetro ϵ se toma como el parámetro de energía del potencial de Lennard-Jones (2.53). La hipótesis dada en la ecuación (2.62), resulta de considerar que para separar dos partículas en el sólido, se debe vencer no sólo la energía de atracción entre partículas, sino también la presión externa ejercida en todas direcciones. Este hecho se toma en cuenta agregando un término de corrección proporcional a la presión.

Considerando la hipótesis dada en la ecuación (2.62), el calor latente resulta:

$$L = N_0 z''(\epsilon + \alpha\tau P) \quad (2.63)$$

Además, se considera que en una sustancia que incrementa su volumen en la fusión, tal como ocurre en sustancias monoatómicas simples, el incremento de volumen ΔV se debe a la producción de agujeros.

De datos experimentales, se observa que el calor latente de fusión se incrementa con la temperatura de fusión, (ver [47]). Consecuentemente, el término de corrección $\alpha\tau P$ en la ecuación (2.63) es necesario para explicar el incremento del calor latente con la temperatura de fusión. Tal como se mostrará mas tarde, ver ecuación (2.68), el valor de α es 0.199 para Argón. En la tabla 2.9, se comparan los valores experimentales del calor latente de fusión con los valores teóricos obtenidos con la ecuación (2.63), con $z'' = 8$. Como se observa, el acuerdo es muy bueno.

Presión [kbars]	$N_0 = \frac{\Delta V}{\tau}$ $\times 10^{22}$	Calor latente (joules/mol)	
		Calculado	Experimental
0,451	7,32	1190	1200
1,051	6,26	1255	1270
1,674	5,6	1334	1320
2,708	5	1498	1460
3,805	4,59	1656	1610
4,999	4,28	1822	1760
5,003	4,22	1799	1740
6,335	3,91	1945	1780

Cuadro 2.9: Valores experimentales y teóricos del calor latente de fusión

Como el volumen de cada agujero es τ , entonces, el cambio total de volumen es

$$\Delta V = N_0 \tau \tag{2.64}$$

Reemplazando las ecuaciones (2.64) y (2.63) en la ecuación (2.61), la ecuación de Clausius-Clapeyron resulta

$$\frac{dP}{dT} = \frac{N_0 z'' (\epsilon + \alpha \tau P)}{T N_0 \tau} \tag{2.65}$$

Integrando (2.65) se obtiene:

$$\frac{\alpha \tau P}{\epsilon} = D \frac{T^{\alpha z''}}{\epsilon} - 1 \tag{2.66}$$

donde D es una constante de integración.

La ecuación de Simon es, [143]:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^c - 1 \tag{2.67}$$

donde P_0 , T_0 y c son constantes que dependen de la sustancia.

Comparando las ecuaciones (2.66) y (2.67), las constantes α y c se obtienen como:

$$c = \alpha z'' \quad \alpha = \frac{\epsilon}{P_0 \tau} \tag{2.68}$$

Para el Argón, $c = 1,593$, [5], por lo tanto $\alpha = 0,199$, ya que $z'' = 8$ para cristales CCC.

Para que las curvas dadas por las ecuaciones (2.66) y (2.67) coincidan, se debe satisfacer la siguiente relación:

$$cP_0 = \frac{\epsilon z''}{\tau} \tag{2.69}$$

donde se utilizaron las relaciones (2.68).

Se debe notar que la teoría desarrollada predice una relación entre la constantes macroscópicas c y P_0 , y las constantes microscópicas ϵ , z'' , y $\tau = \sigma^3 = v_a$ como se discutió previamente.

Los valores del producto cP_0 , obtenidos de los datos experimentales dados en [5], se comparan con los valores de $\frac{\epsilon z''}{\tau}$ en la tabla 2.10, ver ecuación (2.69). Como se explicó previamente, $z'' = 8$ y $\tau = \sigma^3 = v_a$, los valores de ϵ y σ fueron tomados de [92]. El acuerdo entre los valores comparados es muy bueno para los gases inertes. Este hecho es una buena corroboración de la hipótesis adicional introducida, tanto como de la teoría de fusión propuesta.

Sustancia	ϵ $10^{-16}erg$	$\tau \equiv \sigma^3$ $10^{-24}cm^3$	$\epsilon z''/\tau$ <i>bars</i>	cP_0 Referencia [5] <i>bars</i>
Ne	50	20.57	1944.58	1659.96
Ar	167	39.3	3399.49	3367.6
Kr	225	48.63	3701.42	3841.75
Xe	320	63.04	4060.91	4147.81

Cuadro 2.10: Valores teóricos y experimentales del producto cP_0 . Los valores de c y P_0 fueron tomados de [5]. Como se explicó en el texto, $z'' = 8$. Los valores de ϵ y τ fueron tomados de [92]

2.3.3. Demostración de la consistencia de la teoría con la no existencia de punto crítico en la fusión

En la sección previa, se obtuvo la curva de equilibrio P-T del cambio de fase sólido-líquido, en esta sección, se agrega el volumen como una nueva variable para analizar el cambio de fase en las coordenadas P-V. Este desarrollo fue originalmente presentado en [35]. El análisis en las coordenadas P-V permite aplicar el criterio de inestabilidad mecánica (ver [62]), para determinar la existencia del cambio de fase.

Siguiendo el desarrollo presentado en [35], el volumen de la sustancia y la función de partición de configuración para el cambio de fase, son expresadas en función de un parámetro de orden s .

Los valores extremos del parámetro de orden son 0 para el estado líquido y 1 para el estado sólido.

Para obtener la función de partición de configuración, se considera que las partículas se comunican a través de agujeros, formando cúmulos de partículas. Consecuentemente, en un sólido sin agujeros, el número de cúmulos es N , y el número de partículas en cada cúmulo es 1. En un líquido, el número de cúmulos es 1 y, consecuentemente, el número de partículas en cada cúmulo es N .

Las expresiones para el volumen de cada cúmulo, el número de partículas en cada cúmulo, el número de cúmulos, y el volumen de la sustancia, son expresadas como una función del parámetro de orden s . El número promedio de partículas $N_c(s)$ en un cúmulo debe ser expresada de manera que los valores extremos cumplan $N_c(0) = N$ para el estado líquido, y $N_c(1) = 1$ para el estado sólido. Con estas consideraciones, el número promedio de partículas en un cúmulo se expresa como:

$$N_c(s) = N(1 - s) + s \quad (2.70)$$

De esta manera, el número de cúmulos se obtiene como la relación del número total de cúmulos y el número de partículas en cada cúmulo.

$$n_c(s) = \frac{N}{N(1 - s) + s} \quad (2.71)$$

La expresión del volumen total $V(s)$, en función de s , debe dar los correspondientes volúmenes para el líquido $V(0) = \tau[N + N_0]$, y el sólido $V(1) = \tau N$, donde N_0 es el número de agujeros en el estado líquido. El volumen total $V(s)$, en función del parámetro s , se expresa como:

$$V(s) = \tau[N + N_0(1 - s)] \quad (2.72)$$

El volumen de cada cúmulo, se obtiene como el cociente entre el volumen total y el número de cúmulos, resultando:

$$V_c(s) = \frac{\tau[N + N_0(1 - s)]}{N} [N(1 - s) + s] \quad (2.73)$$

La expresión usada para la energía potencial del sólido, la cual corresponde en este caso para cristales CCC, es el potencial de Lennard-Jones, con interacción entre todos los pares de partículas, (ver [99], p. 130, y, [92], p. 64):

$$U = -7,8N\epsilon \quad (2.74)$$

En la fórmula (2.74) se tuvo en cuenta la corrección mecánico-cuántica señalada en [92]. Para tener en cuenta sólo los sitios ocupados en la fórmula (2.74), se introduce un factor análogo al (2.68), pero incluyendo el parámetro de orden, $\frac{N}{N + N_0(1 - s)}$. Tal como se explicó en la sección anterior, este factor es la relación entre el número de partículas y el total de sitios en la red.

Además, se toma en cuenta como parte de la energía de atracción, el término de corrección $\alpha\tau P$. La presión que figura en el término de corrección es la correspondiente al cambio de fase para una dada temperatura.

La energía potencial que se ha considerado, fue obtenida teniendo en cuenta que las moléculas ocupan sus correspondientes sitios. No se ha tenido en cuenta la energía de vibración de las moléculas en su movimiento alrededor de sus posiciones de equilibrio, esta energía de vibración será tomada en cuenta en un futuro trabajo. Es importante comparar la energía potencial calculada con la teoría desarrollada aquí,

con la obtenida por simulaciones computacionales, cerca del punto triple. Para atenuar el efecto de las vibraciones, se utiliza el método introducido en [67] y [68]. Para un incremento de volumen del 15 %, cerca del punto triple, el valor de la energía potencial por partícula obtenida de simulaciones computacionales fue 6,77 ϵ para el Argón. El correspondiente valor teórico es:

$$\epsilon_p = 7,8 \frac{N}{N + N_0(1 - s)} \frac{\epsilon + \alpha\tau P}{kT}$$

Se debe notar que el término adicional $\alpha\tau P$ tiene valores significantes sólo para altas presiones. A la presión del punto triple, este término no es relevante. Para el Argón, con $s = 0$, $N_0 = 0,15 N$, a la presión del punto triple, el valor de ϵ_p es 6,75 ϵ . Este muy buen acuerdo es un dato mas que demuestra que la teoría desarrollada es un buen modelo del cambio de fase sólido-líquido.

Con las consideraciones hechas hasta el momento, la función de partición de configuración, se expresa como:

$$Q_N(s, T) = \left[\frac{[V_c(s)]^{N(1-s)+s}}{[N(1-s) + s]!} \right] \frac{N}{N(1-s) + s} e^{-7,8N \frac{N}{N + N_0(1-s)} \frac{\epsilon + \alpha\tau P}{kT}} \quad (2.75)$$

donde el término $\frac{[V_c(s)]^{N(1-s)+s}}{[N(1-s) + s]!}$ es el factor de configuración para cada cúmulo. Para considerar todos los cúmulos, $n_c(s)$ de estos factores deben ser tenidos en cuenta, donde $n_c(s)$ está dado por la Ecuación (2.71).

Se debe notar que el término correspondiente a la energía potencial se calcula considerando una estructura de red. La ecuación (2.75) es válida sólo en el cambio de fase. Esta aproximación no es válida en el estado líquido donde la estructura de red no existe mas, tal como fue analizado en [67] y [68].

El factor $[N(1-s) + s]!$ es aproximado usando la aproximación de Stirling, la cual es válida excepto para $s \approx 1$. Por lo tanto, la aproximación de Stirling se corrige como: $\left[\frac{N(1-s) + s}{e^{(1-s)}} \right]^N$, para tener en cuenta el caso para $s \approx 1$. Luego, de la ecuación

(2.75) se obtiene:

$$Q_N(s, T) = \frac{[V_c(s)]^N}{\left[\frac{N(1-s)+s}{e^{(1-s)}}\right]^N} e^{7,8N \frac{N}{N + N_0(1-s)} \frac{\epsilon + \alpha\tau P}{kT}} \quad (2.76)$$

De (2.76), la energía libre de Helmholtz, la cual corresponde a la función de partición de configuración resulta:

$$\begin{aligned} F(s, T) &= -kT \ln Q_N(s, T) = \\ &= -kTN \times \\ &\times \left\{ (\ln V_c(s) - \ln[N(1-s) + s] + 1 - s) + 7,8 \frac{N}{N + N_0(1-s)} \frac{\epsilon + \alpha\tau P}{kT} \right\} \end{aligned} \quad (2.77)$$

De (2.72), y tomando en cuenta que $N_0 \tau = V(0) - V(1)$, y que $N \tau = V(1)$ se obtiene:

$$1 - s = \frac{V - V(1)}{V(0) - V(1)} \quad (2.78)$$

Reemplazando (2.78) y (2.73) en (2.77) se obtiene:

$$F(V, T) = -kTN \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{V - V(1)}{V(0) - V(1)} + 7,8 \frac{V(1)}{V} \frac{\epsilon + \alpha\tau P}{kT} \right\} \quad (2.79)$$

La ecuación de estado para el cambio de fase, se obtiene como $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

Considerando la dependencia de F con P a través de ϵ , la ecuación de estado resulta:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.80)$$

Como resultado, se obtiene la siguiente ecuación diferencial para P :

$$\begin{aligned} P\left(1 + 7,8 \frac{V(1)^2}{V^2} \alpha\right) &= \frac{NkT}{V} + \frac{NkT}{(V(0) - V(1))} - 7,8 \frac{V(1)}{V^2} N\epsilon + \\ &+ 7,8 \frac{V(1)^2}{V} \alpha \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (2.81)$$

El valor de τ utilizado en los cálculos, fue tomado del volumen del sólido como: $\frac{V(1)}{N}$ para obtener un mejor ajuste con los datos experimentales.

La ecuación diferencial (2.81) puede ser resuelta utilizando métodos generales para resolver ecuaciones lineales de primer orden, tales como sustitución de Lagrange, factor integrante, etc., [17]. Consecuentemente, resolvemos numéricamente la ecuación (2.81) con $\alpha = 0,199$, tal como ha sido obtenido de la ecuación (2.68). Para el volumen del sólido $V(1)$ y el volumen del líquido $V(0)$, se tomaron los valores experimentales de [47] y [48].

La condición inicial para la ecuación (2.81) se tomó de manera que la presión a cada temperatura coincida con la de la ecuación (2.67). La integración simbólica fue realizada utilizando Mathematica for Windows v2.2, [162], obteniendo primero el factor integrante, [17].

La integración simbólica de la ecuación (2.81), da como resultado una función explícita de $P(V, T)$ muy complicada. Pero lo importante en este caso es analizar la derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$. Esta derivada resulta positiva en el rango de volúmenes de $V(1)$ to $V(0)$. Recordando la condición de estabilidad mecánica, [62], la función $P(V, T)$ tiene estados inestables en el rango de $V(1)$ a $V(0)$. Este hecho es consistente con un cambio de fase de primer orden.

La curva obtenida como solución de la ecuación (2.81) no presenta un lazo de Van der Waals. Pero presenta una derivada positiva cuando V toma valores entre $V(1)$ y $V(0)$, que es el rango en el cual la ecuación (2.81) es válida. Aún cuando la curva no presenta estados metaestables, la presión de fusión puede ser obtenida usando el conocido argumento de la igualdad de áreas para la curva de P en función de V , para valores entre $V(1)$ y $V(0)$. Por lo tanto, la presión de fusión se obtiene como:

$$P(T) = \frac{1}{V(0) - V(1)} \int_{V(1)}^{V(0)} P(V, T) dV \quad (2.82)$$

donde $P(V, T)$ es la función obtenida resolviendo la ecuación (2.81). Se debe notar que para el caso particular considerado, la ecuación (2.82) no es equivalente a la igualdad de los potenciales químicos.

En la tabla 2.11 se muestran presiones para varias temperaturas de fusión, calculadas resolviendo la ecuación (2.82), como se explicó anteriormente. Los valores experimentales del líquido y del sólido fueron tomados de [47] y [48]. También, en la tabla 2.11, se comparan los valores teóricos con los experimentales, obteniendo un buen acuerdo.

Temperatura (K)	Volumen Molar (cm ³ / mole)		Presión [kbars]	
	Líquido	Sólido	Teórica	Experimental
94,73	27,3	24,34	0,506	0,451
108,12	26,52	24,02	1,122	1,051
120,85	25,85	23,65	1,749	1,674
140,88	24,96	23,04	2,821	2,708
160,4	24,26	22,54	3,953	3,805
180,15	23,65	22,08	5,183	4,999
180,2	23,66	22,11	5,182	5,003
201,32	23,1	21,69	6,581	6,335
221,41	22,5	21,18	8,003	7,684
253,49	21,83	20,63	10,428	9,96

Cuadro 2.11: Valores calculados y experimentales de la presión de fusión en función de la temperatura

Como es bien sabido, no se ha encontrado punto crítico en la transición sólido-líquido. Mediciones de hasta 60 *kbars* fueron realizadas en Argón, [166]. Tal como ocurre en la transición líquido-gas, una hipotética temperatura crítica debería ser proporcional a la energía de enlace entre moléculas ϵ . Considerando que la mencionada energía de enlace ϵ se incrementa con la presión, tal como ha sido explicado antes, ver ecuación (2.62), y tomando en cuenta que la presión se incrementa muy rápido con la temperatura de fusión, ver ecuación (2.67), dicha temperatura crítica no podría alcanzarse nunca. Esta fue la razón principal para la introducción del término adicional en la energía de enlace en la ecuación (2.62).

Resolviendo la ecuación diferencial (2.81), se observa que la derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ es siempre positiva para V en el rango de $V(1)$ a $V(0)$ y presiones hasta de 531,6 *kbars*, la presión de fusión máxima obtenida extrapolando los datos experimentales dados en [166]. Esta derivada positiva indica la existencia de un cambio de fase de acuerdo

con el criterio de inestabilidad

mecánica, [62].

Finalmente, se demuestra a continuación que si $\alpha = 0$ en la ecuación (2.79), entonces, se obtiene un punto crítico. Considerando $\alpha = 0$ en la ecuación (2.79), la ecuación de estado resulta:

$$\frac{P\tau}{kT} = \frac{V(1)}{V} + \frac{V(1)}{V(0) - V(1)} - 7,8 \frac{V(1)^2}{V^2} \frac{\epsilon}{kT} \quad (2.83)$$

Seguidamente, se demuestra que en el caso considerado, no hay inestabilidad mecánica, es decir, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$, en el rango desde $V(1)$ a $V(0)$ para temperaturas suficientemente altas. El gráfico de la función correspondiente a la ecuación (2.83) es tal que esta presenta sólo un máximo para cada temperatura. Para bajas temperaturas, la función se incrementa en el rango desde $V(1)$ to $V(0)$. Para altas temperaturas, el máximo de la función está dentro del intervalo que va desde $V(1)$ a $V(0)$. Luego, como se ve claramente, el punto crítico se obtendrá cuando la derivada mencionada es cero para $V = V(1)$. A esta temperatura, y temperaturas más altas, la función siempre decrece en el rango desde $V(1)$ to $V(0)$.

La derivada parcial de la expresión (2.83) con respecto a V resulta:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P\tau}{kT}\right)\right)_T = -\frac{V(1)}{V^2} + 15,6 \frac{V(1)^2}{V^3} \frac{\epsilon}{kT} \quad (2.84)$$

La derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ es negativa para $V \geq V(1)$ si $T > 15,6 \frac{\epsilon}{k}$. Consecuentemente, la ecuación (2.83) predeciría una temperatura crítica $T_c = 15,6 \frac{\epsilon}{kT} = 1888 \text{ K}$ para el Argón. Esta temperatura crítica es mayor que las mediciones experimentales alcanzadas recientemente, $T \approx 800 \text{ K}$, $P \approx 60 \text{ kbars}$, [166]. Sin embargo, en [166], se dan datos extrapolados para la curva de fusión del Argón, para temperaturas hasta 3000 K , y presiones hasta $531,6 \text{ kbars}$, las cuales no predicen punto crítico.

Por lo tanto, de los datos extrapolados dados en [166], no hay punto crítico para T hasta 3000 K , de manera que debe ser $\alpha > 0$ en la ecuación (2.81). Esta observación, muestra claramente la importancia del término $\alpha\tau P$ en la ecuación (2.62), con $\alpha > 0$.

Los resultados obtenidos se comparan con los datos experimentales reportados en [47] y [48] en la tabla 2.11, dando un buen acuerdo. Estos resultados dan un buen soporte a la hipótesis $\alpha > 0$.

Capítulo 3

Modelos de Contagio

3.1. Distribuciones Compuestas y Distribuciones Mezcladas

En las distribuciones de probabilidad utilizadas para modelar procesos de contagio, juegan un importante rol las distribuciones compuestas y las distribuciones mezcladas.

En lo que sigue se utiliza el concepto de función generadora de probabilidad (f.g.p.) para variables aleatorias discretas, definida de la siguiente manera, ver por ejemplo [56]:

Sea X una variable aleatoria discreta y $P_X(x) = P(X = x)$. La función generadora de probabilidad queda definida por la siguiente esperanza:

$$f_X(z) = E(z^x) = \sum_x z^x P_X(x) \quad (3.1)$$

De esta manera, para variables aleatorias discretas que asumen valores naturales o cero, la probabilidad $P(x)$ se obtiene de la función $f_X(z)$ como:

$$P(x) = \frac{1}{x!} \left. \frac{d^x f_X(z)}{dz^x} \right|_{z=0} \quad (3.2)$$

Para este tipo de variables, los sucesivos momentos pueden obtenerse a partir de las derivadas de la función generadora de probabilidad evaluadas en 1. Por ejemplo:

$$\left. \frac{df_X(z)}{dz} \right|_{z=1} = \sum_x x z^{x-1} P_X(x) \Big|_{z=1} = E(X) \quad (3.3)$$

Existe discrepancia en la bibliografía en cuanto a las definiciones de distribución compuesta y distribución mezclada. En lo que sigue se sigue la terminología de [56], donde se da además una breve exposición acerca de la variedad de nombres utilizados en la bibliografía.

3.1.1. Distribuciones Compuestas

En muchos modelos de fenómenos de contagio se considera la suma de N variables aleatorias discretas X idénticamente distribuidas con f.g.p. $f(z)$. Siendo N a su vez una variable aleatoria con f.g.p. $g(z)$. De esta manera, la variable aleatoria compuesta resulta:

$$S_N = X_1 + X_2 + X_3 + \cdots + X_N \quad (3.4)$$

la función generadora de probabilidad de S_N resulta:

$$h(z) = \sum_s z^s P(S_N = s) \quad (3.5)$$

teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned} P(S_N = s) &= \sum_n P(S_N = s/N = n)P(N = n) \\ &= \sum_n P(S_n = s)P(N = n) \end{aligned} \quad (3.6)$$

la ecuación (3.5) resulta:

$$h(z) = \sum_s z^s \sum_n P(S_n = s)P(N = n) \quad (3.7)$$

Cambiando el orden de las sumatorias y teniendo en cuenta que S_n es la suma de n variables i.i.d. con f.g.p. $f(z)$, entonces resulta:

$$\sum_s z^s P(S_n = s) = f(z)^n \quad (3.8)$$

reemplazando (3.8) en (3.7) se obtiene:

$$h(z) = \sum_n f(z)^n P(N = n) \quad (3.9)$$

de (3.9) se obtiene:

$$h(z) = g(f(z)) \quad (3.10)$$

La expresión (3.10) es la que justifica el nombre de distribuciones compuestas. En la bibliografía sobre el tema se las conoce también como distribuciones aleatoriamente detenidas (“randomly stopped distributions”), [56].

Aplicando (3.3), se demuestra que el momento de primer orden de una probabilidad compuesta, puede obtenerse como el producto de las dos probabilidades que la componen.

$$E(S_N) = E(X)E(N) \quad (3.11)$$

Por ejemplo, la f.g.p. de una variable aleatoria N , que sigue una ley Poisson con parámetro μ está dada por:

$$f_N(z) = e^{-\mu} e^{\mu z} \quad (3.12)$$

Luego, una variable aleatoria de Poisson Compuesta Y tiene una f.g.p.:

$$h_Y(z) = e^{-\mu} e^{\mu h_X(z)} \quad (3.13)$$

donde $h_X(x)$ es la f.g.p. de la variable aleatoria que compone a la Poisson.

Del análisis de la f.g.p. de variables aleatorias que siguen una ley de Poisson Compuesta, se pueden obtener importantes propiedades, [56]. Por ejemplo en lo que

respecta a las funciones infinitamente divisibles. A una función generadora de probabilidad $h(z)$, se la llama infinitamente divisible, si para todo entero positivo n , $h(z)^{\frac{1}{n}}$ es una f.g.p., [60]. Es fácil demostrar que toda función de Poisson compuesta es una función infinitamente divisible. También se puede demostrar que toda función infinitamente divisible es límite de una sucesión de funciones de distribución Poisson compuesta, [60], [105].

Otra propiedad interesante de la probabilidad de Poisson Compuesta que se demuestra a continuación es la siguiente: Llamemos truncada en cero a cualquier variable aleatoria discreta cuya probabilidad de que se produzca el evento cero es nula. Entonces: dada una función de probabilidad que sigue una ley Poisson compuesta con una variable aleatoria que no es truncada en cero, siempre puede obtenerse otra Poisson compuesta con otra variable aleatoria truncada en cero que sigue la misma ley de probabilidad.

Demostración:

Sea una variable aleatoria X , dada por una Poisson de parámetro λ , compuesta con una variable aleatoria Y cuya f.g.p. está dada por:

$$\begin{aligned} f_Y(z) &= \sum_{i=0}^{\infty} f_i z^i \\ f_i &\geq 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Luego, la f.g.p. de X viene dada por:

$$g_X(z) = e^{-\lambda} e^{\lambda f_Y(z)} \quad (3.15)$$

teniendo en cuenta que $\sum_{i=0}^{\infty} f_i = 1$, la ecuación (3.15) puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} g_X(z) &= e^{-\lambda \sum_{i=0}^{\infty} f_i} e^{\lambda \sum_{i=0}^{\infty} f_i z^i} \\ &= e^{-\lambda \sum_{i=1}^{\infty} f_i} e^{\lambda \sum_{i=1}^{\infty} f_i z^i} \end{aligned} \quad (3.16)$$

también, la ecuación (3.16) puede ser escrita como:

$$g_X(z) = e^{-\lambda \sum_{i=1}^{\infty} f_i} e^{\lambda \left(\sum_{i=1}^{\infty} f_i \right) \frac{\sum_{i=1}^{\infty} f_i z^i}{\sum_{i=1}^{\infty} f_i}} \quad (3.17)$$

De acuerdo con la última expresión (3.17), la variable aleatoria X es una Poisson de parámetro $\lambda \sum_{i=1}^{\infty} f_i$, compuesta con una variable aleatoria U cuya f.g.p. viene dada por:

$$h_U(z) = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} f_i z^i}{\sum_{i=1}^{\infty} f_i} \quad (3.18)$$

Como se observa de la última f.g.p., la variable aleatoria U es truncada en cero.

El inverso también es cierto. Para demostrar el caso inverso, sea una variable aleatoria X Poisson de parámetro λ compuesta con otra variable aleatoria truncada en cero de f.g.p. dada por:

$$h_Y(z) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i z^i \quad (3.19)$$

Entonces, teniendo en cuenta que la f.g.p. de X se expresa:

$$g_X(z) = e^{-\lambda} e^{\lambda \sum_{i=1}^{\infty} f_i z^i} \quad (3.20)$$

ahora, dada una constante positiva arbitraria c_0 , la f.g.p. (3.20) puede escribirse de la siguiente manera:

$$g_X(z) = e^{-\lambda(1+c_0)} e^{\lambda(1+c_0) \left(\frac{c_0 + \sum_{i=1}^{\infty} f_i z^i}{1+c_0} \right)} \quad (3.21)$$

la última f.g.p. representa una variable aleatoria que sigue una ley de Poisson de parámetro $\lambda(1+c_0)$ compuesta con una variable aleatoria cuya f.g.p. viene dada por: $h_U(z) = \frac{c_0 + \sum_{i=1}^{\infty} f_i z^i}{1+c_0}$. Esta variable aleatoria no es truncada en cero, y la probabilidad del evento cero está dada por: $P_U(u=0) = \frac{c_0}{1+c_0}$. Esta sería la forma mas general de expresar una distribución de Poisson compuesta, en la cual si el coeficiente c_0 no es nulo, la distribución que compone no es truncada en cero, lo cual sí acontece en el caso contrario.

3.1.2. Distribuciones Mezcladas

Una amplia variedad de funciones de distribución se obtiene en el caso en que una determinada función de probabilidad $\Phi(x, \lambda)$, es función de un parámetro λ , el cual es a su vez una variable aleatoria. La función de probabilidad de la variable aleatoria X se obtiene como:

$$\phi(x) = \int_{\Lambda} \Phi(x, \lambda) dG(\lambda) \quad (3.22)$$

donde $G(\lambda)$ es la función distribución de λ , y la integral se toma sobre todo el dominio de validez de la variable aleatoria en un sentido generalizado, de esta manera se incluyen los casos continuo y discreto.

3.2. Modelos de Urnas para Contagio

El termino “Distribuciones Contagiosas” fue introducido por Neyman en 1939, [117], para designar distribuciones de probabilidad que describían la probabilidad de encontrar larvas de poca movilidad. De esta manera, el hallazgo de una larva aumentaba la probabilidad de estar cerca de un conjunto de huevos y consecuentemente de encontrar una siguiente larva. Posteriormente, estas distribuciones se utilizaron para describir la propagación de algunas enfermedades contagiosas. Seguidamente, se describe el modelo de contagio de Polya, el cual dio lugar a interesantes discusiones y ha sido extensamente analizado en la bibliografía, [56], [60].

3.2.1. Modelo de Urna para Contagio de Polya

Modelo de Urna de Polya

Los modelos de urna han sido utilizados para representar el comportamiento aleatorio de ciertos fenómenos naturales. Distintos modelos fueron propuestos desde hace muchos años, [88]. Uno muy conocido fue propuesto por P. y T. Ehrenfest para modelar el intercambio de calor entre dos cuerpos aislados. El modelo de urna de Polya parece ser el primero propuesto para representar fenómenos de contagio.

Este modelo se explica a continuación. Una urna contiene inicialmente $b + w$ bolas, de las cuales b son negras y w son blancas. Se realizan sucesivas extracciones con reposición, con el siguiente criterio: después de cada extracción, c bolas del mismo color al de la que fue extraída son colocadas en la urna. De esta manera, se aumenta la probabilidad de obtener una bola del mismo color de la que fue extraída. Así se intenta simular la propagación del proceso, es decir, el contagio.

Entonces, la probabilidad de que las primeras n_w bolas sean blancas en $n = n_w + n_b$ extracciones, se expresa como:

$$P''_{N_w}(n_w/n) = \frac{w(w+c)(w+2c)\cdots(w+n_w c - c)b(b+c)(b+n_b c - c)}{(w+b)(w+b+c)(w+b+2c)\cdots(w+b+nc - c)} \quad (3.23)$$

Teniendo en cuenta que todos los posibles órdenes de extracción tienen la misma probabilidad (3.23), la probabilidad de obtener n_w bolas blancas en cualquier orden está dado por:

$$P_{N_w}(n_w/n) = \binom{n}{n_w} P''_{N_w}(n_w/n) \quad (3.24)$$

Usando la siguiente propiedad de la función Gamma: $\Gamma(a+1) = a\Gamma(a)$, la ecuación (3.23) puede expresarse como:

$$P_{N_w}(n_w/n) = \binom{n}{n_w} \frac{\Gamma(\frac{w}{c} + n_w)\Gamma(\frac{b}{c} + n - n_w)\Gamma(\frac{w+b}{c})}{\Gamma(\frac{w+b}{c} + n)\Gamma(\frac{w}{c})\Gamma(\frac{b}{c})} \quad (3.25)$$

Definiendo nuevas variables:

$$\begin{aligned} p &= \frac{w}{w+b} \\ \gamma &= \frac{c}{w+b} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Usando (3.26), la ecuación (3.25) puede ser expresada como:

$$P_{N_w}(n_w/n) = \binom{n}{n_w} \frac{\Gamma(\frac{p}{\gamma} + n_w)\Gamma(\frac{1-p}{\gamma} + n - n_w)\Gamma(\frac{1}{\gamma})}{\Gamma(\frac{1}{\gamma} + n)\Gamma(\frac{p}{\gamma})\Gamma(\frac{1-p}{\gamma})} \quad (3.27)$$

Como resultado, la ecuación (3.27) queda expresada como una función de una

variable relacionada a la probabilidad inicial de obtener una bola blanca p , y una variable relacionada al contagio γ .

Distribución asintótica del modelo de contagio de Polya

Para obtener la distribución asintótica de (3.27), se definen las variables λ y ρ de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} n\gamma &= \rho \\ np &= \lambda \end{aligned} \quad (3.28)$$

De (3.28), se deduce:

$$\begin{aligned} \frac{p}{\gamma} &= \frac{\lambda}{\rho} \\ \frac{1-p}{\gamma} &= \frac{n-\lambda}{\rho} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Considerando los siguientes casos límites, (otros casos límites también resultan de interés, [73], [88]):

$$\begin{aligned} n &\rightarrow \infty \\ p &\rightarrow 0 \\ \gamma &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

de manera que λ y ρ se mantengan constantes, de (3.27), (3.28), (3.29) y (3.30), y teniendo en cuenta que: $\frac{\Gamma(u+x)}{\Gamma(u)} \approx u^x$ para valores grandes de u , y $\frac{n!}{(n-n_w)!} \approx n^{n_w}$ para valores grandes de n , se obtiene, [60]:

$$P_{N_w}(n_w/n) \rightarrow P_{N_w}(n_w) = \frac{\Gamma(\frac{\lambda}{\rho} + n_w)}{n_w! \Gamma(\frac{\lambda}{\rho})} \left(\frac{\rho}{1+\rho} \right)^{n_w} \left(\frac{1}{1+\rho} \right)^{\frac{\lambda}{\rho}} \quad (3.31)$$

La probabilidad (3.31) es una binomial negativa, ver por ejemplo [97]. Esta ley de probabilidad puede ser obtenida de varias maneras como se verá luego.

Recordando la definición de función generadora de probabilidad, se puede demostrar que la f.g.p. de la binomial negativa (3.31) está dada por, [56]:

$$f_{n_w}(x) = (1 + \rho - \rho x)^{-\frac{\lambda}{\rho}} \quad (3.32)$$

Una derivación alternativa de la f.g.p. (3.32) se da en el siguiente capítulo.

La distribución asintótica del modelo de contagio de Polya obtenida como una distribución mezclada y como una distribución compuesta

La binomial negativa puede obtenerse como una distribución de Poisson mezclada donde el parámetro de la Poisson es a su vez una variable aleatoria que sigue una densidad gamma dada por:

$$u(\theta; \nu, \mu) = \frac{\theta^{-\nu-1}}{\Gamma(\nu)} e^{-\frac{\theta}{\mu}} \mu^\nu \quad (3.33)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.31) obtenida como una distribución mezclada resulta:

$$P_{N_w}(n_w) = \int_0^\infty e^{-\theta} \frac{\theta^{n_w}}{n_w!} u(\theta; \frac{\lambda}{\rho}, \rho) d\theta \quad (3.34)$$

Este resultado fue originalmente introducido por Greenwood y Yule, [71]. De esta manera, la distribución asintótica del modelo de contagio de Polya puede ser obtenida sin la presencia de contagio, en oposición de la derivación original. Importantes comentarios al respecto pueden encontrarse en [60]. La ecuación (3.34) aparece porque hay una inhomogeneidad en la distribución, mientras el modelo de Polya refleja la presencia de verdadero contagio, en el sentido de que se produce una alteración en la población. La pregunta acerca de qué características debe seguir una distribución de probabilidad para ser representativa de verdadero contagio permanece sin respuesta.

De la f.g.p. (3.32), pueden obtenerse las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} f_{n_w}(x) &= (1 + \rho - \rho x)^{-\frac{\lambda}{\rho}} \\ &= e^{-\frac{\lambda}{\rho} \ln(1+\rho) + \frac{\lambda}{\rho} (\ln(1+\rho) + \ln(1+\rho-\rho x) - \ln(1+\rho) + \ln(1+\rho))} \\ &= e^{-\frac{\lambda}{\rho} \ln(1+\rho)} e^{\frac{\lambda}{\rho} \ln(1+\rho) \frac{\ln \frac{1+\rho-\rho x}{1+\rho}}{\ln \frac{1}{1+\rho}}} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Comparando (3.35) con (3.13), se desprende que la binomial negativa con f.g.p. (3.32)

puede ser obtenida como una Poisson con parámetro $\frac{\lambda}{\rho} \ln(1 + \rho)$ compuesta con una variable aleatoria que sigue una ley logarítmica con f.g.p. $\frac{\ln \frac{1+\rho-\rho x}{1+\rho}}{\ln \frac{1}{1+\rho}}$. Este mismo resultado se obtiene de otra manera en la sección siguiente.

Proceso estocástico de Polya

Análogamente a como se obtuvo la ecuación (3.31), considerando el modelo de urna de Polya dado por (3.27), si las extracciones ocurren en los instantes de tiempo $\frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots$, entonces, $P(n_w, mt)$ da la probabilidad de obtener n_w bolas blancas realizando extracciones en los instantes $t, t_1 = \frac{1}{m}, t_2 = \frac{2}{m}, t_3 = \frac{3}{m}, \dots$. El número $N_m(t)$ de bolas blancas extraídas de la urna en el tiempo t es un proceso de tiempo discreto.

De lo anterior se deduce que $\frac{1}{m}$ es una medida del intervalo de tiempo entre extracciones. Entonces, la relación entre el número total de extracciones y el tiempo total en el cual han sido realizadas viene dada por:

$$n = mt \quad (3.36)$$

Las relaciones análogas a (3.28), las cuales definen λ y ρ , resultan:

$$\begin{aligned} \gamma m &= \rho \\ pm &= \lambda \end{aligned} \quad (3.37)$$

De (3.36), se deduce que:

$$\begin{aligned} \frac{p}{\gamma} &= \frac{\lambda}{\rho} \\ \frac{1-p}{\gamma} &= \frac{m-\lambda}{\rho} \end{aligned} \quad (3.38)$$

El proceso en el tiempo discreto $N_m(t)$ se obtiene de (3.27) reemplazando n por mt . Reemplazando además el número combinatorio por funciones Γ , la ecuación (3.27) resulta:

$$P_N(n_w/n = mt) = \frac{\Gamma(mt + 1)}{n_w! \Gamma(mt - n_w + 1)} \frac{\Gamma(\frac{p}{\gamma} + n_w) \Gamma(\frac{1-p}{\gamma} + mt - n_w) \Gamma(\frac{1}{\gamma})}{\Gamma(\frac{1}{\gamma} + mt) \Gamma(\frac{p}{\gamma}) \Gamma(\frac{1-p}{\gamma})} \quad (3.39)$$

El proceso en el tiempo discreto $N_m(t)$ tiene un límite en el tiempo continuo $N(t)$. Considerando:

$$\begin{aligned} m &\rightarrow \infty \\ p &\rightarrow 0 \\ \gamma &\rightarrow 0 \end{aligned} \tag{3.40}$$

y $\frac{\lambda}{\rho} = cte.$, análogamente a como se obtuvo la ecuación (3.31), de (3.36), (3.37), (3.38), (3.39), y (3.40) se obtiene el proceso de Polya, [109]:

$$P_{N(t)}(N(t) = n_w) = \frac{\Gamma(\frac{\lambda}{\rho} + n_w)}{n_w! \Gamma(\frac{\lambda}{\rho})} \left(\frac{\rho t}{1 + \rho t} \right)^{n_w} \left(\frac{1}{1 + \rho t} \right)^{\frac{\lambda}{\rho}} \tag{3.41}$$

El proceso de Polya ha sido extensamente tratado en la bibliografía, [60], [109]. Como es analizado en [60], el proceso de Polya es un proceso de nacimientos puros no estacionario.

En este punto es importante realizar el siguiente análisis: tal como fue explicado previamente, la distribución asintótica del modelo de urnas de Polya, es decir, la binomial negativa, puede ser obtenida como una Poisson mezclada o como una Poisson compuesta. Sin embargo, el proceso de Polya dado en (3.41) no es un proceso de Poisson compuesto, como se demuestra a continuación.

En primer lugar se obtendrá la f.g.p. de (3.41), para ello se debe calcular la siguiente suma:

$$f_{N(t)}(z) = \sum_{n_w=0}^{\infty} P_{N(t)}(N(t) = n_w) z^{n_w} \tag{3.42}$$

A partir del desarrollo en serie de $(1 + \rho t - \rho t z)^{-\frac{\lambda}{\rho}}$, se puede demostrar que:

$$\sum_{n_w=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{\lambda}{\rho} + n_w)}{n_w!} \left(\frac{\rho t}{1 + \rho t} \right)^{n_w} z^{n_w} = \left(\frac{1 + \rho t}{1 + \rho t - \rho t z} \right)^{\frac{\lambda}{\rho}} \Gamma\left(\frac{\lambda}{\rho}\right) \tag{3.43}$$

de (3.43) y (3.41), la f.g.p. (3.42) resulta:

$$f_{N(t)}(z) = \left(\frac{1}{1 + \rho t - \rho t z} \right)^{\frac{\lambda}{\rho}} \tag{3.44}$$

La teoría de procesos de Poisson Compuestos puede verse en [60] y [98]. Un proceso de Poisson compuesto tiene una f.g.p. dada por, [60]:

$$h_Y(z, t) = e^{-\mu t} e^{\mu t h_X(z)} \quad (3.45)$$

Tal como es analizado en [60], el proceso de Poisson compuesto tiene incrementos independientes. Por lo tanto la f.g.p. cumple con la siguiente propiedad: Para todo $n > 0$, los n incrementos que corresponden a una partición finita de un intervalo deben ser mutuamente independientes. Es decir, que la f.g.p. debe cumplir con, [60]:

$$h_Y(z, t_1 + t_2 + \dots + t_n) = h_Y(z, t_1) h_Y(z, t_2) \dots h_Y(z, t_n) \quad (3.46)$$

Es fácil ver que la f.g.p. (3.44) no cumple con la propiedad (3.46). Consecuentemente, el proceso de Polya no es de incrementos independientes, y por lo tanto no puede ser expresado como un proceso de Poisson Compuesto.

Por otro lado, el proceso de Polya tampoco es homogéneo en el tiempo. La f.g.p. de un proceso homogéneo en el tiempo debe cumplir con la siguiente propiedad, [60]: sean $t_1 - t_2 = t_3 - t_4 = \Delta t$

$$h_Y(z, t_1 - t_2) = h_Y(z, t_3 - t_4) = h_Y(z, \Delta t) \quad (3.47)$$

Nuevamente, es fácil ver que la f.g.p. (3.44) no cumple con la propiedad (3.47).

Sin embargo, el proceso de Polya sí puede ser expresado como un proceso de Poisson mezclado con una densidad Gamma, ya que puede obtenerse como:

$$P_{N_w}(n_w, t) = \int_0^\infty e^{-\theta t} \frac{(\theta t)^{n_w}}{n_w!} u(\theta; \frac{\lambda}{\rho}, \rho) d\theta \quad (3.48)$$

Posteriormente, se demostrará que el proceso de Cernuschi & Saleme es un procesos de Poisson compuesto, y por lo tanto es de incrementos independientes.

Relación entre los procesos de nacimientos, el Proceso de Polya y los procesos de Poisson Compuestos

Seguidamente, se analiza una importante relación entre los procesos de Poisson compuestos y los procesos de nacimientos. El proceso puro de nacimientos queda definido por, [60]:

- i) Las transiciones directas desde un estado E_j sólo son posibles hacia un estado E_{j+1} .
- ii) Si en la época t el sistema está en el estado E_n , la probabilidad de un salto dentro de un intervalo de tiempo entre t y $t+h$ es igual a $\lambda_n h + o(h)$, mientras que la probabilidad de más de un salto dentro de este intervalo es $o(h)$.

Con las condiciones anteriores, la probabilidad $P_N(n; t)$ de que el sistema esté en el estado E_n en la época t está dada por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales, [60]: 1

$$\begin{aligned} P_N''(n; t) &= -\lambda_n P_N(n; t) + \lambda_{n-1} P_N(n-1; t) \quad n = 1, 2, \dots \\ P_N''(0; t) &= -\lambda_0 P_N(0; t) \end{aligned} \quad (3.49)$$

En particular, si $\lambda_n = \lambda_0$ $n = 0, 1, \dots$, se obtiene el proceso de Poisson.

El proceso de Polya (3.41) es solución del sistema de ecuaciones (3.49) donde los coeficientes λ_n dependen del tiempo y están dados por, [60]:

$$\lambda_n = \frac{\lambda + n\rho}{1 + \rho t} \quad (3.50)$$

Para obtener el sistema de ecuaciones que definen un proceso de Poisson compuesto, partiendo de la f.g.p. (3.45), se puede obtener la siguiente ecuación:

$$h_Y''(z, t) = (-\mu + \mu h_X(z)) h_Y(z, t) \quad (3.51)$$

Sean $P_N(n; t)$ y h_i las probabilidades que definen $h_Y(z, t)$ y $h_X(z)$ respectivamente. Teniendo en cuenta que:

$$h_Y''(z, t) = \sum_{j=0}^{\infty} P_N''(j; t) z^j \quad (3.52)$$

Desarrollando las f.g.p. $h_Y(z, t)$ y $h_X(z)$, y $h_Y''(z, t)$, se obtiene:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_N''(n; t)z^n = (-\mu + \mu \sum_{i=0}^{\infty} h_i z^i) \sum_{j=0}^{\infty} P_N(j; t)z^j \quad (3.53)$$

De la Ecuación (3.53), igualando los coeficientes con potencias iguales de z , se obtiene:

$$\begin{aligned} P_N''(n; t) &= -\mu P_N(n; t) + \mu \sum_{i=0}^n P_N(n-i; t)h_i \\ &= \mu(h_0 - 1)P_N(n; t) + \mu \sum_{i=1}^n P_N(n-i; t)h_i \quad n = 1, 2, \dots \\ P_N''(0; t) &= \mu(h_0 - 1)P_N(0; t) \end{aligned} \quad (3.54)$$

Observando el sistema de ecuaciones (3.54), es fácil ver que un proceso de Poisson compuesto queda definido reemplazando la condición i) anterior por:

- i) Las transiciones directas hacia un estado E_j sólo son posibles desde estados E_{j-i} , $i = 1, \dots, j$.

3.2.2. El modelo de urnas para contagio de Cernuschi & Saleme

El modelo de urnas de Cernuschi & Saleme

El modelo de contagio de Polya posee dos características fundamentales: por un lado, la extracción de una bola de un color determinado altera las probabilidades de todas las extracciones posteriores, ya que el agregado de bolas de un color altera el número y las proporciones de bolas en la urna. Por otro lado, el modelo de Polya presenta una simetría con respecto al color de la bola extraída, ya que el número de bolas del último color extraído que se agregan a la urna es el mismo cualquiera sea el color de la bola extraída.

Una modificación del modelo de Polya para que sea de memoria finita, es decir, sin la primer característica mencionada, fue realizado en [2].

Un modelo de urna para contagio con características diferentes del propuesto por Polya, fue propuesto en [32]. En este modelo, la probabilidad de un evento favorable en una dada extracción depende sólo del resultado de la extracción inmediata anterior, en lugar de depender del resultado de todas las extracciones anteriores. Además, no hay simetría con respecto a la alteración de las probabilidades de acuerdo con una dada extracción.

Existen muchos fenómenos donde la probabilidad de un dado evento depende del resultado del evento inmediato anterior en lugar de hacerlo con respecto a todos los anteriores. Además de los casos mencionados en la introducción, otros casos posibles pueden darse en Física, donde el estado de una partícula depende del estado de sus vecinas en un instante anterior. Tal caso podría acontecer en un cambio de fase, este ejemplo fue sugerido por F. Cernuschi.

El modelo de contagio propuesto en [32] es como sigue: De n urnas que contienen inicialmente w bolas blancas y b bolas negras, se realizan extracciones con reposición de la siguiente manera: si la bola extraída de una urna es blanca, entonces se agregan bolas blancas en la urna siguiente, de lo contrario, no se realiza ninguna alteración en la composición de las urnas. Luego se procede a realizar otra extracción de la urna siguiente.

Siguiendo este esquema, si p y q son las probabilidades originales de extraer una bola blanca o una bola negra respectivamente, las probabilidades para la siguiente urna quedan expresadas como αp y βq , donde:

$$\begin{aligned} p + q &= 1 \\ \alpha p + \beta q &= 1 \quad ; \quad 0 < \alpha p < 1 \quad ; \quad 0 < \beta q < 1 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Queda claro que para modelar el contagio, que es lo que nos interesa, debe ser $\alpha > 1$. Un valor de $\alpha < 1$ representaría la tendencia a que el proceso desaparezca, esto podría modelar por ejemplo, una campaña de vacunación.

Es importante destacar que el modelo representa una cadena de Markov de dos estados, [98]. La matriz de transición de esta cadena resulta:

$$\begin{pmatrix} \alpha p & \beta q \\ p & q \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

Es decir que cualquier cadena de Markov de dos estados queda representada por este modelo dando los valores apropiados de p , q , α y β . Por lo tanto, los resultados que se muestran a continuación, podrían ser aplicados en Cadenas de Markov.

Un modelo de un ferromagneto unidimensional fue analizado de una manera similar en [86]. Esta analogía es otra muestra de la conexión existente entre los procesos de contagio, los procesos de Markov y la Mecánica Estadística.

Para encontrar la probabilidad de extraer m_1 bolas blancas de n urnas, se consideran cuatro casos, [32]:

a) La primera bola es blanca y la última es negra

Llamemos r al número de alternancias, esto significa, un cambio entre una serie de extracciones de bolas blancas y una serie de bolas negras o viceversa. Luego, para este caso:

$$r = 2k + 1 \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.57)$$

Por lo tanto, la probabilidad de una dada configuración de m_1 extracciones de bolas blancas y r alternancias, en función de k está dada por:

$$P''_{1M_1, K}(m_1, k/n) = p^{m_1} q^{m_2} \alpha^{m_1-1-k} \beta^{k+1} \quad m_1 + m_2 = n \quad (3.58)$$

El número de ocurrencias de cada configuración (3.58) con m_1 extracciones de bolas blancas y r alternancias está dada por el número de maneras de distribuir m_1 extracciones en $k + 1$ grupos y m_2 extracciones en $k + 1$ grupos.

Este conteo resulta:

$$\begin{aligned} C_k^{m_1-1} &= \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k - 1)k!} \\ C_k^{m_2-1} &= \frac{(m_2 - 1)!}{(m_2 - k - 1)k!} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Entonces, la probabilidad de obtener m_1 extracciones de bolas blancas y r alternancias siendo la primera blanca y la última negra, está dada por (3.58) multiplicada por el número total de configuraciones (3.59):

$$\begin{aligned}
 P_{1M_1,K}(m_1, k/n) &= \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k - 1)!k!} \frac{(m_2 - 1)!}{(m_2 - k - 1)!k!} p^{m_1} q^{m_2} \alpha^{m_1-1-k} \beta^{k+1} \\
 m_1 + m_2 &= n \\
 0 \leq k &\leq m_1 - 1 \quad m_1, m_2 \geq 1 \\
 0 \leq k &\leq m_2 - 1
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

b) la primera bola es negra y la última bola es blanca

Este caso resulta del anterior invirtiendo el orden de sucesión en las extracciones. Es decir, comenzando desde el final. Consecuentemente:

$$\begin{aligned}
 r &= 2k + 1 \\
 P_{2M_1,K}(m_1, k/n) &= \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k - 1)!k!} \frac{(m_2 - 1)!}{(m_2 - k - 1)!k!} p^{m_1} q^{m_2} \alpha^{m_1-1-k} \beta^k \\
 m_1 + m_2 &= n \\
 0 \leq k &\leq m_1 - 1 \quad m_1, m_2 \geq 1 \\
 0 \leq k &\leq m_2 - 1
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

c) la primera y la última bola son blancas

En este caso, el número de alternancias sólo puede ser un número par. Entonces:

$$r = 2k \tag{3.62}$$

Ahora, el número total de configuraciones está dada por el número de maneras de distribuir m_1 bolas en $k + 1$ grupos y m_2 bolas en k grupos. Por lo tanto, la probabilidad de obtener m_1 bolas blancas en r alternancias siendo la primera y la última blancas queda expresada como:

$$\begin{aligned}
 P_{3_{M_1, K}}(m_1, k/n) &= \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k - 1)!k!} \frac{(m_2 - 1)!}{(m_2 - k)!(k - 1)!} p^{m_1} q^{m_2} \alpha^{m_1 - 1 - k} \beta^k \\
 m_1 + m_2 &= n \\
 0 < k &\leq m_1 - 1 \quad m_1 \geq 2, m_2 > 0 \\
 0 < k &\leq m_2 - 1
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

$$P_{3_{M_1, K}}(m_1, k/n) = p^{m_1} \alpha^{m_1 - 1} \quad k = m_2 = 0, \quad m_1 = n$$

d) La primera y la última bolas son negras

Haciendo un análisis análogo al anterior, este caso resulta:

$$\begin{aligned}
 r &= 2k \\
 P_{4_{M_1, K}}(m_1, k/n) &= \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k)!(k - 1)!} \frac{(m_2 - 1)!}{(m_2 - k - 1)!k!} p^{m_1} q^{m_2} \alpha^{m_1 - k} \beta^k \\
 m_1 + m_2 &= n \\
 0 < k &\leq m_1 \quad m_2 \geq 2, m_1 > 0 \\
 0 < k &\leq m_2 - 1
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

$$P_{4_{M_1, K}}(m_1, k/n) = q^{m_2} \quad k = m_1 = 0, \quad m_2 = n$$

De las ecuaciones (3.60) a (3.64), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 P_{1_{M_1}}(m_1/n) &= \sum_k P_{1_{M_1, K}}(m_1, k/n) \\
 P_{2_{M_1}}(m_1/n) &= \sum_k P_{2_{M_1, K}}(m_1, k/n) \\
 P_{3_{M_1}}(m_1/n) &= \sum_k P_{3_{M_1, K}}(m_1, k/n) \\
 P_{4_{M_1}}(m_1/n) &= \sum_k P_{4_{M_1, K}}(m_1, k/n)
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

y la probabilidad de obtener m_1 bolas blancas resulta:

$$P_{M_1}(m_1/n) = P_{1_{M_1}}(m_1/n) + P_{2_{M_1}}(m_1/n) + P_{3_{M_1}}(m_1/n) + P_{4_{M_1,K}}(m_1/n) \quad (3.66)$$

Distribución Asintótica del Modelo de Cernuschi & Saleme

La función característica y el valor medio asintótico para $n \rightarrow \infty$ fueron obtenidos en [32]. Aquí se considera un caso límite diferente, de (3.66), se obtiene la distribución límite cuando $n \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$, y $\alpha \rightarrow \infty$ con:

$$\begin{aligned} np &= \lambda \\ \alpha p &= 1 - \beta \\ 0 < \beta < 1 \end{aligned} \quad (3.67)$$

La diferencia entre el caso límite considerado en este caso y el considerado en [32], es análoga a la diferencia que existe entre los casos límites de la binomial que conducen, ya sea a la Poisson o a la Gaussiana.

De (3.67) se obtiene:

$$\frac{\alpha}{n} = \frac{1 - \beta}{\lambda} \quad (3.68)$$

De (3.67) y (3.68), considerando que m_1 permanece finito y:

$$\begin{aligned} n &\rightarrow \infty \\ p &\rightarrow 0 \\ \alpha &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (3.69)$$

el comportamiento asintótico de los factores involucrados en las ecuaciones (3.60) a (3.64) es el siguiente:

$$q^{m_2} = (1 - p)^{n - m_1} \approx (1 - p)^n = (1 - p)^{\frac{\lambda}{p}} \rightarrow e^{-\lambda} \quad (3.70)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{(m_2 - 1)!}{(m_2 - 1 - k)!k!} \alpha^{-k} &= \frac{(m_2 - k)(m_2 - k + 1) \cdots (m_2 - 1)}{k!} \alpha^{-k} \\
 &= \frac{(n - m_1 - k)(n - m_1 - k + 1) \cdots (n - m_1 - 1)}{k!} \alpha^{-k} \quad (3.71) \\
 &\approx \frac{1}{k!} \left(\frac{n}{\alpha} \right)^k = \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1 - \beta} \right)^k
 \end{aligned}$$

y de (3.67):

$$(\alpha p)^{m_1} = (1 - \beta)^{m_1} \quad (3.72)$$

De (3.70), (3.71) y (3.72), el comportamiento asintótico de $P_{1M_1,K}(m_1, k)$, $P_{2M_1,K}(m_1, k)$, $P_{3M_1,K}(m_1, k)$ y $P_{4M_1,K}(m_1, k)$ resulta:

$$\begin{aligned}
 P_{1M_1,K}(m_1, k/n) &\approx \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k - 1)!k!} \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1 - \beta} \right)^k \alpha^{-1} (1 - \beta)^{m_1} \beta^{k+1} e^{-\lambda} \\
 &0 \leq k \leq m_1 - 1 \quad m_1 \geq 1 \quad (3.73)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{2M_1,K}(m_1, k/n) &\approx \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k - 1)!k!} \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1 - \beta} \right)^k \alpha^{-1} (1 - \beta)^{m_1} \beta^k e^{-\lambda} \\
 &0 \leq k \leq m_1 - 1 \quad m_1 \geq 1 \quad (3.74)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{3M_1,K}(m_1, k/n) &\approx \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k - 1)!k!} \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1 - \beta} \right)^{k-1} \alpha^{-2} (1 - \beta)^{m_1} \beta^k e^{-\lambda} \\
 &k > 0 \quad m_1 \geq 2 \quad (3.75)
 \end{aligned}$$

$$P_{4M_1,K}(m_1, k/n) = (1 - \beta)^{m_1} \alpha^{-1} \quad k \approx 0 \quad m_1 \geq 2$$

$$\begin{aligned}
P_{4_{M_1, K}}(m_1, k/n) &\approx \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k)!(k - 1)!} \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1 - \beta} \right)^k (1 - \beta)^{m_1} \beta^k e^{-\lambda} \\
&0 \leq k \leq m_1 - 1 \quad m_1 > 0 \\
P_{4_{M_1, K}}(m_1, k/n) &= e^{-\lambda} \quad k = 0 \quad m_1 = 0
\end{aligned} \tag{3.76}$$

Los factores con potencias negativas en $\alpha = \frac{1-\beta}{p}$, α^{-1} en (3.73) y (3.74), y α^{-2} en (3.75) tienden a cero para $p \rightarrow 0$. Estos casos corresponden a que la primera y/o la última bola sean blancas. Estas probabilidades tienden a cero debido a que la probabilidad de que una bola en particular sea blanca tiende a cero. Entonces, la única probabilidad mayor que cero es $P_4(m_1, k)$, dada por (3.76). Como resultado, el valor asintótico de $P_4(m_1)$ se obtiene como:

$$\begin{aligned}
P_{4_{M_1, K}}(m_1/n) &\approx P_{M_1}(m_1) = \sum_{k=1}^{m_1} \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k)!(k - 1)!} \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1 - \beta} \right)^k (1 - \beta)^{m_1} \beta^k e^{-\lambda} \\
&m_1 > 0 \\
P_{4_{M_1, K}}(m_1, k/n) &\approx P_{M_1}(m_1) = e^{-\lambda} \quad k = m_1 = 0
\end{aligned} \tag{3.77}$$

La distribución asintótica del modelo de Cernuschi & Saleme obtenida como una Poisson Compuesta

Seguidamente, se obtiene la f.g.p. de (3.77) dada por:

$$f(x) = \sum_{m_1=0}^{\infty} P(m_1) x^{m_1} \tag{3.78}$$

Luego:

$$f(x) = e^{-\lambda} + \sum_{m_1=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{m_1} \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - k)!(k - 1)!} \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1 - \beta} \right)^k (1 - \beta)^{m_1} \beta^k e^{-\lambda} x^{m_1} \tag{3.79}$$

Tomando en cuenta que la serie (3.79) es una serie de términos positivos, cambiando el orden de las sumas y tomando en cuenta que la suma en k también va hasta infinito, la ecuación (3.79) resulta:

$$f(x) = e^{-\lambda} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\lambda}{1-\beta} \right)^k \beta^k \frac{1}{(k-1)!} e^{-\lambda} \sum_{m_1=k}^{\infty} \frac{(m_1-1)!}{(m_1-k)!} (1-\beta)^{m_1} x^{m_1} \quad (3.80)$$

Considerando la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \sum_{m_1=k}^{\infty} \frac{(m_1-1)!}{(m_1-k)!} z^{m_1} &= \sum_{m_1=k}^{\infty} (m_1-k+1) \cdots (m_1-1) z^{m_1} \\ &= \sum_{m_1=k}^{\infty} z^k \frac{d^{k-1}}{dz^{k-1}} z^{m_1-1} = \sum_{m_1=1}^{\infty} z^k \frac{d^{k-1}}{dz^{k-1}} z^{m_1-1} \\ &= z^k \frac{d^{k-1}}{dz^{k-1}} \left(\sum_{m_1=1}^{\infty} z^{m_1-1} \right) \\ &= z^k \frac{d^{k-1}}{dz^{k-1}} \left(\frac{1}{1-z} \right) = z^k \frac{(k-1)!}{(1-z)^k} \end{aligned} \quad (3.81)$$

Usando (3.81), la ecuación (3.80) resulta:

$$f(x) = e^{-\lambda} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[\frac{\lambda \beta x}{1-(1-\beta)x} \right]^k e^{-\lambda} \quad (3.82)$$

es fácil ver que la ecuación (3.82) es una serie exponencial, después de algunas simplificaciones, esta resulta:

$$f_{M_1}(x) = e^{-\lambda} e^{\lambda \frac{\beta x}{1-(1-\beta)x}} \quad (3.83)$$

Se debe notar que la ecuación (3.83) conduce a la f.g.p. de una Poisson en ausencia de contagio para $\alpha = 1, \beta = 1$.

Comparando (3.83) con (3.13), se deduce que la f.g.p. (3.83) corresponde a una Poisson compuesta. La variable aleatoria que compone a una Poisson tiene la f.g.p.:

$$g(x) = \frac{\beta x}{1-(1-\beta)x} \quad (3.84)$$

La variable aleatoria correspondiente a (3.84) es una geométrica:

$$P_N(n) = \beta (1 - \beta)^{n-1} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.85)$$

Este límite asintótico del modelo de contagio de Cernuschi & Saleme y el calculado en [32] son análogos a los diferentes límites de los ensayos de Bernoulli que tienden a la distribución de Poisson o a la Gaussiana.

Proceso de Cernuschi & Saleme

Tal como fue considerado en la sección previa, la única probabilidad mayor que cero en el caso límite es (3.64), $P_{4_{M_1, K}}(m_1, k, n)$. El proceso de Cernuschi & Saleme se obtiene de (3.64) de la misma manera como fue obtenido el proceso de Polya a partir de (3.27).

Reescribiendo (3.64) de otra manera, teniendo en cuenta que $q = 1 - p$, $m_2 = n - m_1$ y utilizando funciones Gamma en lugar de los factoriales del segundo número combinatorio, resulta:

$$\begin{aligned} P_{M_1, K}(m_1, k/n) &= \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - 1)!(k - 1)!} \frac{\Gamma(n - m_1)}{\Gamma(n - m_1 - k)} k! \times \\ &\quad \times (p\alpha)^{m_1} (1 - p)^{n - m_1} \alpha^{-k} \beta^k \\ m_1 + m_2 &= n \\ 0 < k &\leq m_1 \quad m_2 \geq 2, m_1 > 0 \\ 0 < k &\leq m_2 - 1 \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$P_{M_1, K}(m_1, k/n) = (1 - p)^n \quad k = m_1 = 0$$

Tal como fue obtenido el proceso de Polya, de manera de considerar el proceso de tiempo discreto $N_m(t)$, se define $n = mt$. Entonces, las relaciones análogas a (3.67), (3.68) y (3.69) resultan:

$$\begin{aligned} mp &= \lambda \\ \alpha p &= 1 - \beta \\ 0 < \beta &< 1 \end{aligned} \quad (3.87)$$

$$\frac{\alpha}{m} = \frac{1 - \beta}{\lambda} \quad (3.88)$$

De (3.86), considerando $m_1 \ll m_2 \approx n = mt$, el proceso de tiempo discreto $N_m(t)$ resulta:

$$\begin{aligned} P_{M_1, K}(m_1, k; p, \alpha, mt) &= \frac{(m_1 - 1)!}{(m_1 - 1)!(k - 1)!} \frac{\Gamma(mt - m_1)}{\Gamma(mt - m_1 - k)k!} \times \\ &\times (p\alpha)^{m_1} (1 - p)^{mt - m_1} \alpha^{-k} \beta^k \\ &0 < k \leq m_1 \quad m_1 > 0 \end{aligned} \quad (3.89)$$

$$P(m_1, k; p, \alpha, mt) = (1 - p)^{mt} \quad k = m_1 = 0$$

Los casos límite son:

$$\begin{aligned} m &\rightarrow \infty \\ p &\rightarrow 0 \\ \alpha &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (3.90)$$

De (3.89), el límite continuo en el tiempo $N(t)$ del proceso discreto en el tiempo $N_m(t)$ se obtiene como:

$$P_{N(t), K}(N(t) = m_1, k) = \lim_{\substack{m \rightarrow \infty \\ p \rightarrow 0 \\ \alpha \rightarrow \infty}} P_{M_1, K}(m_1, k; p, \alpha, mt) \quad (3.91)$$

Realizando los cálculos correspondientes, la ecuación (3.91) resulta:

$$\begin{aligned} P_{N(t)}(N(t) = m_1, k) &= \binom{m_1 - 1}{k - 1} \left(\frac{\lambda t}{1 - \beta} \right)^k \times \\ &\times \frac{(1 - \beta)^{m_1}}{k!} \beta^k e^{-\lambda t} \\ &0 < k \leq m_1 \quad m_1 > 0 \end{aligned} \quad (3.92)$$

$$P(N(t) = m_1, k) = e^{-\lambda t} \quad k = m_1 = 0$$

Se debe notar que la ecuación (3.92) es la de (3.76) pero reemplazando λ por λt . Por lo tanto, la f.g.p. de (3.92) resulta:

$$f_{M_1}(x, t) = e^{-\lambda t} e^{\lambda t \frac{\beta x}{1-(1-\beta)x}} \quad (3.93)$$

La ecuación (3.93) tiene la forma (3.45) correspondiente a un proceso de Poisson Compuesto. Por lo tanto, el proceso de Cernuschi & Saleme es un proceso de Poisson compuesto donde la variable que compone a la Poisson sigue una distribución geométrica.

Capítulo 4

Modelo de Cadenas de Eventos Raros

4.1. Descripción del Modelo de Cadenas de Eventos Raros

En el modelo de Cadenas de Eventos Raros, tal como fue originalmente desarrollado en [30], se estudia la producción de eventos múltiples, de manera que las ocurrencias pueden ser de multiplicidad simple, doble, triple, etc.

De esta manera, la probabilidad de n eventos se obtiene como la probabilidad de obtener n_1 ocurrencias simples, n_2 ocurrencias dobles, n_3 ocurrencias triples, \dots . La variable aleatoria N_i da el número de ocurrencias de multiplicidad i .

En este modelo, la ley de probabilidad de cada ocurrencia de multiplicidad i sigue una ley de probabilidad de Poisson con parámetro $\lambda_i > 0$:

$$P_{N_i}(n_i) \equiv P(N_i = n_i) = \frac{\lambda_i^{n_i}}{n_i!} e^{-\lambda_i} \quad (4.1)$$

Se asume además que las variables aleatorias N_i son independientes. Por lo tanto, la probabilidad de obtener n_1 ocurrencias simples, n_2 ocurrencias dobles, n_3 ocurrencias triples, \dots , es:

$$P_{N_1, N_2, N_3, \dots}(n_1, n_2, n_3, \dots; \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots) = \frac{\lambda_1^{n_1}}{n_1!} \frac{\lambda_2^{n_2}}{n_2!} \dots e^{-(\lambda_1 + \lambda_2 + \dots)} \quad (4.2)$$

El número total de eventos es:

$$N = N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + iN_i + \dots \quad (4.3)$$

Entonces, la probabilidad de obtener n eventos está dada por la suma de todas las expresiones de la forma (4.2) con la restricción:

$$n = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + in_i + \dots \quad (4.4)$$

esto resulta en:

$$P_N(n) \equiv P_N(n, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots) = \sum_{n=n_1+2n_2+3n_3+\dots+in_i+\dots} \frac{\lambda_1^{n_1}}{n_1!} \frac{\lambda_2^{n_2}}{n_2!} \dots e^{-(\lambda_1 + \lambda_2 + \dots)} \quad (4.5)$$

Como fue considerado en [30], las probabilidades dadas por la ecuación (4.5) corresponden a los coeficientes de x^n en el desarrollo de:

$$f_N(x) = e^{-(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots)} e^{(\lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \lambda_3 x^3 + \dots)} \quad (4.6)$$

donde $f(x) = \sum P_N(n)x^n$ es la p.g.f. de la variable aleatoria $N = \sum_{i=1}^{\infty} iN_i$.

La f.g.p. (4.6) es la que corresponde al modelo de Cadena de Eventos Raros. Es decir, una cadena de eventos de Poisson independientes con distinta multiplicidad, tal como se ha explicado. A partir de la f.g.p. (4.6), pueden obtenerse distintas distribuciones considerando que existe una relación entre los parámetros λ_i . Esta relación o ley de variación de los parámetros debe elegirse adecuadamente de acuerdo al fenómeno considerado. Introduciendo la siguiente ley de variación de los λ_i :

$$\lambda_i = \lambda_1 \frac{a^{i-1}}{i} \quad (4.7)$$

Yule obtuvo la distribución asintótica del modelo de contagio de Polya, tal como se

explicará posteriormente.

El modelo considerado en [30], introduce una relación distinta de (4.7) entre los parámetros de las probabilidades de ocurrencias de distinta multiplicidad. Como se observa de (4.7), los λ_i siempre disminuyen al aumentar i .

En [30] se propone una ley de variación alternativa en la cual los λ_i aumentan hasta alcanzar cierto máximo, a partir del cual comienzan a disminuir. Este caso es útil entonces para representar ciertos fenómenos como ser accidentes en autopistas, llamadas telefónicas, y también puede ser aplicado en clasificación por agrupamiento “clustering”. Los parámetros de Poisson están relacionados por la siguiente ecuación, [30]:

$$\lambda_i = \lambda_1 \frac{a^{i-1}}{i!} \quad i = 2, 3, \dots \quad a > 0 \quad (4.8)$$

De (4.8) se obtiene:

$$\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i} = \frac{a}{i+1} \quad (4.9)$$

La última expresión muestra que λ_i se incrementa con i para $1 \leq i+1 < a$, y decrece para $i+1 > a$.

Usando la relación (4.8), la ecuación (4.6) resulta:

$$f_N(x) = e^{-\frac{\lambda_1}{a}e^a} \frac{\lambda_1}{a} e^{ax} \quad (4.10)$$

De la ecuación (4.10) resulta, [30]:

$$\begin{aligned} P_N(0) &= e^{-\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)} \\ P_N(n) &= e^{-\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)} \frac{a^n}{n!} \sum_{m=1}^n \left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\} \left(\frac{\lambda_1}{a} \right)^m \quad n > 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

donde $\left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\}$ son los números de Stirling de segunda especie, [94], [89]. Se da una prueba alternativa de este resultado en la sección siguiente.

La evaluación de la última ecuación se hace difícil para valores grandes de n .

Consecuentemente, en [30], se utiliza el método de “steepest descent”, [50], [64]. De esta manera se pueden obtener con gran precisión y para valores no muy grandes de n los coeficientes de x^n en el desarrollo en serie de la ecuación (4.10). La aplicación del método para obtener la probabilidad de n eventos para valores grandes de n da, [30]:

$$P_N(n) \approx \frac{e^{-\frac{\lambda_1}{a}} e^a}{\sqrt{2\pi}} \frac{\frac{n}{e^{ax_n}}}{x_n^n \sqrt{n(ax_n + 1)}} \quad (4.12)$$

donde x_n está dada por:

$$e^{ax_n} = \frac{n}{\lambda_1 x_n} \quad (4.13)$$

Los momentos de la variable aleatoria N pueden ser obtenidos de las sucesivas derivadas de $f(x)$ evaluadas en $x = 1$. La esperanza de N se obtiene entonces como:

$$E(N) = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=1} = \lambda_1 e^a \quad (4.14)$$

La varianza puede ser obtenida de $E(N^2)$ usando $Var(N) = E(N^2) - E(N)^2$, donde $E(N^2)$ está dada por:

$$E(N^2) = \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=1} + E(N) \quad (4.15)$$

resultando:

$$Var(N) = \lambda_1 e^a (a + 1) \quad (4.16)$$

4.2. Aplicaciones del modelo de Cernuschi & Castagnetto a un estudio de Confiabilidad y Procesos de Cola

La producción de fallas y el estudio de confiabilidad han sido temas de gran importancia en la ingeniería. La finalidad de este estudio radica en poder predecir la producción de fallas de un sistema o poder medir la confiabilidad del mismo. Para lograr este objetivo, y dado que la ocurrencia de fallas es un evento aleatorio, se trata de encontrar una distribución de probabilidad a la que se ajusten los datos reales. De esta manera, para ajustar distintos tipos de datos, se han propuesto un gran número de distribuciones, [6], [56].

También los procesos de cola han sido ampliamente analizados, estos resultan de gran aplicación en organización de la producción y distintos casos de ingeniería de software.

La utilidad de la distribución de Poisson en el análisis de fallas y procesos de cola es bien conocida, [60]. Esto proviene del hecho de que la distribución binomial con parámetros k y p converge a la distribución de Poisson con parámetro $\lambda = kp$ cuando $k \rightarrow \infty$ y λ permanece constante. Es decir que cuando la probabilidad de una falla es baja, las fallas ocurren en forma independiente, y el número de eventos de posibles fallas tiende a infinito, la probabilidad de fallas se ajusta muy bien a una distribución de Poisson. En este caso, la hipótesis de independencia es fundamental. Cuando las fallas no son independientes o cuando la probabilidad de estas cambia después de que ha ocurrido alguna de ellas, la ley de probabilidad se aparta de la distribución de Poisson. En estos casos, es usual tratar con distribuciones de Poisson compuestas. Sería importante disponer de alguna caracterización de las distribuciones de Poisson compuestas, para poder saber de antemano a que distribución en particular se ajustan los datos. Algunos teoremas de caracterización para algunas distribuciones ya han sido estudiados en la bibliografía, [45]. Sería importante encontrar caracterizaciones para toda la familia de distribuciones de Poisson compuestas.

En lo que sigue, analizamos datos de producción de fallas y arribos en un proceso

de cola en los cuales el modelo de Cadena de Eventos Raros se ajusta muy bien, este análisis continúa el desarrollo presentado en [14].

Una característica importante de algunos modelos de producción de fallas o procesos de cola es que la tasa de producción de eventos no es necesariamente constante, [82]. Esta característica es fundamental para analizar sistemas reales con confiabilidad creciente, o procesos de cola, en los cuales la tasa de arribo de clientes depende del número que ya existe en la cola.

Ciertos modelos con esta característica han sido analizados en [82]. El modelo de Cadena de Eventos raros presenta la característica señalada, dado que la probabilidad de ocurrencia del primer evento puede ser baja, pero una vez ocurrido este, la probabilidad de un segundo aumenta, y así sucesivamente hasta alcanzar un máximo de acuerdo con el valor del parámetro a , como se vio en las secciones anteriores.

Este tipo de modelos analizados en [82] se conocen como modelos con cero modificado. A modo de ejemplo, se muestran los resultados de aplicar el modelo propuesto en [30] y los otros analizados en [82] y se compara con los datos obtenidos con otros modelos. El primer juego de datos presentados en la tabla 13 fue obtenido de un estudio de confiabilidad, [24]. El segundo juego de datos, correspondientes a las tablas 14 y 15, fue obtenido de un estudio de colas, [136]. Los datos que se muestran en las tablas 13, 14, y 15 corresponden al valor de la variable aleatoria N , (número total de eventos), y las frecuencias observadas. Los modelos analizados en [82] son: el modelo compuesto, el modelo de nacimientos puros y la distribución de Poisson estimando su parámetro de dos maneras: utilizando máxima verosimilitud y de manera de ajustar la frecuencia de ceros. En las tablas 13, 14 y 15, se muestran también las frecuencias obtenidas con los modelos analizados en [82].

El modelo compuesto analizado en [82] está dado por la siguiente función de probabilidad:

$$p(x; \theta, \mu) = \begin{cases} \theta & x = 0 \\ \frac{(1 - \theta) \mu^x}{(e^\mu - 1) x!} & x = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (4.17)$$

el modelo de nacimientos puros analizado en [82] está dado por el siguiente sistema

de ecuaciones diferenciales, (ver también 3.49):

$$\begin{aligned} P_0''(t) &= -\lambda_0 P_0(t) \\ P_i''(t) &= -\lambda P_i(t) + \lambda P_{(i-1)}(t) \quad i = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (4.18)$$

donde $P_0(0) = 1$ y $P_i(0) = 0, i = 1, 2, \dots$. Se debe notar que si $\lambda_0 = \lambda$ en (4.18), se obtiene el proceso de Poisson. La diferencia entre λ_0 y λ es lo que lo convierte en un proceso de cero modificado.

Los parámetros λ_1 y a del modelo de Cadena de Eventos Raros, son estimados utilizando máxima verosimilitud y el método de momentos.

Los datos que se muestran a continuación en la tabla 4.1, han sido obtenidos de un estudio de confiabilidad sobre consolas PPI en 6278 horas de operación, realizado en la compañía aérea Hughes, [136].

Número de Fallas	0	1	2	3 o más
Observadas	8	4	3	4
Mod. Compuesto	8	4.2	3.6	3.3
Nacim. Puros	8	4.3	3.4	3.3
Poisson MLE	5.7	6.9	4.1	2.3
Poisson Ajuste en cero	8	6.9	3.0	1.1
C & C	7.9	3.9	3.0	3.9

Cuadro 4.1: Datos de Confiabilidad. Con C & C se indica el modelo de Cernuschi & Castagnetto

Se debe notar que no es posible aplicar el método de los momentos para los datos de la tabla 13 debido a que sólo las frecuencias para 1, 2, y 3 o más fallas, son los únicos datos disponibles en [136]. Por lo tanto, no es posible obtener el valor medio y la varianza de las muestras. Sin embargo, es posible aplicar el método de máxima verosimilitud, debido a que la probabilidad de 3 o más fallas, $P_N(n \geq 3)$, se obtiene como $P_N(n \geq 3) = 1 - P_N(n = 0) - P_N(n = 1) - P_N(n = 2)$.

El juego de datos que se muestra en las Tablas 14 y 15, [82], han sido obtenidos de dos estudios de procesos de cola realizados, [24]. Estos estudios corresponden a depósitos de herramientas en una fábrica de aviones. Los depósitos almacenan una

variedad de herramientas en las salas de máquinas y en las líneas de montaje.

Este ejemplo muestra la importancia del estudio de teoría de colas en la ingeniería. En este caso, la importancia radica en poder determinar el número adecuado de cajeros para atender los pedidos en los depósitos de herramientas. Esta es una solución de compromiso, ya que por un lado, los capataces se quejan porque los mecánicos tardan mucho tiempo en los depósitos, lo cual implica aumentar el número de cajeros. Por otro lado, con el fin de reducir costos, las áreas de gerencia tienden a reducir el personal. Consecuentemente, este estudio fue realizado para determinar el número adecuado de cajeros en los depósitos. Seguidamente, se muestran los datos correspondientes a mecánicos haciendo cola en los respectivos depósitos de la sala de máquinas y de la línea de montaje, por tiempo medio de atención, [24].

Número de Arribos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	χ^2
Observados	272	306	213	117	44	12	6	5	1	
Mod. Compuesto	272	289	228	120	47	15	4	1	0	27.27
Nac. Puros	272	292	225	119	48	15	4	1	0	23.44
Poisson MLE	233	334	239	114	41	12	3	1	0	57.81
Poisson a. ceros	272	348	222	95	30	8	2	0	0	123.46
C & C (ML)	272	309	211	110	48	18	6	2	1	8.02
C & C (Mom.)	274	307	210	110	48	18	6	2	1	7.83

Cuadro 4.2: Proceso de Cola. Depósito de herramientas de la Sala de máquinas. Con C & C se indica el modelo de Cernuschi & Castagnetto

Número de Arribos	0	1	2	3	4	5	6	7	χ^2
Observados	91	109	67	52	22	8	5	2	
Mod. Compuesto	91	95	85	51	23	8	2	1	11.63
Nac. Puros	91	96	83	50	23	9	3	1	9.33
Poisson MLE	72	115	92	49	20	6	2	0	26.4
Poisson ajuste de ceros	91	124	85	38	13	4	1	0	64.6
C & C (ML)	91	104	77	45	22	10	4	1	3.54
C & C (Mom.)	91	105	78	45	22	8	5	2	3.61

Cuadro 4.3: Proceso de cola. Depósito de la línea de montaje. El modelo de Cernuschi & Castagnetto se indica como C & C

En las Tablas 14 y 15, se muestran las frecuencias obtenidas utilizando los modelos analizados en [82], y las que se obtienen con el modelo de Cadenas de Eventos Raros. Las frecuencias calculadas han sido redondeadas a enteros.

También, se muestra el nivel de confianza en los datos de acuerdo al test chi-cuadrado. Tal como se menciona en [82], no tiene sentido aplicar la estadística chi-cuadrado en los datos de confiabilidad de la tabla 13 debido a que la muestra es demasiado pequeña.

Las conclusiones que pueden obtenerse de los resultados mostrados en las Tablas 4.1, 4.2, y 4.3, son las siguientes: Los modelos que poseen dos parámetros de ajuste, el modelo compuesto y el modelo de Cadena de Eventos Raros, ajustan mejor que el modelo de Poisson simple independientemente del método de estimación utilizado. El modelo de Cadena de Eventos Raros ajusta mucho mejor que el resto para los datos de confiabilidad y ligeramente mejor para los datos del fenómeno de cola. Se debe notar que el modelo propuesto, ajusta mejor que los otros los datos reales correspondientes a los procesos de cola, para los valores mas altos de arribos. Como puede observarse, la estimación por momentos y por máxima verosimilitud de λ_1 y a dan resultados similares. Un análisis extensivo acerca de ambos métodos de estimación es realizado en [56]. Se debe notar que el método de momentos es matemáticamente mucho mas simple que el método de máxima verosimilitud.

Los resultados del test chi-cuadrado indican que para un nivel de significancia del 5%, sólo el modelo de Cadena de Eventos Raros no posee discrepancia significativa con los datos reales para los datos de la tabla 4.2. Para los datos de la tabla 4.3, sólo los datos correspondientes al modelo de Poisson son significantes. Los datos del test chi-cuadrado que se muestran en ambas tablas, indican que el modelo de Cadena de Eventos Raros, ajusta los datos reales mejor que los otros.

En la tabla 4.4, se muestran los valores estimados de los parámetros del modelo de Cadena de Eventos Raros.

Recordando que el parámetro a indica la tendencia de los eventos a ser de una multiplicidad mayor, los valores de la tabla 4.4 muestran qué ocurrencias con mayor índice de multiplicidad están presentes en los datos de confiabilidad. Ocurrencias mas simples están presentes en los datos del proceso de cola, tal como es indicado por el

Parámetro	λ_1	a
tabla 4.1	0.498	1.017
tabla 4.2 (MLE)	1.12	0.24
tabla 4.2 (ME)	1.13	0.23
tabla 4.3 (MLE)	1.14	0.34
tabla 4.3 (ME)	1.2	0.27

Cuadro 4.4: Valores estimados de los parámetros del modelo de Cernuschi & Castagnetto para los casos analizados

bajo valor de a para estos casos.

4.3. Distribución Conjunta de Ocurrencias y Eventos

En esta sección, se extiende el modelo original tomando en cuenta el número total m de ocurrencias en las cuales el número n de eventos ocurren.

Por ejemplo, en el caso de accidentes automovilísticos en una carretera de tráfico denso, se considera el número total de accidentes y el número total de autos involucrados en estos accidentes, en un período de tiempo.

De manera de considerar n eventos producidos en m ocurrencias, además del número total de eventos, ver ecuación (4.3), es necesario tener en cuenta el número total de ocurrencias.

$$M = N_1 + N_2 + N_3 + \cdots + N_i + \cdots \quad (4.19)$$

Notar que $N \geq M$. Por lo tanto:

$$P_{N,M}(n, m) = \sum_{\substack{n=n_1+2n_2+3n_3+\dots+n_i+\dots \\ m=n_1+n_2+n_3+\dots+n_i+\dots}} \frac{\lambda_1^{n_1}}{n_1!} \frac{\lambda_2^{n_2}}{n_2!} \cdots e^{-(\lambda_1+\lambda_2+\dots)} \quad (4.20)$$

donde las probabilidades dadas por la ecuación (4.2), se han sumado con las condiciones dadas por la ecuación (4.4) y:

$$m = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_i + \cdots \quad (4.21)$$

Definiendo la función generadora de probabilidad:

$$f_{N,M}(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{N,M}(n, m) x^n y^m \quad (4.22)$$

entonces, operando análogamente a como se obtuvo (4.6), las probabilidades de la producción de n eventos en m ocurrencias, dados por la ecuación (4.20), corresponden a los coeficientes de $x^n y^m$ en la expansión en serie de:

$$f_{N,M}(x, y) = e^{-(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \cdots)} e^{y(\lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \lambda_3 x^3 + \cdots)} \quad (4.23)$$

Introduciendo la relación (4.8), la expresión anterior resulta:

$$f_{N,M}(x, y) = e^{-\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)} \frac{\lambda_1}{e^a} y (e^{ax} - 1) \quad (4.24)$$

Notar que, [94], [89]:

$$\frac{1}{m!} \left(\frac{d^n (e^x - 1)^m}{dx^n} \right)_{x=0} = \frac{1}{m!} \sum_{i=0}^m \binom{m}{i} i^n (-1)^{m-i} = \left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\} \quad (4.25)$$

donde $\left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\}$ son los números de Stirling de segunda especie, [94], con $\left\{ \begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} \right\} = 1$, $\left\{ \begin{matrix} n \\ 0 \end{matrix} \right\} = 0$ para $n > 0$, y $\left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\} = 0$ para $m > n$.

Por lo tanto, de las ecuaciones (4.24) y (4.25), la probabilidad conjunta de la producción de n eventos y m ocurrencias, se obtiene como:

$$\begin{aligned}
P_{N,M}(0,0) &= e^{-\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)} \\
P_{N,M}(n,m) &= \frac{e^{-\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)} a^n}{n!} \left(\frac{\lambda_1}{a}\right)^m \begin{Bmatrix} n \\ m \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{4.26}$$

En particular, se debe notar que la ecuación (4.11) se puede obtener directamente de la ecuación (4.26).

La probabilidad marginal $P_M(m)$ puede obtenerse como $P_M(m) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{N,M}(n,m)$, o del coeficiente de y^m en el desarrollo de (4.24) haciendo $x = 1$, ver ecuación (4.22), lo cual resulta en:

$$P_M(m) = \frac{e^{-\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)}}{m!} \left(\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)\right)^m \tag{4.27}$$

Como se ve claramente, la variable aleatoria $M = \sum_{i=1}^{\infty} N_i$ tiene una distribución con parámetro

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{a} (e^a - 1) \tag{4.28}$$

4.4. El modelo de Cadenas de Eventos Raros como una Distribución de Poisson Compuesta

Una propiedad importante del modelo considerado es que puede ser expresado como una Poisson compuesta con una Poisson Truncada en Cero. Esta ultima distribución de probabilidad surge como una modificación de la Poisson cuando el evento cero es muy difícil o imposible de ser observado. Tal caso acontece por ejemplo cuando se quieren computar los accidentes de trabajo en una fábrica con operarios temporales, en estos casos es difícil computar los empleados que no han tenido accidentes. Esta distribución ha sido extensamente estudiada en la bibliografía, [49], [120], [156].

Dado que:

$$P_{N,M}(n,m) = P_{N,M}(n/m)P_M(m) \tag{4.29}$$

usando (4.26) y (4.27), $P_{N/M}(n/m)$ se obtiene como:

$$P_{N/M}(n/m) = \frac{m! \binom{n}{m} \frac{a^n}{n!}}{(e^a - 1)^m} \quad (4.30)$$

En lo que sigue, se demuestra que la ecuación (4.30) puede ser obtenida como la probabilidad de la suma de m variables aleatorias independientes, e idénticamente distribuidas con una Poisson Truncada en Cero.

Sean X_i , variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas con una Poisson Truncada en Cero con parámetro $a > 0$.

$$P_{X_i}(x_i) = \frac{1}{(e^a - 1)} \frac{a^{x_i}}{x_i!} \quad x_i = 1, 2, 3, \dots \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.31)$$

Entonces, la probabilidad $P_{X/M}(x_1 + x_2 + \dots + x_M = n/M = m)$ de la suma $X = \sum_{i=1}^m X_i$ de m i.i.d Poisson Truncada en Cero variables aleatorias, X_1, X_2, \dots, X_M , está dada por:

$$P_{X/M} \left(\sum_{i=1}^M x_i = n/M = m \right) = \sum_{n=x_1+x_2+\dots+x_m} \prod_{i=1}^m \frac{1}{(e^a - 1)} \frac{a^{x_i}}{x_i!} \quad (4.32)$$

$$x_i = 1, 2, \dots$$

Definiendo C_n como el coeficiente de z^n en el desarrollo en serie de:

$$g(z) = (e^{az} - 1)^m \quad (4.33)$$

entonces:

$$C_n = \sum_{n=x_1+x_2+\dots+x_m} \prod_{i=1}^m \frac{a^{x_i}}{x_i!} \quad (4.34)$$

De las ecuaciones (4.32) y (4.34):

$$P_{X/M} \left(\sum_{i=1}^M X_i = n / M = m \right) = \frac{C_n}{(e^a - 1)^m} \quad (4.35)$$

Los coeficientes C_n pueden ser explícitamente obtenidos de la ecuación (4.33) usando

(4.25) como:

$$C_n = \left(\frac{d^n (e^{az} - 1)^m}{dz^n} \right)_{z=0} = m! \left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\} \frac{a^n}{n!} \quad (4.36)$$

De (4.35) y (4.36):

$$P \left(\sum_{i=1}^M X_i = n / M = m \right) = \frac{m! \left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\} \frac{a^n}{n!}}{(e^a - 1)^m} \quad (4.37)$$

Comparando las ecuaciones (4.30) y (4.37) resulta claro que $P_{N/M}(n/m)$ puede ser obtenida como la probabilidad de la suma de m i.i.d. variables aleatorias Poisson Truncadas en Cero.

Como resultado, el modelo propuesto en [30], puede ser analizado como una probabilidad de Poisson Compuesta con una probabilidad de Poisson Truncada en Cero.

De (4.30), o usando la equivalencia anterior, la esperanza condicional de N dado $M = m$ se obtiene como:

$$E(N/M = m) = ma \frac{e^a}{(e^a - 1)} \quad (4.38)$$

y la varianza condicional está dada por:

$$Var(N/M = m) = \frac{m a e^a (e^a - 1 - a)}{(e^a - 1)^2} \quad (4.39)$$

4.5. Inclusión de Ocurrencias de Multiplicidad Cero

Se debe notar que no se han considerado ocurrencias en las cuales ninguno de los eventos de interés ocurren. Este caso puede ser considerado en el modelo. En el ejemplo de los accidentes de automóviles, este caso correspondería a considerar el número de accidentes N_0 en los que no intervengan ningún automóvil.

Para este caso, definiendo N^* como el número total de eventos:

$$N^* = 0 \cdot N_0 + 1 \cdot N_1 + 2 \cdot N_2 + \dots \quad (4.40)$$

y M^* como el número total de ocurrencias:

$$M^* = N_0 + N_1 + N_2 + \dots \quad (4.41)$$

Como antes, se considera que las ocurrencias con 0 automóviles involucrados son independientes del resto, y que esta representa una variable aleatoria que sigue una ley de Poisson con parámetro λ_0 . Entonces, la ecuación (4.2) resulta:

$$P_{N_0, N_1, N_2, \dots}^*(n_0, n_1, n_2, n_3, \dots; \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots) = \frac{\lambda_0^{n_0}}{n_0!} \frac{\lambda_1^{n_1}}{n_1!} \frac{\lambda_2^{n_2}}{n_2!} \dots e^{-(\lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_2 + \dots)} \quad (4.42)$$

El parámetro λ_0 se elige de manera de satisfacer la relación (4.8) para $i = 0$, lo cual resulta:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_1}{a} \quad (4.43)$$

De manera de obtener la función de probabilidad $P_{N^*}^*(n)$ de N^* , es necesario sumar las probabilidades dadas por la ecuación (4.42), sujeto a la condición:

$$n = 0 \cdot n_0 + 1 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + \dots \quad (4.44)$$

Se debe notar que la nueva condición (4.44) es exactamente la condición (4.4), y entonces, se obtiene (4.6) y (4.10) nuevamente.

Sin embargo, para obtener la distribución conjunta de N^* y M^* , en lugar de la condición (4.21), es necesario considerar la condición:

$$m = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots \quad (4.45)$$

Análogamente a lo realizado anteriormente, de la suma de términos de la forma (4.42) usando las condiciones (4.44) y (4.45), se obtienen las probabilidades $P_{N^*, M^*}^*(n, m)$ como los coeficientes de $x^n y^m$ en el desarrollo en serie de:

$$f_{N^*, M^*}^*(x, y) = e^{-(\lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots)} e^{y(\lambda_0 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \lambda_3 x^3 + \dots)} \quad (4.46)$$

usando (4.8) y (4.43), $f_{N^*,M^*}^*(x, y)$ se obtiene como:

$$f_{N^*,M^*}^*(x, y) = e^{-\frac{\lambda_1}{a}e^a} e^{\frac{\lambda_1}{a}ye^{ax}} \quad (4.47)$$

Luego, $P_{N^*,M^*}^*(n, m)$ se obtiene directamente como:

$$\begin{aligned} P_{N^*,M^*}^*(0, 0) &= e^{-\frac{\lambda_1}{a}e^a} \\ P_{N^*,M^*}^*(n, m) &= e^{-\frac{\lambda_1}{a}e^a} \frac{a^n}{m! n!} \left(\frac{\lambda_1}{a}\right)^m m^n \\ &n = 1, 2, \dots; \quad m = 0, 1, 2, \dots; \end{aligned} \quad (4.48)$$

Recordando que las condiciones (4.4) y (4.44) son equivalentes, las probabilidades marginales $P_N(n)$ y $P_{N^*}^*(n)$, obtenidas de la ecuación (4.26) y de la ecuación (4.48) respectivamente, son las mismas.

La probabilidad marginal $P_{M^*}^*(m)$ obtenida de la ecuación (4.48) es:

$$P_{M^*}^*(m) = \frac{e^{-\frac{\lambda_1}{a}e^a}}{m!} \left(\frac{\lambda_1}{a}e^a\right)^m \quad (4.49)$$

la cual corresponde a una distribución de Poisson con parámetro $\frac{\lambda_1}{a}e^a$. De (4.48) y (4.49):

$$P_{N^*/M^*}^*(n/m) = \frac{(a m)^n}{n!} e^{-a m} \quad (4.50)$$

Como se observa, la ecuación (4.50) es la probabilidad de la suma de m i.i.d variables aleatorias Poisson con parámetro a .

Por lo tanto, $P_N(n) \equiv P_{N^*}^*(n) = \sum_{m=0}^{\infty} P_{N^*,M^*}^*(n, m)$ puede ser considerada como una Poisson compuesta donde una Poisson con parámetro $\frac{\lambda_1}{a}e^a$ compone otra Poisson con parámetro a , véase también [74] y [56].

Notar que, como se ha demostrado en la sección anterior, alternativamente, $P_N(n)$ puede ser obtenida como una distribución de Poisson, donde una Poisson con parámetro $\frac{\lambda_1}{a}(e^a - 1)$ es compuesta con una Poisson Truncada en Cero con parámetro a .

4.6. Aplicación de la distribución conjunta en el análisis de datos agrupados. Estudio de confiabilidad en software

El análisis del modelo como una distribución de Poisson Compuesta, permite considerar casos de datos agrupados, de manera que el número de grupos sigue una probabilidad de Poisson, y el número de elementos en cada grupo sigue una probabilidad de Poisson Truncada en Cero. Una aplicación importante de estos casos se da en el análisis de “clustering”, (ver [56]).

Un caso interesante en el cual los datos se consideran agrupados, es en el análisis de producción de fallas en software. La idea de agregar un segundo parámetro en el modelo de Cernuschi & Castagnetto, surgió como consecuencia de aplicar este modelo al estudio de confiabilidad en software. El análisis de confiabilidad en software ha adquirido gran difusión desde la década del 70, [111], [115], [134], [153], [152], [163]. La confiabilidad en software se define como la probabilidad de que el sistema opere sin fallas en un período de tiempo determinado, [115]. Esta definición es la misma que se utiliza en confiabilidad de hardware, aunque también en este caso existen otras definiciones posibles, (ver [126]).

El concepto de falla y de probabilidad de falla en un programa de computación, han sido cuestionados en la bibliografía, [42], [144]. Sin embargo, independientemente de la aplicación práctica, el estudio de datos de fallas y modelos formulados, resulta de gran interés en probabilidad y estadística.

El hecho de que un programa de computación sea probado en varias ejecuciones, y corrigiendo cada vez las fallas que se van produciendo, y además, escribiendo nuevo código, es lo que hace que el tratamiento de las fallas en software sea diferente que el de fallas en equipos, dispositivos, o hardware en general.

En el tipo de datos que se presentan como fallas en software, resulta de gran aplicación la distribución conjunta de ocurrencias y eventos desarrollada anteriormente.

Una manera de probar cuán bueno es el modelo de producción de fallas propuesto, es de acuerdo al número de fallas que este predice en el tiempo de ejecución del

sistema. Así, a medida que el sistema es probado, se lleva una estadística de las fallas producidas a lo largo del tiempo de prueba, con esas fallas producidas, se realiza una estimación de los parámetros del modelo y se predice el número de fallas en el tiempo de ejecución remanente. El número de fallas predicho puede luego contrastarse con los datos reales. Este método se denomina *validez predictiva*, y los modelos de predicción de fallas en el tiempo, *modelos de crecimiento*, [115], es decir, se dispone del número de fallas producidas en distintos instantes de tiempo hasta un tiempo t_{tot} . El número de fallas n_{past} producidas hasta el instante de tiempo $t_{past} \leq t_{tot}$ son utilizadas para estimar los parámetros de la función de valor medio del modelo $\mu(t)$, de manera que $\hat{\mu}(t_{past}) = n_{past}$. Sustituyendo el valor de los parámetros en la función de valor medio, se obtiene el número de fallas totales estimadas:

$$\hat{n}_{tot} = \hat{\mu}(t_{tot}) \quad (4.51)$$

Consecuentemente, el número de fallas remanentes n_{rem} , a producirse en el tiempo $t_{rem} = t_{tot} - t_{past}$, puede estimarse como:

$$\hat{n}_{rem} = \hat{n}_{tot} - n_{past} = \hat{\mu}(t_{tot}) - \hat{\mu}(t_{past}) \quad (4.52)$$

El valor estimado es comparado con los datos reales observados. Este procedimiento se repite para varios valores de t_{past} .

Es importante notar que si el valor medio de la probabilidad de fallas es proporcional al tiempo, tal como ocurre con los procesos de Poisson Compuestos, la Ecuación (4.52) resulta:

$$\begin{aligned} \hat{n}_{rem} &= \hat{\mu}(t_{tot}) - \hat{\mu}(t_{past}) \\ &= \hat{\mu}(t_{tot} - t_{past}) = \hat{\mu}(t_{rem}) \end{aligned} \quad (4.53)$$

Por ejemplo, supongamos que se utiliza un proceso de Poisson con parámetro λ como modelo de predicción de fallas. En este caso,

$$\mu(t) = \lambda t \quad (4.54)$$

El parámetro λ puede estimarse como la tasa de fallas, haciendo el cálculo para el tiempo transcurrido t_{past} , resulta:

$$\hat{\lambda} = \frac{n_{past}}{t_{past}} \quad (4.55)$$

El número de fallas remanentes estimado resulta:

$$\hat{n}_{rem} = \lambda t_{rem} = \frac{n_{past}}{t_{past}} t_{rem} \quad (4.56)$$

Los modelos de predicción de fallas tratan de mejorar el simple modelo de predicción (4.56). Por ejemplo, uno de los mas conocidos es el modelo de Goel-Okumoto, o también denominado modelo de Musa, este es un modelo basado en una proceso de Poisson no homogéneo, donde el número esperado de fallas a producirse en el tiempo t viene dado por:

$$\begin{aligned} \mu(t) &= a(1 - e^{-bt}) \\ a &\geq 0, b > 0 \end{aligned} \quad (4.57)$$

En el modelo de Musa-Okumoto o modelo Log-Poisson, la función de valor medio resulta:

$$\mu(t) = \frac{1}{\theta} \log(\lambda\theta t + 1) \quad (4.58)$$

Estos y otros modelos de crecimiento son analizados en [163] y [115].

Los datos de fallas en software en función del tiempo pueden venir dados de diversas maneras. Por ejemplo, como el instante de tiempo en la unidad correspondiente t_i , $i = 1, \dots, k$, en el cual se produjo una o un número dado de fallas. O como el número de fallas producidas entre cada intervalo de tiempo $t_{i+1} - t_i$. Este último caso puede contemplar la posibilidad de que el número de fallas sea 0 en un intervalo de tiempo dado.

Existe en la bibliografía una gran variedad de modelos de confiabilidad de software, varios tipos de datos, y varias técnicas estadísticas de estimación, [163], [107].

En general, los datos de producción de fallas en software vienen dados como arribos

de fallas en función del tiempo. Esto permite agruparlos en una unidad de tiempo común, por ejemplo, como grupos de fallas producidas por segundo de CPU, [116]; por día, [152]; por semana, [107]; etc. Si se asume que el arribo de cada grupo de fallas es a una tasa constante, este puede modelarse como un proceso de Poisson, y la probabilidad de fallas dentro de cada grupo es la que compone a la Poisson. De esta manera, la probabilidad de fallas sigue un proceso de Poisson Compuesto. Un intento de aplicar este tipo de modelos a las fallas en software fue realizado en [134]. La probabilidad que compone a la Poisson en el proceso propuesto en [134] es una geométrica. Este modelo corresponde al proceso de Cernuschi & Saleme desarrollado previamente.

Seguidamente, se demuestra que si se realiza una estimación por momentos en el modelo de Poisson Compuesta para la predicción de fallas, se cae en el modelo simple de Poisson (4.56).

Sean t_1, t_2, t_3, \dots los instantes de tiempo en los cuales se miden los arribos de fallas, m_1, m_2, m_3, \dots el número de arribos de fallas y n_i el número total de fallas hasta el instante t_i . Dado que cada arribo puede contener más de una falla, $n_i \geq m_i$. En el modelo de Poisson Compuesto, sean λ el parámetro de la Poisson, y X la variable aleatoria que compone a la Poisson, recordando (3.11), el valor medio del modelo resulta, [60]:

$$\mu(t) = \lambda t E(X) \quad (4.59)$$

la tasa de arribos corresponde al parámetro del proceso de Poisson, con lo cual queda determinado como:

$$\hat{\lambda} = \frac{m_i}{t_i} \quad (4.60)$$

si se realiza una estimación por momentos, y considerando que el valor medio de las muestras se obtiene como $\frac{n_i}{m_i}$, la esperanza de la variable aleatoria X se estima como:

$$\hat{E}(X) = \frac{n_i}{m_i} \quad (4.61)$$

De (4.59), se obtiene el valor predicho de las fallas remanentes:

$$\hat{\mu}(t) = \hat{\lambda} t_{rem} \hat{E}(X) \quad (4.62)$$

Reemplazando (4.60) y (4.61) en (4.62), resulta:

$$\hat{\mu}(t) = \frac{n_i}{t_i} t_{rem} \quad (4.63)$$

dado que el subíndice i en este caso coincide con el tiempo pasado, la (4.63) coincide con (4.56), por lo tanto, el modelo de Poisson Compuesta con este método de estimación, coincide con el de Poisson simple.

En el modelo propuesto en [134], se utiliza el método de máxima verosimilitud para estimar el parámetro de la probabilidad geométrica que compone a la Poisson. Dado que este método de estimación coincide con el de momentos para esta distribución, el modelo propuesto en [134] coincide con el de la Poisson simple.

Teniendo en cuenta que la estimación por máxima verosimilitud del parámetro de la Poisson Truncada en Cero coincide con el método de los momentos, por lo expresado anteriormente, tiene poco sentido aplicarlo en el modelo que se propone. Consecuentemente, dado que se han analizado distintos estimadores para la Poisson Truncada en Cero, (ver [120], [156]), estudiamos la aplicación de la Poisson Compuesta con la Poisson Truncada en Cero utilizando varios estimadores. Los resultados obtenidos son muy diferentes según sea el estimador utilizado, esto demuestra la importancia de saber elegir el estimador adecuado para los datos en los que se aplicará el modelo.

Los datos de fallas en software utilizados para la comparación de los modelos son: datos T5 agrupados por día de [116]; datos DS1 de [152]; ([107], Tabla J5, Cap. 7, Tablas Data 7 y Data 8, Cap. 17, Tabla SS1, Cap. 10), y datos de fallas de un programa de conmutación telefónica de [52]. Estos datos de fallas incluyen una gran variedad de formas de las curvas acumulativas de producción de fallas. Las curvas típicas que usualmente se observan en la bibliografía son las curvas de forma cóncava y la forma S. Esta última presenta al principio un aumento en la tasa de producción de fallas y luego una disminución. Otro caso importante son los sistemas multietapa, en los cuales se produce un aumento considerable en la producción de fallas debido

al agregado de nuevo código al sistema. Estos saltos en la producción de fallas se ven como puntos de inflexión en la curva de producción de fallas acumulativas. Para el estudio de sistemas multietapa se desarrollaron nuevos métodos de análisis, [163], [115]

De simulaciones se obtiene que el estimador insesgado de mínima varianza de Tate y Goen propuesto en [156], el estimador insesgado de Plackett propuesto en [120], y el estimador de máxima verosimilitud dan valores muy parecidos del parámetro, para un número lo suficientemente elevado de muestras (≈ 100). Dada la similitud de los valores de estos estimadores, se utilizó el estimador de Plackett para la comparación con el estimador propuesto dada su facilidad de cálculo.

El estimador de Plackett da resultados ligeramente diferentes que los que se obtienen con el modelo de [134] sólo para los datos de [116] agrupados por día, en el resto de los casos, se obtienen resultados muy similares. En los casos de datos muy agrupados, se encontró que el estimador de la moda da considerablemente mejores resultados, como se discutirá luego. Seguidamente se explica como están dados los datos utilizados y el procedimiento de cálculo para cada uno de los estimadores mencionados.

En los datos de producción de fallas analizados, las fallas vienen dadas en función del tiempo. A modo de ejemplo se muestran los primeros datos tomados de [152].

Excepto en los datos de [116], no se midió la distribución de las fallas en cada período. Por ejemplo, haciendo referencia a la tabla 4.5, no se sabe cómo las 30 fallas se distribuyen en el día 6. En este caso, las alternativas son: considerar que las fallas se produjeron en un sólo arribo, o distribuirlas a lo largo del día aleatoriamente, como fue realizado en [111], o bien, distribuirlas en el día con un intervalo fijo. Sin embargo, tal como ha sido discutido en [163], una asignación aleatoria de las fallas en el período, no mejora la predicción. En este análisis, consideramos siempre que el número de arribos es igual a 1 en cada período. Es decir, siguiendo el concepto de eventos múltiples, cada línea en la tabla 4.5 es un único evento, y el número n_i indica la multiplicidad del mismo. Otra posibilidad de considerar los datos, sería agrupando las fallas de varios días, con lo cual los datos vendrían dados como grupos de eventos de distinta multiplicidad. Por ejemplo, si se agruparan los días 15, 16 y 18 se tendría

m_i	t_i (días)	x_i	$n_i = \sum_{j=1}^i x_j$
1	2	6	6
2	4	8	14
3	5	7	21
4	6	30	51
5	7	16	67
6	8	22	89
7	9	1	90
8	10	3	93
9	11	35	128
10	12	17	145
11	13	11	156
12	14	17	173
13	15	29	202
14	16	2	204
15	18	15	219
16	19	18	237
17	20	15	252
...

Cuadro 4.5: Datos del sistema DS1 de [152]. y_i =Número de arribos de un grupo de fallas, t_i = días transcurridos, x_i = fallas en el período, n_i = Número total de fallas hasta el instante de tiempo t_i

un total de eventos = 3, y un total de fallas para ese arribo = 46. Pero en este caso se requiere de un buen criterio de agrupamiento, lo cual precisa de un análisis exhaustivo. Este análisis se deja para un trabajo posterior. Es importante aclarar que los datos de [116] vienen dados por día y por tiempo de CPU. Por lo tanto, se puede conocer en cuantos arribos se produjeron las fallas en cada día, correspondiendo un arribo o evento múltiple a fallas ocurridas en el mismo instante de CPU. Pero esto ocurre muy poco y consecuentemente los datos presentan poco agrupamiento. Por eso, el modelo de Poisson simple ajusta bien para estos datos, como se demuestra en [134]. En general, los modelos de Poisson Compuesta tienen la ventaja de su rápido y fácil cálculo en la estimación de los parámetros dependiendo de qué tipo de estimador se use. En estos modelos, el parámetro de la Poisson se estima como la tasa de arribos de grupos de fallas, por ejemplo, con los datos de la tabla 4.5, sea m_{past} el número de arribos al tiempo t_{past} , dado que cada arribo corresponde a un renglón en la tabla,

al día 20 se produjeron 17 arribos, por lo tanto, el parámetro de la probabilidad de Poisson se estima como:

$$\hat{\lambda}_p = \frac{m_{17}}{n_{17}} = \frac{17}{20} \quad (4.64)$$

La estimación dada por la fórmula (4.64) asume que la tasa de arribos es constante, lo cual se cumple efectivamente, dado que excepto muy excepcionalmente, cada arribo aparece en una unidad de tiempo fija. Esto no se cumple en casos en los que la unidad de tiempo sea muy chica, por ejemplo, segundos de CPU, en este último caso las fallas casi no estarían agrupadas, con lo cual no sería conveniente aplicar el modelo propuesto.

Ahora pasamos a analizar la estimación del parámetro de la probabilidad que compone a la Poisson. En el caso de la probabilidad de Poisson Truncada en Cero, se analizan dos estimadores: el estimador de Plackett y el estimador de la moda. Para un tiempo dado t_{past} , se obtiene un número de arribos m_{past} , y una secuencia de fallas en cada uno de los arribos $x_i, i = 1, \dots, m_{past}$, hasta el tiempo t_{past} . Con esta nomenclatura se explica a continuación el método de cálculo para los dos estimadores mencionados. Sea a el parámetro de la probabilidad Poisson Truncada en Cero, entonces:

Estimador de Plackett:

$$\hat{a} = \frac{1}{m_{past}} \sum_{\substack{i=1 \\ x_i > 1}}^{m_{past}} x_i \quad (4.65)$$

El problema que presenta este estimador es en los casos donde existe gran dispersión en los datos. Como se observa de la Ecuación (4.65), el estimador de Plackett realiza algo así como un promedio de los datos, es decir que le da bastante peso a datos que están muy alejados de un valor típico. En ciertos casos de los datos analizados, se notó que este estimador daba un valor muy alto del parámetro. Debido a esto se pensó en estimar el valor del parámetro de manera que la moda de la probabilidad Poisson Truncada en Cero coincida con el valor que se repitió más veces en los datos utilizados. Seguidamente, se obtiene la relación entre el parámetro de la probabilidad

Poisson Truncada en Cero y el valor más probable. Sea X una variable aleatoria que sigue la probabilidad Poisson Truncada en Cero con parámetro a , dada por (4.31). Se obtiene el siguiente cociente:

$$\frac{P_X(X = x)}{P_X(X = x + 1)} = \frac{x + 1}{a} \quad (4.66)$$

Sea x_{max} la moda, es decir la probabilidad máxima se da para $X = x_{max}$, entonces se cumple que $P_X(X = x_{max}) \geq P_X(X = x_{max} + 1)$, por lo tanto, de (4.66) se obtiene: $a \leq x_{max} + 1$. También $P_X(X = x_{max}) \geq P_X(X = x_{max} - 1)$, entonces: $a \geq x_{max}$. Si el valor de a es entero, entonces, de (4.66) se obtiene: $P_X(X = a - 1) = P_X(X = a)$, entonces, x_{max} puede ser tomado ya sea como a o $a - 1$.

Por lo tanto, a se encuentra comprendido entre el valor más probable y el valor que sigue, o en el caso en que a es entero, coincide con el mas probable. El criterio que utilizamos para elegir el valor del parámetro es el valor más probable, es decir el valor que se repitió más veces en las muestras. En el tipo de análisis que se hace para predecir las fallas en software, la cantidad de muestras aumenta en función del tiempo transcurrido. Por lo tanto, en el comienzo de la estimación, la cantidad de muestras son pocas y es probable que haya más de un valor con el máximo de repeticiones. En este caso, dado que se observó que los valores obtenidos con los otros métodos de estimación eran demasiado grandes, se elige a como el menor valor de los que coinciden con el máximo de repeticiones.

Por lo tanto, el estimador propuesto queda definido de la siguiente manera: sea k_i el número de ocurrencias de la multiplicidad x_i , entonces:

$$\begin{aligned} i^* &= Arg \max_i(k_i) \\ \hat{a} &= x_{i^*} \end{aligned} \quad (4.67)$$

Otra forma de ver esta manera de estimar el parámetro a , es recordando la Ecuación (4.9). Siguiendo el esquema de la Cadena de Eventos Raros, el parámetro a determina la multiplicidad i con mayor parámetro λ_i , y consecuentemente, la de mayor ocurrencia en promedio, (Ver ecuación (4.8)).

El tratamiento analítico del estimador propuesto es difícil de realizar. Se lo puede

comparar por medio de simulaciones con el estimador de Plackett, que es insesgado, y si bien no es de mínima varianza, para un número de muestras no muy grande, por ejemplo 50, la varianza es del orden de 10^{-2} . Los resultados obtenidos de las simulaciones, indican que el estimador de la moda tiene un sesgo apreciable, del orden de 0,5 aún para un número grande de muestras, y además la varianza del estimador está entre 10 y 100 veces la del estimador de Plackett, esta varianza aumenta con el valor del parámetro.

Sin embargo, para el tipo de aplicación de que se trata, los resultados obtenidos son buenos. Este caso es una muestra respecto de que la bondad de un estimador para ajustar una función de probabilidad, depende de los datos y de la aplicación en cuestión, además de las características del estimador, tales como si es insesgado o de mínima varianza.

Una característica importante de los métodos de estimación mencionados, es decir, el estimador de Plackett, y el estimador de la moda, es su facilidad de cálculo.

En el modelo que se desarrolla, es decir, un proceso de Poisson Compuesto con una probabilidad Poisson Truncada en Cero, el número de arribos corresponde al parámetro m introducido anteriormente. Este parámetro sigue una ley de Poisson cuyo parámetro está dado por la ecuación (4.28). Este parámetro se estima como en la ecuación (4.64). Es decir, siguiendo el esquema de la tabla 4.5, para cada tiempo transcurrido, los parámetros λ_1 y a del modelo desarrollado en la sección 5.3, se estiman resolviendo la ecuación (4.65) o la (4.67) según el estimador utilizado. De acuerdo con la nomenclatura de la tabla 4.5, el parámetro λ_1 se obtiene como, (Ver ecuación (4.28)):

$$\frac{\hat{\lambda}_1}{\hat{a}} (e^{\hat{a}} - 1) = \frac{y_{past}}{t_{past}} \quad (4.68)$$

Finalmente, de acuerdo con la ecuación (4.14), y el método de predicción explicado anteriormente, (ver ecuación 4.52), el número de fallas remanentes se obtiene como:

$$\hat{n}_{rem} = \hat{\lambda}_1 t_{rem} e^{\hat{a}} \quad (4.69)$$

Queda claro que el método de estimación por la moda, no puede aplicarse a

probabilidades monótonas, tal como la probabilidad geométrica utilizada en [142], o una probabilidad logarítmica. Esto hace interesante la posibilidad de aplicar la Poisson, compuesta con la Poisson Truncada en Cero. Es decir, siempre que los datos presenten un agrupamiento de manera que la máxima multiplicidad se de en un valor mayor que 1, convendrá utilizar una probabilidad que no sea monótona, tal como con los datos presentados en [152]. Contrariamente, toda vez que las fallas simples sean las mas numerosas, convendrá utilizar una probabilidad monótona, tal como la geométrica o la logarítmica.

En general, los modelos de predicción de fallas se estabilizan en la predicción una vez transcurrido el 60% del tiempo, es decir, cuando la cantidad de muestras es la suficiente para dar valores estables y confiables de los estimadores. En este sentido, para los datos con los cuales se trabajó, el modelo de Musa es el que más tiempo necesita para mostrar una estabilidad en sus parámetros. Esta falta de convergencia se menciona en [163] y [111]. Se observa que en los datos de [116] agrupados por día, este modelo no alcanza una estabilidad en todo el tiempo transcurrido. El cálculo de los parámetros del modelo de Musa se realizó utilizando el método de máxima verosimilitud siempre que resultó posible, en caso contrario se utilizó el método de cuadrados mínimos. Las condiciones para la convergencia del método de máxima verosimilitud en procesos de Poisson no homogéneos fueron establecidas en [85].

Como se ha explicado anteriormente, el estimador del parámetro de la probabilidad de Poisson Truncada en Cero utilizado fue el estimador de la moda. Los resultados de utilizar el estimador de Plackett se muestran sólo para las fallas T5 agrupadas por día. En general, dado que este estimador da valores muy similares al de máxima verosimilitud, y dado que este es igual al de momentos para la Poisson Truncada en Cero, por lo expresado anteriormente, los resultados obtenidos son similares a los obtenidos con el método de [134].

Seguidamente se muestran los gráficos con los resultados de aplicar los modelos mencionados, junto con los datos reales. Las predicciones obtenidas por el modelo de Poisson Compuesta con una Poisson Truncada en Cero, corresponde a la ecuación (4.69). Todos los gráficos muestran la predicción del número de fallas remanentes en función del tiempo transcurrido. El gráfico que corresponde al modelo propuesto, no

resulta una curva suave, debido a que se utiliza el estimador de la moda, es decir, la multiplicidad del grupo que apareció más veces, esto hace que el valor del parámetro cambie bruscamente de acuerdo con los arribos de fallas transcurridos. En todas las figuras, el modelo de Poisson Compuesta con la probabilidad Poisson Truncada en Cero, se indica como PCPTC. El modelo de Poisson compuesta con geométrica propuesto en [134], se indica como PCGEO. Excepto para los datos de fallas T5 de Musa de la figura 4.10, sólo se utilizó el estimador de la moda para el modelo de Poisson compuesta con Poisson Truncada en Cero.

Los datos Data 8 se grafican en la figura 4.1. Estos datos resultan muy interesantes ya que presentan varias características mencionadas. Tienen la forma S con un punto de inflexión alrededor del día 18, junto con una segunda etapa simple comenzando alrededor del día 40. Como se observa en la figura 4.2, a pesar de que los tres modelos se alejan de los datos reales, el modelo propuesto tiene el mejor ajuste hasta el día 70. Además, es el único que sigue las variaciones reales de los datos. A partir del día 70 los resultados que se obtienen son los mismos que da el modelo de Goel-Okumoto.

En la figura 4.3 se grafican los datos DS1 de [152]. El número acumulativo de fallas es una curva cóncava con un punto de inflexión alrededor del día 70.

El único modelo que sigue el punto de inflexión es el modelo de G-O, como se observa en la figura 4.4. Sin embargo, el modelo que se propone es el que mejor ajusta los datos reales a partir del día 70.

Datos de fallas acumulados correspondientes a los datos J5 se muestran en la figura 4.5. La curva muestra una tasa de fallas casi constante.

Las curvas de predicción de los distintos modelos se muestran en la figura 4.6. El mejor ajuste se obtiene con el modelo de [134] y con el de Musa-Okumoto. Los valores obtenidos utilizando nuestro modelo son menores que los datos reales una vez que se obtiene estabilidad a partir del día 30.

Datos Data 7 se muestran en la figura 4.7. Estos tienen una tasa de fallas casi constante hasta el día 60, después, la primer derivada decrece abruptamente. Hasta el día 60, todos los modelos predicen resultados similares, después, el modelo de G-O es el que da los mejores resultados. Como conclusión, se puede decir que el modelo de G-O responde mejor a esta clase de curvas.

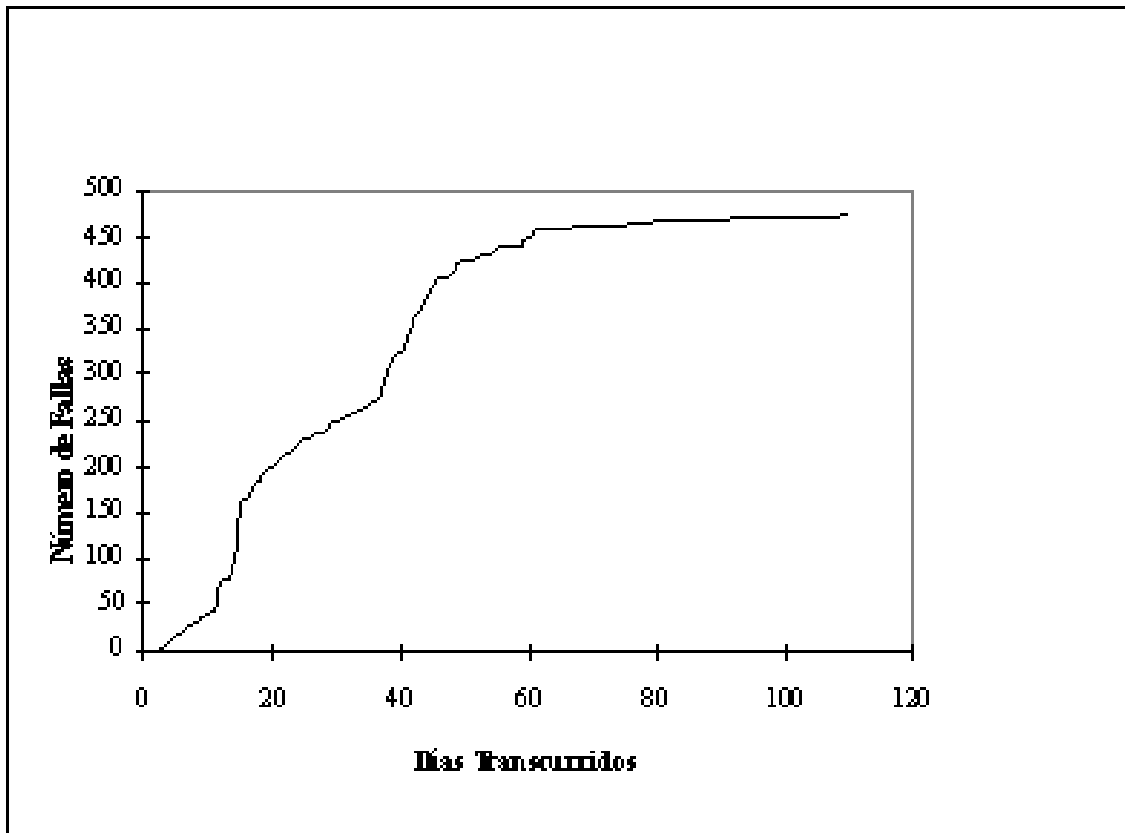


Figura 4.1: Datos acumulados de fallas. Datos Data 8 de [107]

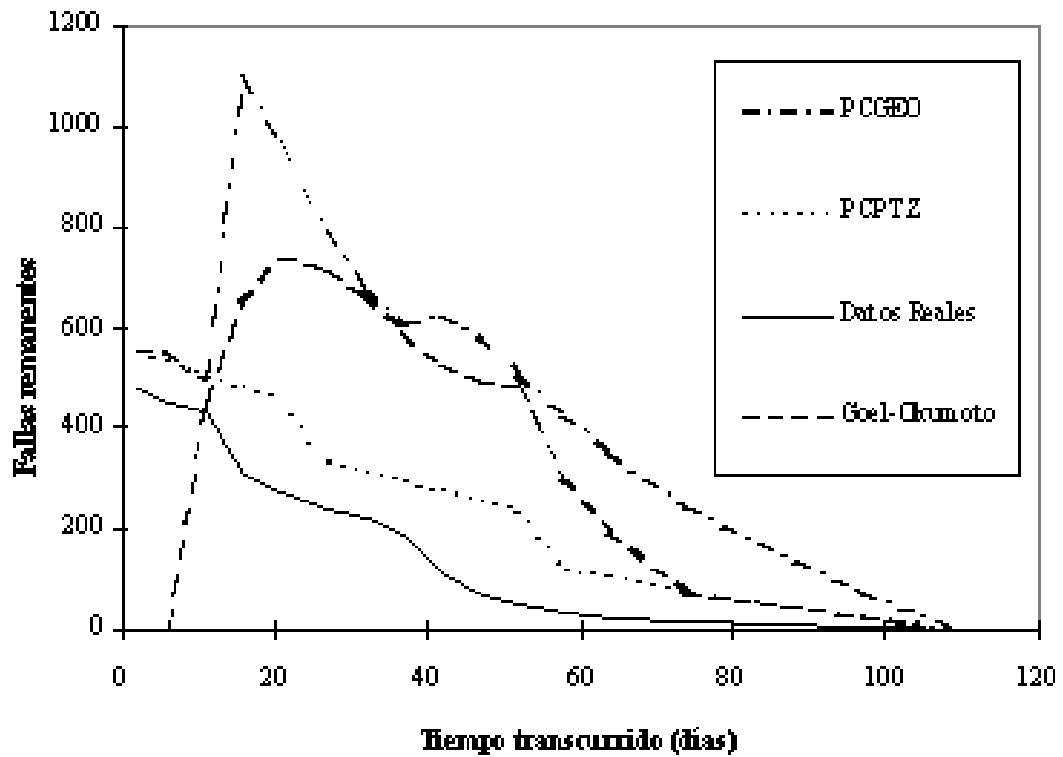


Figura 4.2: Fallas remanentes reales y predichas para el juego de datos Data 8. En el modelo de Goel-Okumoto se aplicó el método de Cuadrados Mínimos hasta el día 50, en los restantes días se aplicó el método de Máxima verosimilitud

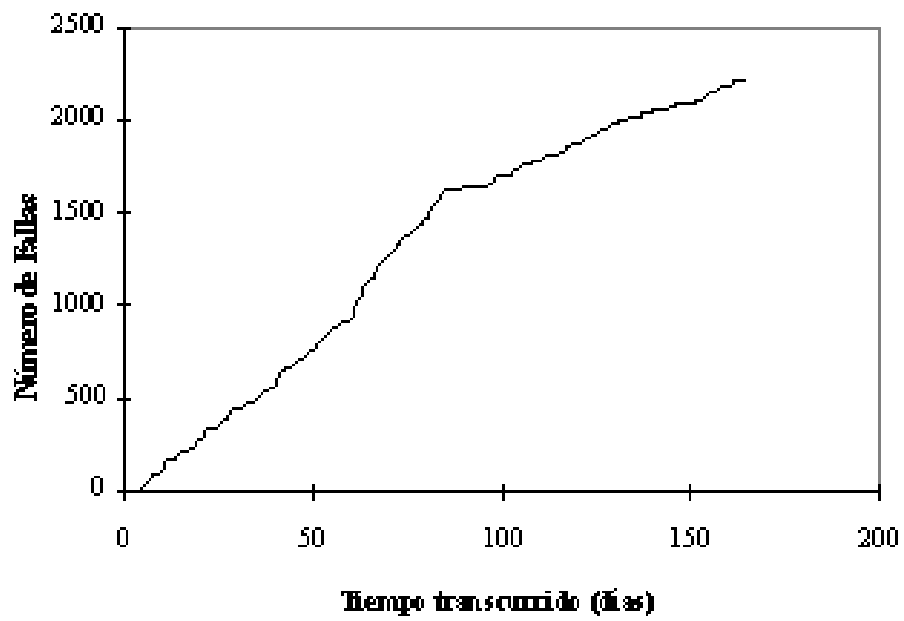


Figura 4.3: Datos acumulados de fallas. Datos DS1 de [152]

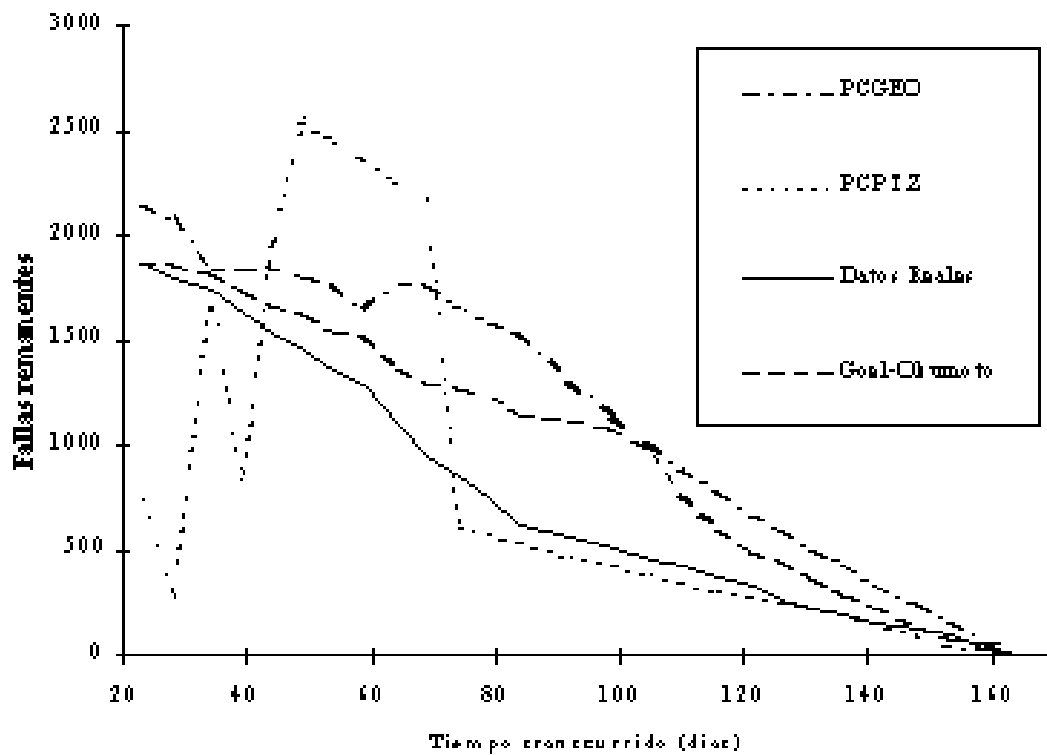


Figura 4.4: Fallas remanentes reales y predichas para el juego de datos DS1. En el modelo de Goel-Okumoto se aplicó el método de Cuadrados Mínimos hasta el día 100, en los restantes días se aplicó el método de Máxima verosimilitud.

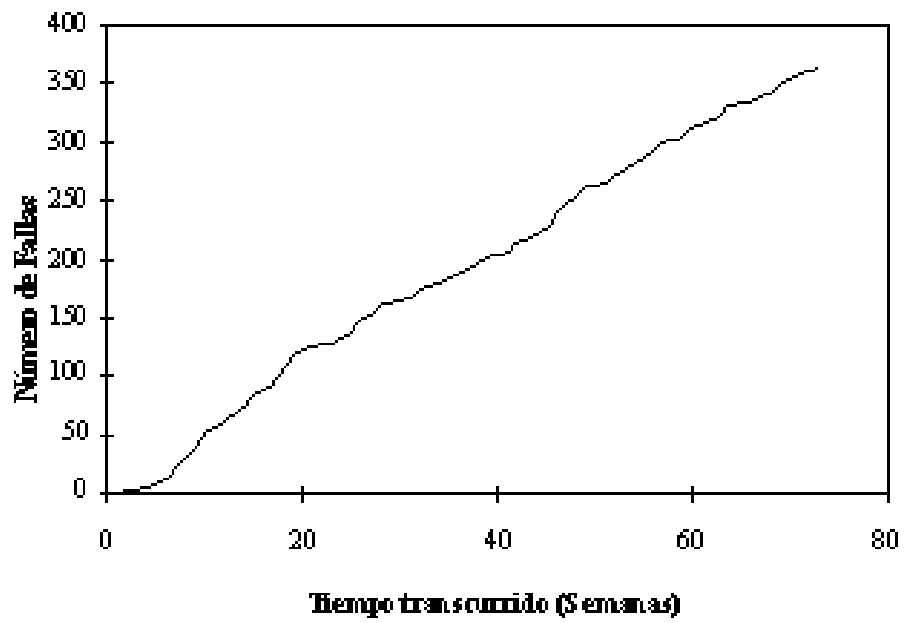


Figura 4.5: Datos acumulados de fallas. Datos J5 de [107]

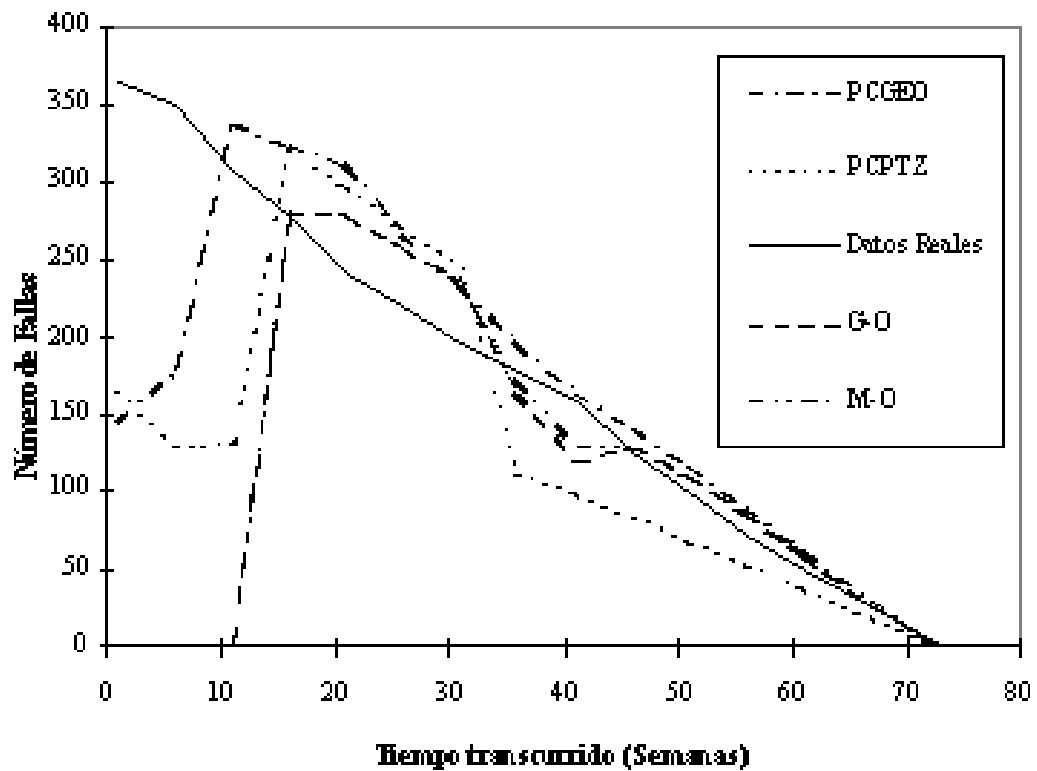


Figura 4.6: Datos de predicción de fallas del sistema J5. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta la semana 31

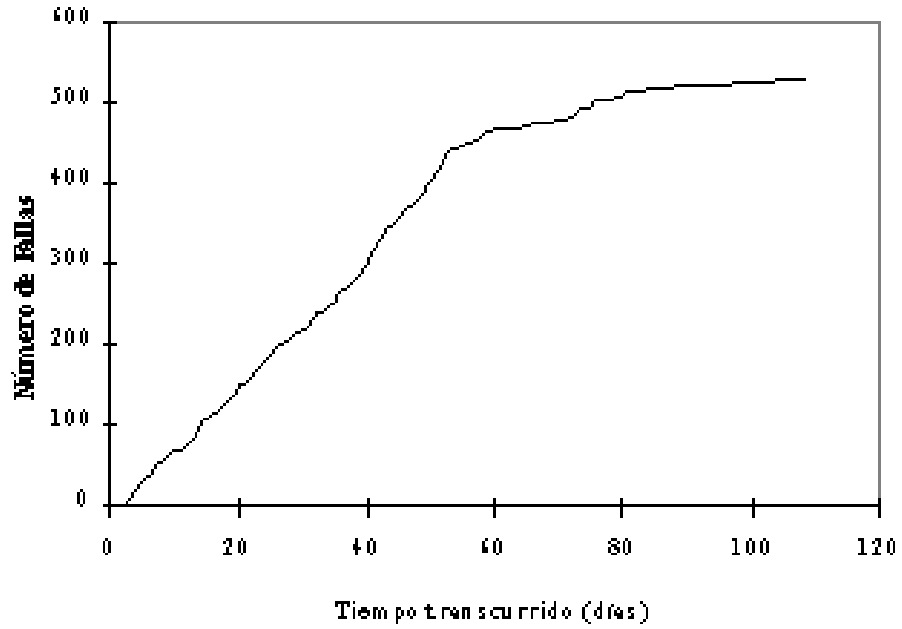


Figura 4.7: Datos acumulados de fallas. Datos Data 7 de [107]

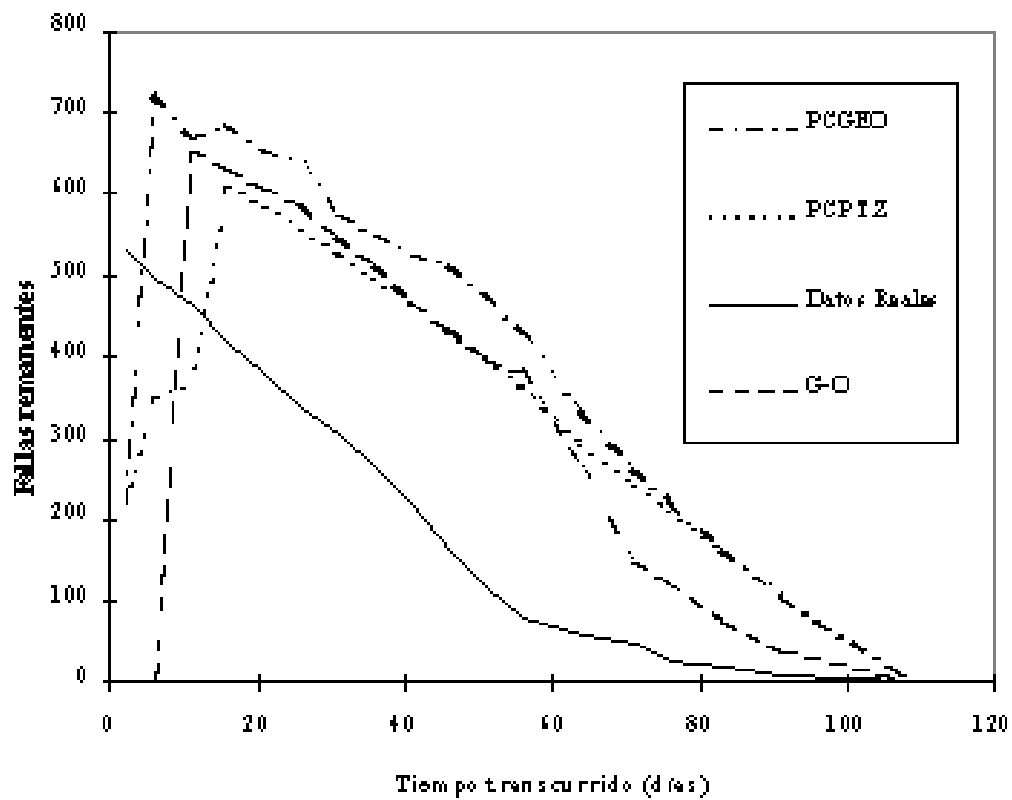


Figura 4.8: Datos de predicción de fallas del sistema Data 7. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta la semana 59

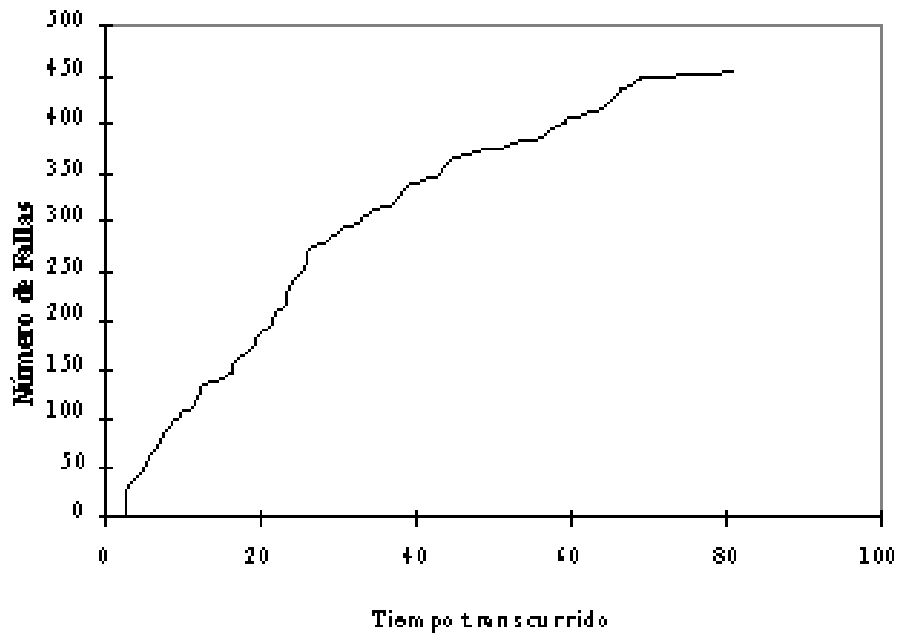


Figura 4.9: Datos acumulados de fallas. Datos SS1 de [107]

Los datos SS1 mostrados en la figura 4.9, muestran una curva de tres etapas, teniendo dos puntos de inflexión en los días 18 y 60. Las transiciones para esta curva son mas suaves que para los datos Data 8. Para los datos SS1, el modelo de G-O tiene el mejor ajuste. Los resultados obtenidos utilizando nuestro modelo son similares a los del modelo de G-O desde el día 40. Estos resultados muestran que el modelo de G-O tiene un buen comportamiento para una curva cóncava con saltos suaves, sin considerar etapas múltiples.

Los datos de fallas mostrados en la figura 4.11 corresponden a un programa de conmutación telefónica y fueron reportados en [52]. Esta curva es del tipo cóncava y muestra pequeñas variaciones. Las variaciones mencionadas son seguidas por los tres modelos comparados. Sin embargo, el modelo de M-O tiene el mejor ajuste a partir

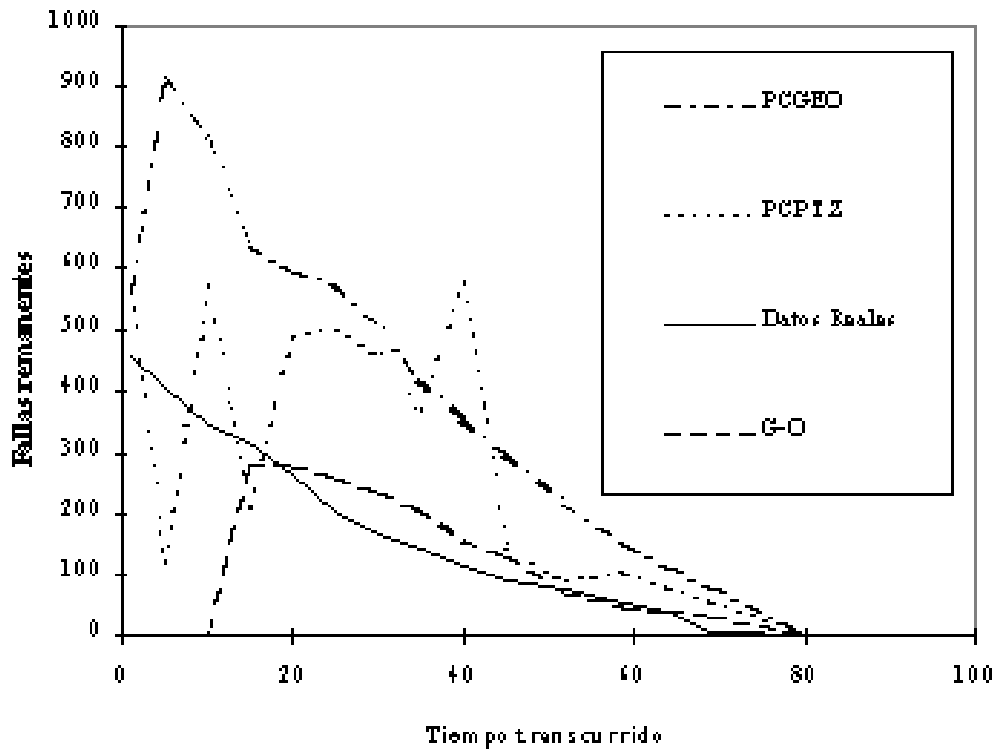


Figura 4.10: Datos de predicción de fallas del sistema SS1. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta el día 27



Figura 4.11: Datos acumulados de fallas. Datos de [52]

del día 150, donde los modelos alcanzan un comportamiento estable.

Datos de [116] agrupados por día se muestran en la figura 4.13. Estos datos tienen la forma de una curva de dos etapas, con un punto de inflexión el día 200, dado por cambios en el diseño, tal como se explica en [116]. Para este caso, de acuerdo al teorema de [85], el método de máxima verosimilitud no puede ser aplicado entre los días 59 y 280. Además, no se pudo encontrar un ajuste razonable por cuadrados mínimos porque el número total de fallas predichas es menor que el número de fallas en el tiempo t_{past} para días mas allá de 280. Esto resulta en un número negativo de fallas remanentes. Por lo tanto, este sistema no puede ser tratado como teniendo una simple etapa, utilizando ya sea el modelo de M-O o el de G-O. Consecuentemente, no se muestran resultados para ningún modelo de Poisson no-homogéneo. Como se

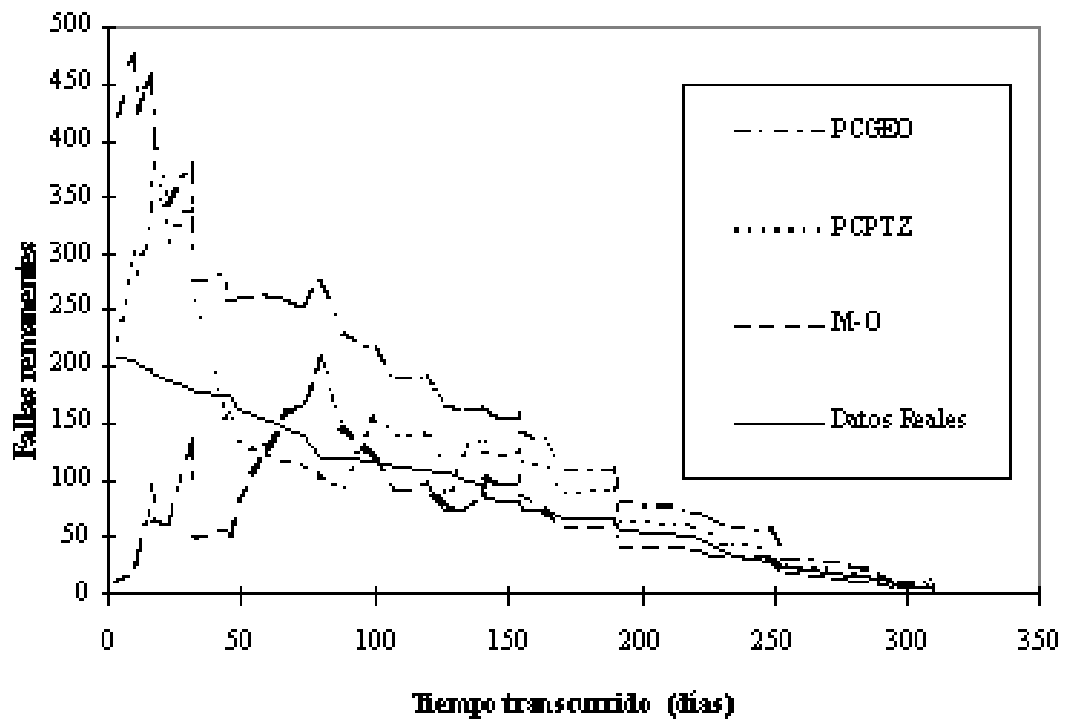


Figura 4.12: Datos de predicción de fallas del sistema de [52]. Se ha utilizado el método de máxima verosimilitud, excepto para el modelo de G-O, para el cual se utilizó mínimos cuadrados hasta el día 88

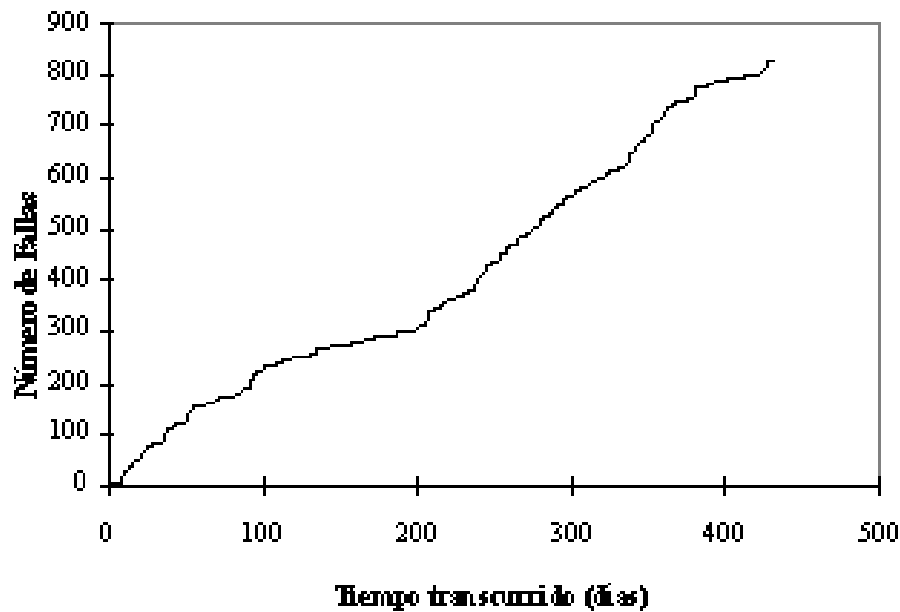


Figura 4.13: Datos acumulados de fallas. Datos de [116]

da en todos los casos, los resultados obtenidos utilizando el estimador de Plackett y el modelo de [134] son muy similares. Para este caso, existen diferencias observables entre ambos modelos, las cuales se muestran en la figura 4.14. En estos datos, hay poco agrupamiento de fallas, ya que hay una falla por día en la mayoría de los casos. Por lo tanto, el modelo de [134], da los mejores resultados.

Para analizar el estimador propuesto, seguidamente se grafican los valores del estimador para los datos Data 8 en función del tiempo transcurrido y se los compara con el estimador de Plackett y la mediana de la muestra. En la figura 4.15 se grafican los valores estimados del parámetro de la Poisson Truncada en Cero utilizando el estimador de Plackett y el estimador de la Moda para los datos Data 8, en función del número secuencial de arribos. También se grafica en la misma figura la mediana

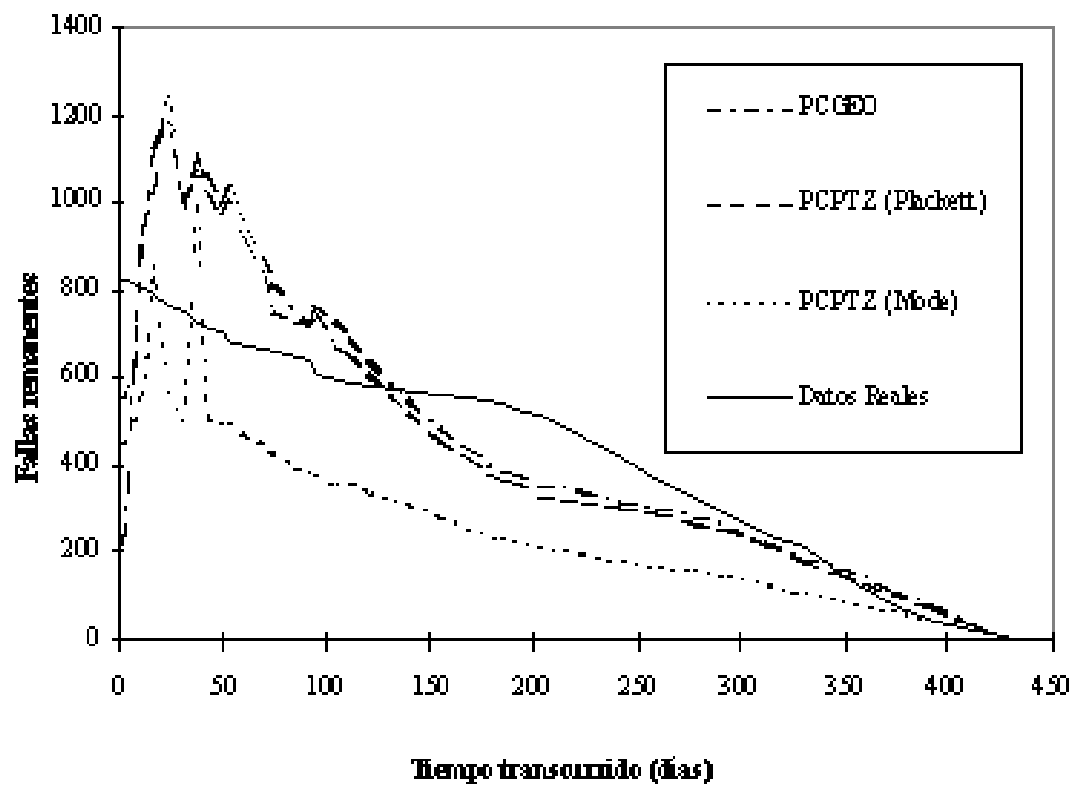


Figura 4.14: Datos de predicción de fallas del sistema de [116]

de la muestra.

Dado la fluctuación de los datos, y siendo que el estimador de Plackett realiza una especie de promedio de los mismos, el valor obtenido resulta una curva suave que se mantiene en un valor elevado. El estimador de la moda, si bien al principio sigue las fluctuaciones de los datos, cuando un valor comienza a repetirse mucho, el estimador se queda con este valor ignorando el resto. En cambio, con el estimador de Plackett o el de máxima verosimilitud, los valores muy altos o muy bajos son tenidos en cuenta y afectan el valor del estimador. En el gráfico se observa que a partir del día 71 el valor del estimador es muy cercano al definitivo, el cual es mucho menor que el obtenido con el estimador de Plackett. Esta dispersión presentada por los datos, es la que determina que los otros modelos con los métodos de estimación utilizados, den peores resultados que con el estimador de la moda. Por otro lado, este método de estimación sólo puede utilizarse en una distribución con una característica modal, como el modelo que proponemos. Esta propiedad del estimador de la moda podría ser utilizada en otras aplicaciones donde los datos presenten el mismo tipo de fluctuaciones.

A partir de los datos analizados, se puede concluir que el modelo propuesto da resultados mejores que los otros, incluyendo los modelos de Poisson no homogéneos, cuando el número de fallas por intervalo de tiempo que ocurre mas veces, cambia de valores altos al principio a valores bajos al final. También cuando existen números de fallas por intervalos de tiempo lejos de ese máximo. Si se ignoran estos últimos datos, las predicciones resultan mejores, ya que la tendencia es a bajar la tasa de fallas a medida que progresa el tiempo. Estas dos características se presentan en los datos Data 8 y DS1. Estas determinan las ventajas del modelo propuesto. Por un lado, se adapta a cambios muy rápidamente, y por el otro, evita datos dispersos.

El cálculo analítico de las características del estimador propuesto resulta difícil de realizar, sin embargo se lo puede caracterizar mediante simulaciones computacionales. Esto último se deja para un trabajo posterior.

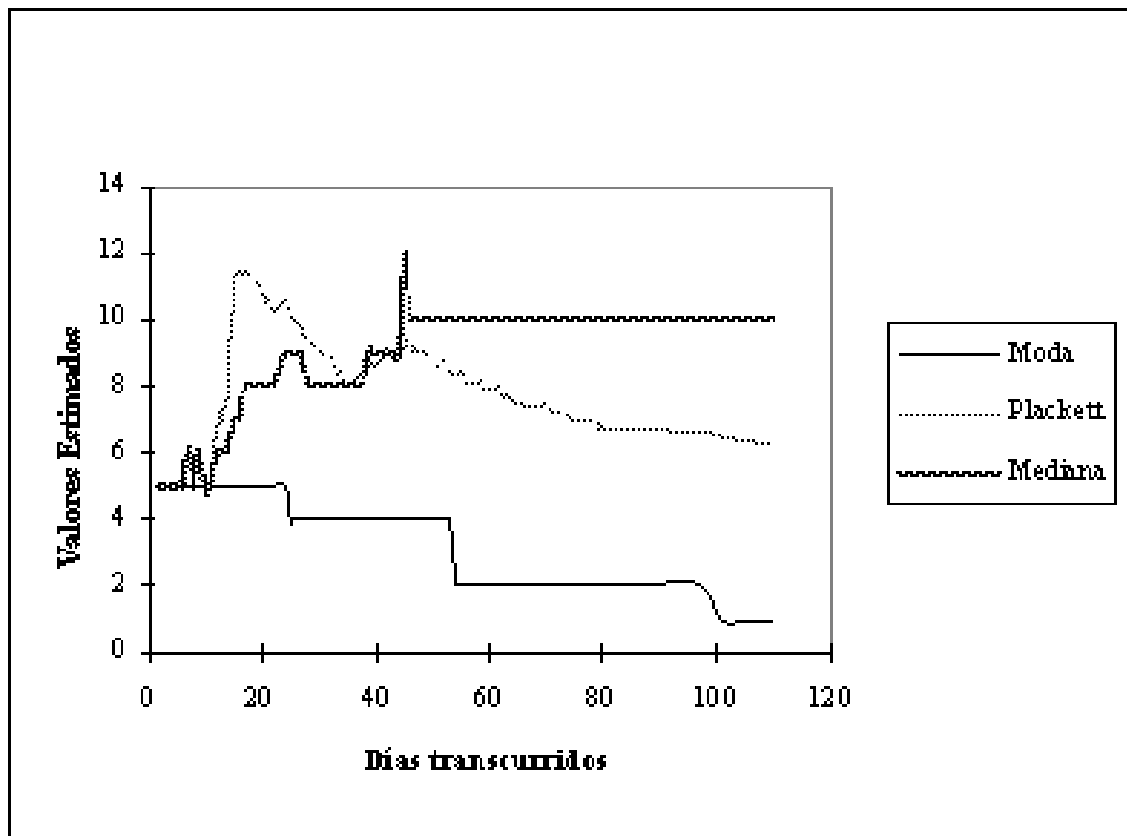


Figura 4.15: Valores estimados para distintos estimadores del parámetro de la Poisson Truncada en Cero. Datos Data 8

4.7. Obtención de la Distribución Asintótica del Modelo de Contagio de Polya como una Cadena de Eventos Raros

Recordando que la f.g.p. para el modelo de Cadena de Eventos Raros dada en ([30], Eq. 3), (ver 4.6):

$$f_N(x) = e^{-(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots)} e^{\lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \lambda_3 x^3 + \dots} \quad (4.70)$$

Si los parámetros se relacionan como sigue:

$$\lambda_i = \lambda_1 \frac{a^{i-1}}{i} \quad (4.71)$$

usando (4.71), la f.g.p. (4.70) resulta, [30]:

$$\begin{aligned} f_N(x) &= e^{\frac{\lambda_1}{a} \ln(1-a)} e^{-\frac{\lambda_1}{a} \ln(1-ax)} \\ &= \left(\frac{1-a}{1-ax} \right)^{\frac{\lambda_1}{a}} \end{aligned} \quad (4.72)$$

En este caso, las probabilidades $P_N(n)$ resultan:

$$P_N(n) = (1-a)^{\frac{\lambda_1}{a}} \frac{\lambda_1}{a} \left(\frac{\lambda_1}{a} + 1 \right) \cdots \left(\frac{\lambda_1}{a} + n - 1 \right) \frac{a^n}{n!} \quad (4.73)$$

ó

$$P_N(n) = (1-a)^{\frac{\lambda_1}{a}} \frac{\Gamma(\frac{\lambda_1}{a} + n)}{\Gamma(\frac{\lambda_1}{a})} \frac{a^n}{n!} \quad (4.74)$$

Como puede verse, la ecuación (4.74) es idéntica a la (3.31). Los parámetros están relacionados por:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{\lambda}{1+\rho} \\ a &= \frac{\rho}{1+\rho} \end{aligned} \quad (4.75)$$

Recordando (3.28), el parámetro ρ está relacionado al parámetro de contagio c

a través de γ . Luego, de (4.75), el parámetro a introducido en (4.71) en el modelo de Cadena de Eventos Raros es un parámetro de contagio, como se esperaba. Si no hay contagio, $c = 0$, luego $\rho = 0$, y de (4.75), $a = 0$. En este caso, el modelo de Polya se reduce a pruebas de Bernoulli y la distribución asintótica es una Poisson con parámetro λ en (3.28) o λ_1 en (4.74).

La distribución de Poisson Compuesta que da como resultado la binomial negativa, se obtiene directamente de (4.72). La f.g.p. (4.72) puede ser expresada como:

$$f_N(x) = e^{-\frac{\lambda_1}{a} \ln \frac{1}{(1-a)}} e^{\frac{\lambda_1}{a} \ln \frac{1}{(1-a)} \frac{\ln(1-ax)}{\ln(1-a)}} \quad (4.76)$$

Como se puede ver, la ecuación (4.74) es una f.g.p. de una variable aleatoria de Poisson con parámetro $\frac{\lambda_1}{a} \ln \frac{1}{(1-a)}$ compuesta con una variable aleatoria que sigue la distribución logarítmica con f.g.p.:

$$g_X(x) = \frac{\ln(1-ax)}{\ln(1-a)} \quad (4.77)$$

4.8. Obtención de la Distribución Asintótica del Modelo de Contagio de Cernuschi & Saleme como una Cadena de Eventos Raros

La probabilidad dada por la f.g.p. (3.83) puede también ser analizada en el contexto de la Cadena de Eventos Raros desarrollada en [30]. Luego, reescribiendo (3.83) en la siguiente forma:

$$f(x) = e^{-(\lambda\beta + \lambda\beta(1-\beta) + \lambda\beta(1-\beta)^2 + \dots)} e^{\lambda\beta x + \lambda\beta(1-\beta)x^2 + \lambda\beta(1-\beta)^2 x^3 + \dots} \quad (4.78)$$

Observando (4.78) y (4.70) la relación que satisfacen los parámetros de Poisson λ_i de la cadena de eventos raros está dada en este caso por:

$$\lambda_i = \lambda\beta(1-\beta)^{i-1} \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.79)$$

De (4.79), puede verse que los parámetros λ_i decrecen con i de una manera diferente a como lo hacen con la binomial negativa, de acuerdo a la ecuación (4.71). En el caso de la binomial negativa, en la ley de decrecimiento de los parámetros λ_i , aparece el factor $\frac{1}{i}$, mientras que en el modelo de Cernuschi & Saleme, los λ_i 's decrecen de una manera más lenta. Esta última propiedad era de esperar, ya que en el modelo de urnas de Cernuschi & Saleme sólo existe contagio en las extracciones de un sólo color, mientras que en el modelo de Polya, existe contagio con ambos colores, con lo cual la probabilidad de un evento favorable decae más rápidamente.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio de fenómenos cooperativos desde tres tipos de modelos, Modelos de la Mecánica Estadística, Modelos de Contagio y Modelo de Cadenas de Eventos Raros.

En el caso de fenómenos cooperativos en Mecánica Estadística, se han estudiado propiedades de los sólidos y los cambios de fase sólido-líquido y sólido-vapor. De esta manera, el concepto de energía de interacción entre partículas permite obtener la función partición y consecuentemente las propiedades termodinámicas.

El modelo desarrollado originalmente por F. Cernuschi y D. Banchik, y luego continuado por F. Cernuschi, J. C. Grangel, y E. Horjales, para obtener la ecuación de estado del Argón sólido, resulta importante por cuanto se engloba la concentración de vacancias, la anarmonicidad y la energía de interacción de largo alcance. Todos estos conceptos son fundamentales en el estudio de sólidos. En este trabajo se ha extendido la aplicación de este modelo a las muy altas presiones alcanzadas actualmente. Además, se ha utilizado en el modelo distintos potenciales de interacción, muchos de los cuales han sido formulados recientemente. Estos resultados permiten comparar el comportamiento de los potenciales formulados. De acuerdo con los resultados obtenidos, con el modelo analizado se puede obtener una ecuación de estado que incluye la concentración de vacancias. Las propiedades termodinámicas obtenidas con la ecuación de estado, están en muy buen acuerdo con los valores experimentales tanto en bajas como en altas presiones, como ha sido demostrado.

Dado que la concentración de vacancias es un parámetro importante en el estado sólido, sería importante que se realizaran más mediciones experimentales en este sentido, sobre todo a altas presiones, para poder comparar los valores obtenidos teóricamente.

Así como se analizó la producción de vacancias en el estado sólido, el mismo concepto fue utilizado para explicar los cambios de fase sólido-líquido y sólido-gas. De esta manera se continúa la teoría de agujeros propuesta originalmente en [27]. El análisis presentado, permite comparar los resultados obtenidos con una amplia gama de resultados experimentales alcanzados recientemente.

Todas las comparaciones con los datos experimentales demuestran que la teoría resulta muy satisfactoria.

A partir del concepto de creación de vacancias en el estado sólido, se ha deducido en forma teórica la ecuación empírica de Simon. Si bien existen otras deducciones en la bibliografía, en la desarrollada en este trabajo no se utiliza la ecuación de fusión de Lindemann, la cual tiene en cuenta sólo las vibraciones. Como consecuencia, se obtiene una relación entre los parámetros de la ecuación de Simon y los parámetros del potencial de Lennard-Jones. Esta relación se verifica muy bien para los valores experimentales, como ha sido demostrado.

Finalmente, así como los métodos de la Mecánica Estadística han resultado útiles en otros campos, los modelos desarrollados en este trabajo podrían aplicarse en otros casos para los que no fueron originalmente aplicados.

En los modelos de contagio se analizó el modelo de urna de Polya ampliamente tratado en la bibliografía. Como alternativo del modelo de Polya se ha desarrollado el modelo de contagio de Cernuschi & Saleme. Se han extendido y analizado en detalle las propiedades del modelo de urnas para contagio de Cernuschi y Saleme, de esta manera, se obtuvo la distribución asintótica del modelo y el proceso estocástico asociado. Dada la diferencia esencial entre las características de ambos modelos, los resultados obtenidos permiten compararlos en un marco más amplio. Por ejemplo, se ha demostrado que si bien las distribuciones asintóticas de ambos modelos son distribuciones de Poisson Compuestas, el proceso de Cernuschi & Saleme es un proceso de Poisson Compuesto, a diferencia del proceso de Polya. Los resultados encontrados

permiten avanzar en el estudio de las relaciones entre las probabilidades de Poisson Compuesta y los modelos de urna para contagio. La comparación de ambos modelos de urna es importante, ya que una mejor caracterización de los modelos ayuda a determinar a qué tipo de fenómenos se ajusta cada uno. También, ambos modelos son comparados en el marco de la Cadena de Eventos Raros.

La introducción de una nueva variable en el modelo de Cadenas de Eventos Raros permite generalizarlo y aplicarlo a casos donde se pueda observar el número total de eventos, independientemente de su multiplicidad. Esto resulta de gran utilidad en el estudio de datos agrupados, donde cada grupo corresponde a un evento múltiple. Como consecuencia, se encontró una aplicación muy importante en el estudio de confiabilidad en software, el cual es un tema de mucha actualidad sobre el cual aparecen constantemente nuevos estudios y modelos. En este caso, los datos aparecen agrupados por unidad de tiempo. Si bien existen estimadores del parámetro de la Poisson Truncada en Cero muy bien estudiados en la bibliografía, como el estimador de Tate y Goen, el de Plackett, o el de Máxima Verosimilitud, se introdujo el estimador de la moda, ya que es el que mejor permite ajustar los datos reales. Consecuentemente, la elección del estimador debe basarse en el tipo de datos en estudio, además de las características propias de cada estimador. Los resultados obtenidos de comparar este modelo con otros usualmente utilizados, son muy satisfactorios, tal como se ha explicado en el desarrollo.

Del estudio realizado del modelo de Cernuschi & Castagnetto, se encontró que el mismo puede ser aplicado en fenómenos donde las características cambian a partir de la producción de eventos. Estos casos se presentan por ejemplo en confiabilidad y procesos de cola. Se ha demostrado que el modelo da mejores resultados que otros denominados procesos con cero modificado. Las aplicaciones en confiabilidad pueden extenderse en casos de producción de fallas múltiples. También, las aplicaciones en procesos de cola pueden ser muy útiles, por ejemplo en el estudio de concurrencia de procesos en un sistema de computación. En este último caso, el grado de concurrencia estaría dado por la multiplicidad del evento.

Las aplicaciones mencionadas, muestran que el modelo de Cadenas de Eventos Raros resulta de gran utilidad en la Ingeniería.

En el capítulo siguiente se indican aquellos puntos importantes a desarrollar a partir de las conclusiones obtenidas.

Capítulo 6

Desarrollos Ulteriores

El modelo de vacancias en el estado sólido desarrollado, permite separar los efectos de la concentración de vacancias por un lado, y la anarmonicidad por otro. Esto resulta de gran interés, ya que en qué medida intervienen estos efectos en función de la temperatura, es un tema que se ha discutido bastante en la bibliografía, sin llegar a una conclusión definitiva.

Tanto en la teoría de fusión de F. Cernuschi como en la deducción de la ecuación de Simon presentada, no intervienen las vibraciones de las moléculas de la red. Queda como paso posterior, la introducción de las vibraciones en la teoría. Esto último podría lograrse a partir de la ecuación de estado del Argón sólido desarrollada. Esta última, podría mejorarse si se utiliza la aproximación de Debye en lugar de la aproximación de Einstein.

Las investigaciones realizadas dan lugar a otras potencialmente importantes para continuar. En el caso de los modelos de contagio, el de Cernuschi & Saleme debe tenerse en cuenta en aquellos casos donde el modelo de Polya no resulta conveniente. Tal caso puede darse en percolación, esto es importante dado que en este tema no es posible obtener soluciones exactas en los casos más generales. Además de las aplicaciones, quedan importantes propiedades matemáticas para investigar, análogas a las obtenidas con el modelo de Polya. Por ejemplo, es importante investigar si existe un proceso de Poisson mezclado que dé como resultado el proceso de Cernuschi &

Saleme, tal como acontece con la Poisson mezclada con la densidad gamma y el proceso de Polya. Dado que el modelo de Polya no es un proceso de Poisson compuesto, contrariamente a lo que acontece con el proceso de Cernuschi & Saleme, resulta importante investigar qué tipo de modelos de contagio conducen a procesos de Poisson Compuestos.

En cuanto al modelo de Cernuschi & Castagnetto, si bien se ha demostrado que el mismo puede ser aplicado a varios casos de interés en la Ingeniería, como confiabilidad de equipos y software, y procesos de cola, sería importante poder caracterizar el modelo de manera de poder determinar en qué tipo de datos es aplicable. Por otro lado, también resulta de interés poder relacionar este modelo con algún modelo de urnas, tal como se hizo con el modelo de Cernuschi & Saleme.

Si bien el modelo de Cadenas de Eventos Raros ha sido aplicado en este trabajo como un proceso de Poisson Compuesto con una probabilidad de Poisson Truncada en Cero, puede pensarse en otros procesos estocásticos que surjan a partir del mismo. Estos otros casos podrían darse cuando el parámetro a que relaciona las probabilidades de ocurrencia de los eventos de distinta multiplicidad, sea una función del tiempo. Esto podría ser de gran utilidad en casos de transporte dispersivo, como el tratado en [137].

Además, como se ha mencionado previamente, así como los modelos de Mecánica Estadística se han aplicado en otras áreas de fenómenos cooperativos, es interesante analizar la aplicación de los modelos de contagio en Mecánica Estadística, por ejemplo en cambios de fase. En este caso, el contagio determinaría la correlación entre partículas.

Bibliografía

- [1] Ahlrichs R., Penco P., Scoles G., *Chem. Phys.*, **19**, p. 119, 1976.
- [2] Alajaji F., Fuja T., "A Communication Channel Modeled on Contagion", *IEEE Trans. Inform. Theory*, **40**, No. 6, pp. 2035-2040, Nov. 1994.
- [3] Alajaji F., Burlina P., "Image Modeling and Restoration Through Contagion Urn Schemes", *Presented in the International Conference on Image Processing, ICIP95*, Washington, USA, Oct. 1995.
- [4] Aziz R. A., Chen H. H., "An Accurate Intermolecular Potential for Argon", *J. Chem. Phys.*, **67**, 12, pp. 5719-5726, 1977.
- [5] Babb S. E., "Parameters in the Simon Equation Relating Pressure and Melting Temperature", *Rev. Mod. Phys.*, **35**, No. 2, pp. 400-413, Apr., 1963.
- [6] Barbour A. D., Chryssaphinou O., Roos M., "Compound Poisson Approximation in Reliability Theory", *IEEE Trans. Reliability*, **44**, No. 3, pp. 398-402, Sep. 1995.
- [7] Barker J. A., "Lattice Theories of the Liquid State", *The International Encyclopédía of Physical Chemistry and Chemical Physics*, **Vol. 1**, Macmillan Co., 1963.
- [8] Barker J. A. and Henderson D., "What is Liquid?, Understanding the States of Matter", *Rev. Mod. Phys.*, **48**, No. 4, Oct., 1976.

- [9] Banerjee A., Burlina P., Alajaji F., “Image Segmentation and Labeling Using the Polya Urn Models”, Preprint interno, Universidad de Maryland, julio de 1997, (A ser publicado).
- [10] Barraza N. R., Cernuschi-Frías B. y Cernuschi F., “A Probabilistic Model for Grouped Events Analysis”, *1995 IEEE Proceedings of the Int. Conf. on Systems, Man and Cybernetics*, Vancouver, Canada, Vol. 4, pp. 3386-3390, October, 1995.
- [11] ——— “Aplicación de la Teoría de Cadenas de Markov en el Modelo de Ising”, *Anales de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **45**, pp. 257-252, 1993.
- [12] ——— “Modelo de Cadenas de Eventos Raros Aplicado al Análisis de Confianza en Software”, *Anales de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **46**, pp. 105-111, 1994.
- [13] ——— “A Generalization of the Chains of Rare Events Model and its Applications”, *Latin American Applied Research*, **25/S**, pp. 67-70, Nov. 1995.
- [14] ——— “Applications & Extensions of the Chains-of-Rare-Events Model”, *IEEE Trans. Reliability*, **45**, 3, pp. 417-421, Sep. 1996.
- [15] ——— “Analysis of an urn model for contagion ”, A ser enviado a referato.
- [16] ——— “Analysis of contagion models and their asymptotic distributions ”, *Anales de la VII Reuniones de Procesamiento de la Información y Control, RPIC*, San Luis, Argentina, Vol. 1, pp. 64-69, Septiembre de 1997.
- [17] Bateman H., *Differential Equations*, Longmans, Green & Co., London, 1918.
- [18] Besag J., “Spatial Interaction and the Statistical Analysis of Lattice Systems”, *J. Royal Stat. Soc.*, **36**, No. 2, pp. 192-236, 1974.
- [19] Besag J. E., Morán P. A. P., “On the estimation and testing of spatial interaction in Gaussian lattice processes”, *Biometrika*, **62**, 3, pp. 555-562, 1975.

- [20] Bobetic M. V., Barker J. A., “Solid State Properties of Argon, Krypton, and Xenon near 0 K from an $[n(r)]^{-6}$ Potential”, *Pys. Rev. B*, **2**, 10, pp. 4169-4175, 1970.
- [21] ——— “Lattice Dynamics with Three-Body Forces: Argon”, *Pys. Rev. B*, **28**, 12, pp. 7317-7319, 1983.
- [22] Born M., “Thermodynamics of Crystals and Melting”, *J. Chem. Phys.*, **7**, pp. 591-603, 1939.
- [23] Bridgman P. W., “The Melting Parameters of Nitrogen and Argon under Pressure, and the Nature of the Melting Curve”, *Phys. Rev.*, **46**, pp. 930-933, 1934.
- [24] Brigham G., “On a congestion problem in an aircraft factory”, *Operations Research*, **3**, pp. 412-428, 1955.
- [25] Cernuschi F., “Contributions to the Statistical Theory of Gases on Surfaces”, *Ph.D. Thesis, Part I*, Cambridge Univ., 1938.
- [26] ——— *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **34**, p. 392, 1938.
- [27] Cernuschi F. and Eyring, H., “An elementary theory of condensation”, *J. Chem. Phys.*, **7**, p. 547, 1939.
- [28] Cernuschi F. and Segre M., “Theory of Condensation of Liquids of One and Two Components”, *J. Chem Phys.*, **36**, No. 2, p. 412, 1962.
- [29] Cernuschi F. , Giambiagi M. and Segre M., “Application d’un Modèle d’ordre a Courte Distance aux Électrolytes Forts”, *J. de Chemie Physique*, **63**, p. 1148, 1966.
- [30] Cernuschi F. and Castagnetto L., “Chains of Rare Events”, *Annals of Mathematical Statistics*, **XVII**, 1, pp. 53-61, 1946.
- [31] ——— “Probability Schemes with Contagion in Space and Time”, *Annals of Mathematical Statistics*, **XVIII**, 1, pp. 122-127, 1947.

- [32] Cernuschi F. y Saleme E., “Un nuevo Esquema de Contagio en Probabilidad”, *Anales Soc. Científica Argentina*, **138**, pp. 201-213, 1944.
- [33] Cernuschi F., Banchik D., “Una Modificación de la Teoría de Einstein de Calores Específicos”, *Revista de Matemática y Física Teórica, Universidad de Tucumán*, **XVI**, nros. 1 y 2, pp. 147-168, 1966.
- [34] Cernuschi F., Grangel J. C., Horjales E., “Teoría y propiedades termodinámicas del Argón Sólido”, *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **32**, pp. 95-107, 1980.
- [35] Cernuschi F., “Teoría de transiciones sólido-líquido y Líquido-vapor”, *Academia de Ciencias de Buenos Aires*, 1984.
- [36] Cernuschi F., Barraza N., Cernuschi-Frías B., “A theoretical derivation of the sublimation and melting curves for inert gases”, A ser enviado a referato.
- [37] ——— “An equation of state for solid Argon with vacancies”, A ser enviado a referato.
- [38] Cernuschi F., “Efectos Cooperativos en Mecánica Estadística”, *Facultad de Humanidades y Ciencias, Departamento de Astronomía y Física*, pub. no. 37, Montevideo, Uruguay, 1970.
- [39] Cernuschi F., Barraza N. R., “ Theory on the non existence of a critical point in the solid- liquid transition”, *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **43**, pp. 67-71, 1991.
- [40] ——— “Análisis teórico de la sublimación y del punto triple”, *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, **41**, pp. 155-160, 1989.
- [41] Cheng H. P., Li X., Whetten R. L., Berry S., “Complete statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition”, *Phys. Rev. A*, 46, no. 2, pp. 791-800, 1992.

- [42] Chillarege R., "What is a software failure?", *IEEE Trans. Reliability*, **45**, 3, pp. 354-355, Sep. 1996.
- [43] Clapeyron B. P. E., *J. École Polytechnique*, **14**, p. 153, 1934.
- [44] Clausius R., *Pogg. Ann.*, **79**, p. 376-500, 1850.
- [45] Consul P. C., "Some Characterizations for the Exponential Class of Distributions", *IEEE Trans. Reliability*, **44**, No. 3, pp. 403-407, Sep. 1995.
- [46] Cook G. A. (Editor), *Argon, Helium and the Rare Gases*, Interscience Publishers, 1961.
- [47] Crawford R. K. and Daniels W. B., "Melting in Argon at High Temperatures", *Phys. Rev. Lett.*, **21**, No. 6, pp. 367-369, 1968.
- [48] Cheng V. M., Daniels W. B., and Crawford R. K., "Molar Volume of Argon Along the Melting Curve up to 10 kBar", *Phys. Lett. A.*, **43**, No. 2, p. 109, 1968.
- [49] David F. N. and Johnson N. L., "The Truncated Poisson", *Biometrics*, **8**, pp. 275-285, 1952.
- [50] Debye P., "Näherungsformeln für die zylinderfunktionen für große werte des arguments und unbeschränkt veränderliche werte des index", *Mathematische Annalen*, **67**, pp. 535-558, 1909.
- [51] De Boer J., and Uhlenbeck G. E., *Studies in Statistical Mechanics*, Vol. 2, North-Holland, 1964.
- [52] Derriennic H. and Le Gall G., "Use of Failure-Intensity Models in the Software-Validation Phase for Telecommunications", *IEEE Trans. Reliability*, **44**, 4, pp. 658-665, Dec. 1995.
- [53] Dick R. D., Warnes R. H., "Shock Compression of Solid Argon", *J. Chem. Phys.*, **53**, 5, pp. 1648-1651, 1970.

- [54] Domb C., "The Melting Curve at High Pressures", *Phil. Mag.*, **42**, pp. 1316-1324, 1951.
- [55] ——— *Nuov. Cim.*, **9**, Suppl., pp. 9-26, 1958.
- [56] Douglas J. B., *Analysis with Standard Contagious Distributions*, International Co. Publishing House, 1980.
- [57] Eisenstein A., and Gingrich N. S., "The Diffraction of X-Rays by Liquid Argon", *Phys. Rev.*, **58**, p. 307, 1940.
- [58] Eyring H., Henderson D., Stover B. J. and Eyring E. M., *Statistical Mechanics and Dynamics*, John Wiley & Sons, 1982.
- [59] Eyring H. and Marchi R. P., "Significant Structure Theory of Liquids", *J. Chem. Education*, **40**, 11, pp. 562-572, 1963.
- [60] Feller W., *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, New York: Wiley, Vols. 1 and 2, 1967.
- [61] Feldman J. L., Horton G. K., "Anharmonic contributions to the Helmholtz free energy of a simple crystal model: high-temperature limit and zero-point energy", *Proc. Phys. Soc.*, **92**, pp. 227-243, 1967.
- [62] Fer F., *Thermodynamique Macroscopique*, Tome I, Cours et Documents de Chimie, Vol. 4, Gordon & Breach, 1970.
- [63] Foreman A. J. E., Lidiard A. B., "Vacancy Contribution to the Specific Heat of Solid Argon", *Phil. Mag.*, **8**, pp. 97-103, 1963.
- [64] Fowler R. H., *Statistical Mechanics*, Cambridge, 2nd. ed., 1936.
- [65] Furukawa K., "The Critical Phenomena between Solids and Fluids", *Nature*, **188**, pp. 569-570, 1960.
- [66] Geman S. and Geman D. "Stochastics relaxation, Gibbs distributions, and the Bayesian restoration of images". *IEEE Trans. Patt. Anal. Machine Intell.*, **6**, No. 6. pp. 721-741, 1984.

- [67] González H. J., Cernuschi-Frías B., Barraza N. R. y Cernuschi F., “Low Frequency Motions in Liquids: Study by Computer Simulations”, *Proceedings of the Fourth Pan American Congress of Applied Mechanics. PACAM IV*, Buenos Aires, Argentina, Enero 1995.
- [68] ——— “Local Order and Diffusive Motions in Simple Liquids”, *The Journal of Chemical Physics*, **102**, No. 7, Feb. 1995.
- [69] Granfors P. R., Macrander A. T., and Simmons R. O., “Crystalline xenon: Lattice parameters, thermal expansion, thermal vacancies, and equation of state”, *Physical Review B*, **24**, No. 8, p. 4753, 1981.
- [70] Greaffeth D., “Introduction to Random Fields”, en *Denumerable Markov Chains*, New York: Springer-Verlag, pp. 425-458, 1976.
- [71] Greenwood, M. and Yule, G. U., “An inquiry into the nature of frequency distributions representative of multiple happenings with particular reference to the occurrence of multiple attacks of disease or of repeated accidents”, *J. R. Statist. Soc.*, **83**, pp. 255-279, 1920.
- [72] Guggenheim E. G., Mc Glashan M. L., “Interaction between argon atoms”, *Proc. Roy. Soc.*, **A255**, pp. 456-476, 1960.
- [73] Gurland J., “A Generalized Class of Contagious Distributions”, *Biometrics*, **14**, pp. 229-249, 1958.
- [74] Haight F. A., *Handbook of the Poisson Distribution*, John Wiley & Sons, Inc., 1966.
- [75] Hardy W. H., Crawford R. K. and Daniels W. B., “Experimental Determination of the P-T Melting Curve of Argon”, *Journal of Chemical Physics*, **54**, 3, pp. 1005-1010, 1970.
- [76] Haymet A. D. J. and Oxtoby D. W., “A Molecular Theory for the Solid-Liquid Interface”, *J. Chem. Phys.*, **74**, No. 4, Feb., 1981.

- [77] ———Comparison of theories, and results for hard spheres”, *J. Chem. Phys.*, **84**, No. 3, Feb., 1986.
- [78] Haymet A. D. J., “Theory of the Equilibrium Liquid-Solid Transition”, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **38**, p. 89, 1987.
- [79] Heald S. M., Baer D. R., and Simmons R. O., “Thermal Vacancies in Solid ^3He ”, *Physical Review B*, **30**, No. 5, pp. 2531-2541, 1984.
- [80] Hebert T. J. and Leahy R. ”Statistic-Based MAP Image Reconstruction from Poisson Data Using Gibbs Priors”. *IEEE Trans. on Signal Processing*, **40**, No. 9, pp. 2290-2303 , 1992.
- [81] Henshaw D. G., Hurst D. G. and Pope N. K., “Structure of Liquid Nitrogen, Oxygen, and Argon by Neutron Diffraction”, *Phys. Rev.*, **92**, No. 5, p. 122, 1953.
- [82] Higgins J. J. and Tsokos C. P., “Discrete Probability Models with Modified Zeros”, *IEEE Trans. Reliability*, **27**, 5, pp. 363-366, 1978.
- [83] Hill T. L., *Statistical Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1956.
- [84] Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., and Bird R., B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, Inc.
- [85] Hossain S. A., Dahiya R. C., “ Estimating the Parameters of a Non-homogeneous Poisson-Process Model for Software Reliability”, *IEEE Transactions on Reliability*, **42**, No. 4, pp. 604-612, Dec. 1993.
- [86] Ising E., “Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus”, *Zeit. fur Physik*, **31**, pp. 253-258, 1925.
- [87] Jaynes E. T., “On the Rationale of Maximum-Entropy Methods”, *Proc. IEEE*, **70**, 9, pp. 939-952, 1982.
- [88] Johnson N. L. and S. Kotz, *Urn Models and Their Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

- [89] Jordan C., *Calculus of Finite Differences*, Chelsea Publishing Company, New York, 1960.
- [90] Kirkwood J. G. and Monroe E., “On the Theory of Fusion”, *J. Chem. Phys.*, **8**, pp. 845-846, 1940.
- [91] ——— “Statistical Mechanics of Fusion”, *J. Chem. Phys.*, **9**, pp. 514-526, 1941.
- [92] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 1986.
- [93] Klein M. L., Horton G. K., Feldman J. L., “Thermodynamic Properties of Solid Ar, Kr, and Xe Based Upon a Short-Range Central Force and the Conventional Perturbation Expansion of the Partition Function”, *Phys. Rev.*, **184**, 3, pp. 968-978, 1969.
- [94] Knuth D. E., *The Art of Computer Programming*, Vol. 1, Addison Wesley, 1969.
- [95] Kumari M., Kumari K. and Dass N., “On the Melting Law at High Pressures”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **99**, K23, 1987.
- [96] Kumari M. and Dass N., “The Melting Laws”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **146**, p. 105, 1988.
- [97] Larson H. J. and Shubert B. O., *Probabilistic Models in Engineering Sciences*, New York: John Wiley & Sons, Vol. 1, 1979.
- [98] ——— *Probabilistic Models in Engineering Sciences*, New York: John Wiley & Sons, Vol. 2, 1979.
- [99] Leibfried G., “Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle”, *Handbuch der Physik*, S. Flügge (Editor), Vol. VII, Part I, Springer-Verlag, p. 104, 1955.
- [100] Lennard-Jones J. E., Ingham A. E., “On the Calculation of Certain Crystal Potential Constants, and on the Cubic Crystal of Least Potential Energy”, *Proc. Roy. Soc.*, **A107**, pp. 636-653, 1925.

- [101] Lindemann F. A., “Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen”, *Phys. Z.*, **11**, p. 609, 1910.
- [102] Losee D. L., and Simmons R. O., “Equilibrium Vacancy Concentration Measurements on Solid Krypton”, *Physical Review*, **172**, No. 3, pp. 934-943, 1968.
- [103] ——— *Physical Review*, **172**, No. 3, p. 944, 1968.
- [104] Lotrich V. F., and Szalewics K., “Three-Body Contribution to Binding Energy of Solid Argon and Analysis of Crystal Structure”, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 7, pp. 1301-1304, 1997.
- [105] Luckacs E., *Characteristic Functions*, Griffin, Londres, 1970.
- [106] Lüders R., “Die Statistik der Seltenen Ereignisse”, *Biometrika*, **26**, pp. 108-128, 1934.
- [107] Lyu M. R. (Ed.), *Handbook of Software Reliability Engineering*, Mc Graw Hill, New York, 1996.
- [108] Macrander A. T., “Constant-volume x-ray Study of Solid Argon and Solid Krypton”, *Physical Review B*, **21**, No. 6, p. 2549, 1980.
- [109] Marshall A. W. and Olkin I., “Bivariate Life Distributions from Polya’s Urn Model for Contagion”, *J. Appl. Prob.*, **30**, pp. 497-508, 1993.
- [110] McRae R., McCoy J. D., and Haymet A. D. J., *J. Chem. Phys.*, **93**, No. 6, p. 4281, 1990.
- [111] Miller A. M. B., “A Study of the Musa Reliability Model”, M. Sc. Thesis, Universidad de Maryland, USA.
- [112] Moran P. A. P., “A Gaussian Markovian Process on a Square Lattice”, *J. Appl. Prob.*, **10**, pp. 54-62, 1973.
- [113] Mos R., Harrowell P., “Dynamic Monte Carlo Simulations of Freezing and Melting at the 100 and 111 Surfaces of the Simple Cubic Phase in the Face-Centered-Cubic Lattice Gas”, *J. Chem. Phys.*, **100**, No. 10, p. 7630, 1994.

- [114] Münster A. , *Statistical Thermodynamics*, Vol. 2, Springer-Verlag, 1974.
- [115] Musa J. D., A. Iannino and K. Okumoto, *Software Reliability: Measurement, Prediction, Application*. New York: McGraw-Hill (1987).
- [116] ——— *Software Reliability Data*, Bell Telephone Laboratories, Whippany, NJ, 1980.
- [117] Neyman J., “On a new class of contagious distributions applicable in entomology and bacteriology”, *Annals of Mathematical Statistics*, **10**, pp. 35-57, 1939.
- [118] O’Reilly D. E., “Vacancy Theory of Melting and Condensation”, *Phys. Rev.*, **15**, No. 3, Mar., 1977.
- [119] Pauling L., Wilson E. B., *Introduction to Quantum Mechanics*, Mc Graw Hill Book Co. Inc., 1935.
- [120] Plackett R. L., “The Truncated Poisson Distribution”, *Biometrics*, **9**, pp. 485-488, 1953.
- [121] Perkins J., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **116**, p. 541, 1826.
- [122] Pimbley J. M. Recursive Autoregressive Spectral Estimation by Minimization of the Free Energy”, *IEEE Trans. on Signal Processing*, **40**, No. 6, pp 1518 - 1527, 1992.
- [123] Pollack C. L., “The Solid State of Rare Gases”, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, pp. 748-791, 1964.
- [124] Pourgheysar P., Mansoore G. A., Modarress H., “A single-theory approach to the prediction of solid-liquid and liquid-vapor phase transitions”, *J. Chem. Phys.*, **105**, No. 21, Dec. 1996.
- [125] Prigogine I., *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, 1957.
- [126] Proschan F., and Barlow R. E., *Mathematical Theory of Reliability*, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1965.

- [127] Ramakrishnan T. V., and Yussouf M., *Physical Review B*, **19**, No. 5, p. 2775, 1979.
- [128] Ree F. H., Bender C. F., *J. Chem. Phys.*, **71**, 12, pp. 5362-5375, 1979.
- [129] Rose K., Gurewitz E., G. C. Fox, *Trans. Patt. Anal. Machine Intell*, **2**, 8, pp. 785-794, 1993.
- [130] Ross M., Mao H. K., Bell P. M., Xu J. A., "The Equation of State of Dense Argon: A Comparison of Shock and Static Studies", *J. Chem. Phys.*, **85**, 2, pp. 1028-1033, 1986.
- [131] Ross M., Ree F. H., Young D. A., "The equation of state of molecular hydrogen at very high density", *J. Chem. Phys.*, **79**, 3, pp. 1487-1494, 1986.
- [132] Rowlinson J. S. and Curtiss C. F., "Lattice Theories of the Liquid State", *The Journal of Chemical Physics*, **19**, No. 12, pp. 1519-1529, 1951.
- [133] Rowlinson J. S., *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths, 1959.
- [134] Sahinoglu M., "Compound-Poisson Software Reliability Model", *IEEE Trans. on Software Engineering*, **18**, 7, pp. 624-630, 1992.
- [135] Salter L., "The Simon Melting Equation", *Phil. Mag.*, **45**, pp. 369-378, 1954.
- [136] Schafer R. E, Sheffield T. S. and Collins J. R., "Bayesian reliability demonstration: Phase III. Development of test plans", *RADC-TR-73-139*, June, 1973.
- [137] Scher H., Shlesinger M. F. and Bendler J. T., "Time-Scale Invariance in Transport and Relaxation", *Physics Today*, pp. 26-34, Jan. 1991.
- [138] Schlosser H. and Ferrante J., "Pressure dependence of the melting temperature of solids: Rare-gas solids", *Phys. Rev. B*, **43**, No. 16, 1991.
- [139] Schlosser H., "Pressure Dependence of the Melting Temperature of Solids", *Phys. Stat. Sol. (b)*, **178**, K77, 1993.

- [140] Schwalbe L. A., "Equilibrium Vacancy Concentration Measurements in Solid Argon", *Physical Review B*, **14**, No. 4, p. 1722, 1976.
- [141] Segre M. M., "Aplicación de un Modelo de Orden Local a Líquidos y Soluciones", *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1964.
- [142] Sharma O. P., Sharma G. S., and Prakash S., "The Melting Laws at High Pressures", *Phys. Stat. Sol. (b)*, **178**, K71, 1993.
- [143] Simon F. E., *Trans. Farad. Soc.*, **33**, p. 65, 1937.
- [144] Singpurwalla, N., "The failure rate of software: Does it exist?", *IEEE Trans. Reliability*, **44**, 3, pp. 463-469, 1995.
- [145] Slater J. C., *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, 1939.
- [146] Smirnov B. M., "Mechanisms of Melting of Rare Gas Solids", *Physica Scripta*, **48**, pp. 483-486, 1993.
- [147] Soulayman S. Sh., "A Statistical Theory of Mixtures: Application in the calculation of the vacancy formation parameters in rare gas solids", *J. Chem. Phys.*, **102**, No. 19, May 1995.
- [148] Spitzer F., "Markov Random Fields and Gibbs Ensembles", *Amer. Math. Mon.*, **78**, pp. 142-154, 1971.
- [149] Squire D. R. and Hoover W. G., "Monte Carlo Simulation of Vacancies in Rare-Gas Crystals", *J. Chem. Phys.*, **50**, No. 2, Jan., 1969.
- [150] Stauffer D., *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London and Philadelphia, 1985.
- [151] Stillinger F. H. and Weber T. A., "Point defects in bcc crystals: Structures, transition kinetics, and melting implications", *J. Chem. Phys.*, **81**, 11, pp. 5095-5103, 1984.

- [152] Sukert A. N., "A Software Reliability Modeling Study", *RADC-TR-76-247*, In-house report, Aug. 1976.
- [153] ——— *IEEE Trans. Reliability*, **28**, 3, pp. 199-205, 1979.
- [154] Sun-Keun Seo and Bong-Jin Yum., "Estimation Methods for the Mean of the Exponential Distribution Based on Grouped & Censored Data", *IEEE Trans. on Reliability*, **42**, 1, pp. 87-96, 1993.
- [155] Tapia O., Basis G., "Intermolecular Interactions-Dependence on Inter- and Intra-Molecular Distances. A Configuration Interaction Study of the $H_2 \cdots H_2$ System", *Theoret. chim. Acta*, **25**, pp. 130-137, 1972.
- [156] Tate R. F. and R. L. Goen, "Minimum Variance Unbiased Estimation for the Truncated Poisson Distribution", *Annals of Mathematical Statistics*, **29**, pp. 755-765, 1958.
- [157] Thomson J., *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, **16**, p. 575, 1849.
- [158] Thomson W., *Phil. Mag.*, **37**, p. 123, 1849.
- [159] Ubbelohde A. R., *The Molten State of Matter*, John Wiley & Sons, 1978.
- [160] Voloshin V. P., and Naberukhin Yu I., *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, p. 5685, 1993.
- [161] Weeks J. D. and Broughton J. Q., "Van der Waals Theory of Melting in two and three Dimensions", *J. Chem. Phys.*, **78**, No. 6, Mar., 1983.
- [162] Wolfram S., *Mathematica*, 2nd edition, Addison-Wesley, 1991.
- [163] Wood A., "Predicting Software Reliability", *IEEE Computer*, **29**, 11, pp. 69-77, 1996.
- [164] Young D. A., Ross M., "Theoretical Calculation of Thermodynamic Properties and Melting Curves for Hydrogen and Deuterium", *J. Chem. Phys.*, **74**, 12, pp. 6950-6955, 1981.

- [165] Zemansky M. W. and Dittman R. H., *Heat and Thermodynamics* , McGraw-Hill, 6th. ed., 1981.
- [166] Zha C. S., Boehler R., Young D. A., and Ross M., “The Argon Melting Curve to Very High Pressures”, *J. Chem. Phys.* , **85**, No. 2, p. 1034, 1986.

Néstor Ruben Barraza

Certifico que esta tesis cumple satisfactoriamente como tesis de doctorado de la Universidad de Buenos Aires.

(Bruno Cernuschi-Frías) Director

Certifico que esta tesis cumple satisfactoriamente como tesis de doctorado de la Universidad de Buenos Aires.

(Flix Cernuschi) Co-Director

Certifico que esta tesis cumple satisfactoriamente como tesis de doctorado de la Universidad de Buenos Aires.

(Carlos Muravchik)

Certifico que esta tesis cumple satisfactoriamente como tesis de doctorado de la Universidad de Buenos Aires.

(Vicente Constanza)

Néstor Ruben Barraza

Certifico que esta tesis cumple satisfactoriamente como tesis de doctorado de la Universidad de Buenos Aires.

(Carlos D'Atellis)

Aprobado por la Comisión de Doctorado
