

OSCILACIONES QUÍMICAS Y ESTRUCTURAS ESPACIALES EN REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Issa Katime y Juan A. Pérez Ortiz

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física.
Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Lejona. Universidad del País Vasco (UPV/EHU).
Apartado 644. Bilbao. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

Recibido: Mayo de 2007; Aceptado Julio de 2007

INTRODUCCIÓN

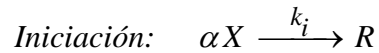
Al encontrarse los primeros ejemplos de reacciones químicas oscilantes [1] y de estructuras espaciales en sistemas químicos [2] (por ejemplo ondas de concentración), los investigadores buscaron marcos matemáticos que les permitieran encuadrar los datos obtenidos en sus laboratorios. Las ecuaciones diferenciales ordinarias, no lineales, suministran generalmente modelos apropiados para las oscilaciones químicas [3], cuando se considera a aquellas como procedentes de desarrollo de la cinética formal; las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales [4], cuando se las interpreta en términos de cinética de reacción combinada con difusión en el espacio, podrán dar cuenta del surgimiento de ordenaciones espaciales.

Existen desde hace algún tiempo diversos mecanismos de reacción [5], en general complicados, que se adaptan a modelos matemáticos que predicen aparición de oscilaciones o/y estructuración espacial.

Recientemente se ha sugerido [6] que el formalismo de las ecuaciones matemáticas de estos modelos podrá ser dividido en diversas partes, sólo algunas de las cuales procederán del quimismo de la reacción principal objeto de estudio, mientras que las restantes se consideraran provenientes de procesos colaterales, accesorios añadidos a aquella. En esta concepción, prácticamente cualquier reacción podrá ser convertida en oscilante y/o en “estructura disipativa”, sin más que buscar la forma de agregarle los procesos colaterales pertinentes. En este trabajo se muestra un ejemplo de aplicación de esta idea a las reacciones de polimerización.

TEORÍA GENERAL

A. Procesos de polimerización considerados y sus ecuaciones de velocidad [7]. En las polimerizaciones estudiadas se consideran tres clases de etapas:



donde X representa al monómero y R a los radicales propagadores y cuya velocidad es de la forma $V_i \sim X^\alpha$; en donde el exponente α puede adoptar los valores 0, 1 ó 2.



cuya velocidad es de la forma $V_p \sim RX$



cuya velocidad es de la forma $V_t \sim R^\beta$; en este caso el parámetro β puede valer 1 (transferencia a un tercer cuerpo) ó 2 (reacción entre propagadores [recombinación]).

Se acostumbra a admitir la hipótesis del estado estacionario para los propagadores R, es decir, igualar $V_i = \beta V_t$, de donde se despeja que $R \sim X^{\alpha/\beta}$, lo cual da, para la contribución de la polimerización a \dot{X} , un término (o términos si $\alpha \neq 0$) de la forma

$$\dot{X}_{\text{pol}} = -\alpha k_i X^\alpha - k_g X^{\frac{\alpha}{\beta}+1} \quad (1)$$

donde k_g engloba las constantes de velocidad k_p y k_t ($k_g = k_p (k_i/k_t)^{1/\beta}$).

En lo que sigue y dado que la forma de las etapas de propagación se considera invariante, se denotarán los diversos tipos de polimerizaciones que se citen mediante la simbología $[\alpha, \beta]$ [6].

En los varios sistemas de ecuaciones de osciladores que se citen podrán suponerse los correspondientes monomios en αX^α o/y $X^{[(\alpha/\beta)+1]}$ como procedentes de una polimerización $[\alpha, \beta]$, debiéndose explicar el resto del formalismo merced a reacciones añadidas a aquella [6].

B. Análisis sin difusión. Se considerarán sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias en dos variables, X e Y [3,8]:

$$\begin{aligned} \dot{X} &= M(X, Y) \\ \dot{Y} &= N(X, Y) \end{aligned} \quad (2)$$

El estado (o estados) estacionario(s) de (1), que se denota(n) $SS_{(i)}$, cumple(n) $\dot{X} = 0$, $\dot{Y} = 0$, y se calcula(n), por tanto, resolviendo las ecuaciones $M(X_0, Y_0) = 0$, $N(X_0, Y_0) = 0$. Seguidamente se forma un sistema variacional linealizado [9,10], definiendo las perturbaciones

$$\begin{aligned} x(t) &= X - X_0 \\ y(t) &= Y - Y_0 \end{aligned} \quad (3)$$

que será

$$\begin{aligned} \dot{x} &= cx + gy \\ \dot{y} &= ax + by \end{aligned} \quad (4)$$

donde los coeficientes

$$c = \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_0, \quad g = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_0, \quad a = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_0, \quad b = \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)_0$$

son los elementos de la matriz característica no difusiva

$$M_0 = \begin{pmatrix} c & g \\ a & b \end{pmatrix}$$

cuya traza vale

$$T_0 = b + c \quad (5)$$

y cuyo determinante es

$$\text{Det}_0 = bc - ag \quad (6)$$

En las inmediaciones del estado estacionario las soluciones de la ecuación (3) tienen la forma

$$\begin{aligned} x &= Ae^{\omega t} \\ y &= Be^{\omega t} \end{aligned} \quad (7)$$

donde ω son las raíces de la ecuación secular

$$\omega^2 - T_0\omega + \text{Det}_0 = 0 \quad (8)$$

El estado estacionario es inestable si al menos una de estas raíces posee parte real positiva. Ello puede ser debido a que $\text{Det}_0 < 0$, pero esta circunstancia hace que el estado estacionario sea un punto de silla, que habitualmente implica explosiones y se descarta como modelo realista químico; o puede ser debido a $\text{Tr}_0 > 0$. Si $\text{Det}_0 > 0$ y el discriminante:

$$\Delta_0 = T_0^2 - 4\text{Det}_0 \quad (9)$$

es $\Delta_0 > 0$, el estado estacionario es un nodo; si $T_0 = 0$ y $\Delta_0 < 0$ es un centro; si $T_0 \neq 0$ y $\Delta_0 < 0$, es un foco.

En todos los sistemas de ecuaciones que se examinarán, será $\text{Det}_0 > 0$, y además en todos, será posible la transición de $T_0 < 0$ a $T_0 = 0$ y a $T_0 > 0$, es decir, de foco estable ($T_0 \leq 0$, $\Delta_0 \approx -4\text{Det}_0 < 0$) a centro ($T_0 = 0$, $\Delta_0 = -4\text{Det}_0 < 0$), y a foco inestable ($T_0 \geq 0$, $\Delta_0 \approx -4\text{Det}_0 < 0$). *Hopf* [11] demostró que esta bifurcación conlleva el surgimiento de un ciclo límite en torno al foco inestable, con oscilaciones sostenidas del sistema. En este trabajo se comprueba la existencia de bifurcaciones de *Hopf* en todos los casos estudiados, si bien para ellos ya se ha dado otra prueba más rigurosa de la existencia de ciclo límite (6), empleando el teorema de *Poincaré-Bendixson* (12).

C. Incluyendo la difusión. Para tener en cuenta los efectos de la difusión a lo largo de una sola dimensión (r), las ecuaciones de la reacción (2) se amplían en la forma [13, 9]:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = M(X, Y) + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = N(X, Y) + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}$$

siendo D_x , D_y los respectivos coeficientes de difusión. En este contexto, el(los) estado(s) estacionario(s) no-difusivos(s) investigado(s) en la sección precedente reciben el nombre de estado(s) estacionario(s) homogéneo(s). Su estabilidad se estudia también por linealización, definiendo perturbaciones que se suponen de la forma apropiada para las condiciones de contorno que se deseen imponer (En este artículo se suponen condiciones de *Neumann* [10] (de no-flujo en la frontera del sistema)), por ejemplo, de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} x(t,r) &= Ae^{ot} \cos nr = X - X_0 \\ y(t,r) &= Be^{ot} \cos nr = Y - Y_0 \end{aligned} \quad (11)$$

donde n es el número de ondas, que bajo las condiciones $x(0,L) = \pm A$ e $y(0,L) = \pm B$ debe satisfacer la cuantificación

$$n = \frac{m\pi}{L} \quad (L = \text{longitud del sistema; } m = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

La matriz secular del sistema linealizado queda de la forma

$$M_n = \begin{pmatrix} c - D_x n^2 & g \\ a & b - D_y n^2 \end{pmatrix} \quad (12)$$

cuya traza es

$$T_n = T_0 - (D_x + D_y)n^2 \quad (13)$$

y cuyo determinante es

$$\text{Det}_n = \text{Det}_0 - n^2(bD_x + cD_y) + D_x D_y n^4 \quad (14)$$

los cuales dependen ahora del número de ondas n . Las raíces de la ecuación secular,

$$\omega^2 - T_n \omega + \text{Det}_n = 0 \quad (15)$$

dependerán asimismo del número de ondas n ; como antes, si alguna de ellas tiene (para un número de ondas dado) parte real positiva, el estado estacionario homogéneo será inestable. Esto puede deberse, como antes, a la condición $\text{Det}_n < 0$, ó a $T_n > 0$. La condición $T_n > 0$ es imposible de cumplir a menos que ya en el caso no difusivo fuese $T_0 > 0$, o sea, que el estado estacionario homogéneo fuese ya inestable en ausencia de difusión: es imposible pues, *desestabilizar* por difusión un estado estacionario homogéneo estable que tuviese $T_0 < 0$, $\text{Det}_0 > 0$. Aún en el caso de $T_0 > 0$, si ω tuviese parte real positiva por ser $T_n > 0$, dicha parte real positiva sería $\omega_{\text{Re}+} = T_n/2$ si $\Delta_n = T_n^2 - 4\text{Det}_n < 0$, o bien $\omega_{\text{Re}+} = [(T_n + \Delta_n^{1/2})/2]$ si $\Delta_n \geq 0$; en uno u otro caso, el mayor valor positivo de dicha parte real se alcanza cuando $n = 0$. Esto significa que en caso de haber en competencia varias soluciones (para varios n), la homogénea ($n = 0$), si está permitida por las condiciones de contorno, se amplifica más rápidamente y prevalece sobre las demás, no homogéneas, no siendo posible observar estructuras espaciales.

Queda la condición $\text{Det}_n < 0$. Designando $p = n^2$, la ecuación (14) se puede expresar como trinomio de segundo grado:

$$\text{Det}_n = \text{Det}_0 - p(bD_x + cD_y) + D_x D_y p^2 < 0 \quad (16)$$

y cabe pensar que se pueda cumplir (aunque $T_0 > 0$ y $\text{Det}_0 > 0$, en cuyo caso sí se puede decir que la difusión *desestabiliza* un estado estacionario homogéneo estable en ausencia de ella) en un cierto intervalo $p_1 < p < p_2$. Como quiera que han de ser $p_2 > p_1 > 0$, y $p_1 p_2 = \text{Det}_0 / D_x D_y$, este cumplimiento requiere primeramente que $\text{Det}_0 > 0$. Dado que además $p_1 p_2 = [(bD_x + cD_y) / D_x D_y] > 0$, se precisa $bD_x + cD_y > 0$. Por fin, otro requisito para que exista ese intervalo deberá ser que sea positivo el discriminante,

$$\Delta_{(16)} = (bD_x + cD_y)^2 - 4D_x D_y \text{Det}_0 > 0 \quad (17)$$

En caso de que se cumpliesen todas estas condiciones, al ser $T_n < T_0 < 0$, $\text{Det}_n < 0 < \text{Det}_0$, será $\sqrt{\Delta_n} > \sqrt{\Delta_0}$, de modo que puede ser válida, tal vez, $T_n + \sqrt{\Delta_n} > T_0 + \sqrt{\Delta_0}$, la parte real positiva de ω será mayor, para algún $n \neq 0$, que para $n = 0$, y si así sucede, la perturbación no homogénea crece más rápido que la homogénea (si ambas coexisten y compiten).

Si el estado estacionario homogéneo se inestabiliza para algún valor del número de ondas n , una fluctuación inicial que posea alguna componente de *Fourier* con dicho n , hará salir al sistema del estado estacionario homogéneo y se producirá lo que se denomina un orden espacial nuevo, “producido por fluctuaciones” [14]. A continuación, se examinan diversos modelos matemáticos.

MODELOS

1. Modelo de *Rossler* modificado [6,15].

1.A. En ausencia de difusión, responde a las ecuaciones

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= -k_1XY + k_2X^2 - k_3X^3 + k_4X + k_5 \\ \dot{Y} &= k_6X - k_7Y \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

y se pueden ver representadas, en los términos de \dot{X} , polimerizaciones [0,1], [0,2], [1,1], [2,1] y [2,2], englobando los términos $\sim -X$ y $\sim -X^2$ como parte de los términos en k_4 y k_2 .

1.B. Considérese un caso concreto (6), con los valores de las constantes (en unidades adecuadas): $k_1=1$, $k_2=0,9$, $k_3=1$, $k_4=0,2$, $k_5=0,01$, $k_6=1,5\varepsilon$ y $k_7=\varepsilon$. El sistema resultante:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= -XY + 0,9X^2 - X^3 + 0,2X + 0,01 \\ \dot{Y} &= \varepsilon(1,5X - Y) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

posee un solo estado estacionario homogéneo, ($X_0 = 0,271$, $Y_0 = 0,4065$) y su matriz secular es

$$M_o = \begin{pmatrix} 0,061 & -0,271 \\ 1,5\varepsilon & -\varepsilon \end{pmatrix}$$

con $T_0 = 0,061 - \varepsilon$, que será positiva si $\varepsilon < 0,061$, y $\text{Det}_0 = 0,3455\varepsilon > 0$. Así, la ecuación (19) admite bifurcación de *Hopf*, y un ciclo límite en torno al estado estacionario inestable para $\varepsilon < 0,061$.

1.C. Introduciendo la difusión, la ecuación [18] se escribe,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= -k_1XY + k_2X^2 - k_3X^3 + k_4X + k_5 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= k_6X - k_7Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

y concretamente con los valores postulados en la Sección 1.B, es

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= -XY + 0,9X^2 - X^3 + 0,2X + 0,01 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= \varepsilon(1,5X - Y) + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

siendo

$$M_n = \begin{pmatrix} 0,061 - D_x n^2 & -0,271 \\ 1,5\varepsilon & -\varepsilon - D_y n^2 \end{pmatrix}$$

cuya traza es $T_n = 0,061 - \varepsilon - (D_x + D_y)n^2$ y cuyo determinante es:

$$\text{Det}_n = 0,3455\varepsilon - n^2(0,061D_y - \varepsilon D_x) + D_x D_y n^4$$

El requisito $\text{Det}_0 > 0$ se cumple; el $bD_x + cD_y > 0$ implica que $0,061D_y > \varepsilon D_x$, y el determinante (17) requiere que $(0,061D_y - \varepsilon D_x)^2 > 4D_x D_y 0,3455\varepsilon$. Para $\varepsilon = 1$ (valor para el cual $T_0 < 0$), $D_x = 1$, $D_y = 600$ (unidades adecuadas), también se cumple esta condición. Un posible valor de p que haga $\text{Det}_n < 0$ podría ser entonces $p = 0,025$; la parte real de ω para ese p vale $(0,021/2)$, y supera a la parte real de ω_0 que es $(T_0/2) < 0$ (pues $\Delta_0 \approx -0,5 < 0$, el estado estacionario homogéneo era foco estable).

2. Modelo de Rossler [6, 16].

2.A. Las ecuaciones cinéticas en ausencia de difusión son ligeramente diferentes:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= k_1X - \frac{k_2XY}{X+k} - k_3X^2 + k_4 \\ \dot{Y} &= k_5X - k_6Y \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

y en los diversos monomios de \dot{X} se pueden representar polimerizaciones $[0,1]$, $[0,2]$, $[1,1]$ (estas tres, englobando parcialmente los términos con $\sim -X$ en el k_1X) y $[2,2]$.

2.B. Dando a las constantes los valores concretos $k_1 = 1$, $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $k_4 = 0,1$, $k_5 = 1,5\varepsilon$, $k_6 = \varepsilon$ y $k = 0,1$, se tiene el sistema

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= X - \frac{XY^2}{X + 0,1} - X^2 + 0,1 \\ \dot{Y} &= \varepsilon(1,5X - Y) \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

cuyo estado estacionario homogéneo coincide con el del modelo 1, $X_0 = 0,271$, $Y_0 = 0,4065$, pero la matriz secular es

$$M_0 = \begin{pmatrix} 0,1627 & -0,7305 \\ 1,5\varepsilon & -\varepsilon \end{pmatrix}$$

la traza $T_0 = 0,1627 - \varepsilon$, será positiva si $\varepsilon < 0,1627$. El $\text{Det}_0 = 0,93\varepsilon > 0$. Si $\varepsilon < 0,1627$, existe un ciclo límite alrededor del estado estacionario inestable.

2.C. Teniendo en cuenta la difusión, la ecuación (22) se escribe

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= k_1X - \frac{k_2XY}{X+k} - k_3X^2 + k_4 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= k_5X - k_6Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

que con los mismos parámetros que en el caso 2.B da

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= X - \frac{XY}{X+0,1} - X^2 + 0,1 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= \varepsilon(1,5X - Y) + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Así la matriz M_n queda de la forma

$$M_n = \begin{pmatrix} 0,1627 - D_x n^2 & -0,7305 \\ 1,5\varepsilon & -\varepsilon - D_y n^2 \end{pmatrix}$$

cuya traza es $T_n = 0,1627 - \varepsilon - (D_x + D_y)n^2$ y cuyo determinante es:

$$\text{Det}_n = 0,93\varepsilon - n^2(0,1627D_y - \varepsilon D_x) + D_x D_y n^4$$

El requisito $\text{Det}_0 > 0$ se cumple; el $bD_x + cD_y > 0$ implica que $0,1627D_y > \varepsilon D_x$; y por último, la ecuación (17) implica $(0,1627D_y - \varepsilon D_x)^2 > 4D_x D_y 0,93\varepsilon$. Si $\varepsilon = 1$ (valor para el cual $T_0 < 0$), $D_x = 1$, $D_y = 160$, se cumplen estas desigualdades; para $p = 0,09$ resulta $\text{Det}_n < 0$, y la parte real de ω es $0,0031/2$, mayor que la parte real de ω_0 , la cual vale $T_0/2 < 0$ (ya que $\Delta_0 \approx -3,031 < 0$, el estado estacionario homogéneo era foco estable).

3. Modelo de Gray-Aarons [6, 17].

3.A. Basándose en un mecanismo sencillo diseñado originalmente por Gray y Aarons (17) para reacciones en llamas, sus ecuaciones sin difusión, son:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= k_1XY - k_2X^2 - \frac{k_3X}{X+k} - k_4X + k_5 \\ \dot{Y} &= k_6 - k_7XY - k_8Y\end{aligned}\quad (26)$$

donde se ha añadido la constante k_5 para permitir la prueba de *Poincaré-Bendixson* [6]. La forma algebraica de estas ecuaciones admite procedencia de polimerizaciones [0,1], [0,2], [1,1], y [2,2], de forma directa en todas ellas.

3.B. Con los valores concretos de las constantes: $k_1 = 1/\mu$, $k_2 = 1/\mu$, $k_3 = 5/\mu$, $k_4 = 1/\mu$, $k_5 = 0,25/\mu$, $k_6 = 6,8283$, $k = 1$, $k_7 = 1$ y $k_8 = 1$, resulta el sistema

$$\left. \begin{aligned}\dot{X} &= \frac{1}{\mu} \left(XY - X^2 - \frac{5X}{X+1} - X + 0,25 \right) \\ \dot{Y} &= 6,8283 - XY - Y\end{aligned} \right\} \quad (27)$$

que presenta estado estacionario en $X_0 = 0,5833$, $Y_0 = 4,3127$. La matriz secular es

$$M_0 = \begin{pmatrix} \frac{0,1516}{\mu} & \frac{0,5833}{\mu} \\ -4,3127 & -1,5833 \end{pmatrix}$$

su traza es $T_0 = (0,1516/\mu) - 1,5833$, que será positiva si $\mu < 0,096$. El $\text{Det}_0 = (2,2756/\mu) > 0$. Así pues, si $\mu < 0,096$, existe un ciclo límite en torno del estado estacionario inestable.

3.C. Introduciendo la difusión, la ecuación (26) se escribe

$$\left. \begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= k_1XY - k_2X^2 - \frac{k_3X}{X+k} - k_4X + k_5 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= k_6 - k_7XY - k_8Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}\end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Con el mismo conjunto de parámetros que en el caso 3.B, será

$$\left. \begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= \frac{1}{\mu} \left(XY - X^2 - \frac{5X}{X+k} - X + 0,25 \right) + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= 6,8283 - XY - Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}\end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Ahora,

$$M_n = \begin{pmatrix} \frac{0,1516}{\mu} - D_x n^2 & \frac{0,5833}{\mu} \\ -4,3127 & -1,5833 - D_y n^2 \end{pmatrix}$$

cuya traza es

$$T_n = \frac{0,1516}{\mu} - 1,5833 - (D_x + D_y)n^2$$

y cuyo determinante

$$\text{Det}_n = \frac{2,2756}{\mu} - n^2 \left(\frac{0,1516}{\mu} D_y - 1,5833 D_x \right) + D_x D_y n^4$$

Es $\text{Det}_0 > 0$, y para cumplirse $\frac{0,1516}{\mu} D_y > 1,5833 D_x$, y la ecuación (17) debe ser:

$$\left(\frac{0,1516}{\mu} D_y - 1,5833 D_x \right)^2 > 4 D_y D_x \frac{2,2756}{\mu}$$

se puede tomar $\mu = 1$ (que haría $T_0 < 0$), $D_x = 1$, $D_y = 500$. Un valor de p que hace $\text{Det}_n < 0$ es, por ejemplo, $p = 0,09$, para el cual la parte real de ω es $(0,0152/2)$, mayor que la parte real de ω_0 , que sería $(T_0/2) < 0$ (ya que $\Delta_0 < 0$, el estado estacionario homogéneo era un foco estable).

4. Modelo de Edelstein [6,17,18].

4.A. Este modelo se basa en un mecanismo enzimático [18-20] cuyo sustrato es el monómero X, lo que lo hace particularmente plausible para aplicarlo a polimerizaciones bioquímicas. Sus ecuaciones son

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= k_1 XY - k_2 X^2 - \frac{k_3 X + k_4}{k_5 X + k_6} + k_7 \\ \dot{Y} &= k_8 - k_9 XY \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

cuya forma se adapta solamente a polimerizaciones [2,2].

4.B. Eligiendo para las constantes los valores (6) (en unidades adecuadas): $k_1 = 1/\mu$, $k_2 = 1/\mu$, $k_3 = 60/\mu$, $k_4 = 60/\mu$, $k_5 = 1$, $k_6 = 2,2$, $k_7 = 30/\mu$, $k_8 = 16,858$ y $k_9 = 1$, se tiene

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= \frac{1}{\mu} \left(XY - X^2 - \frac{60(X+1)}{X+2,2} + 30 \right) \\ \dot{Y} &= 16,858 - XY \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

que posee estado estacionario en $X_0 = 2$, $Y_0 = 8,429$. La matriz secular vale

$$M_0 = \begin{pmatrix} \frac{0,3474}{\mu} & \frac{2}{\mu} \\ -8,429 & -2 \end{pmatrix}$$

su traza es $T_0 = \frac{0,3474}{\mu} - 2$, que será $T_0 > 0$ si $\mu < 0,1737$. Su $\text{Det}_0 = (16,1633/\mu) > 0$. Así

pues, si $\mu < 0,1737$, existe un ciclo límite en torno del estado estacionario inestable.

4.C. Teniendo en cuenta la difusión, la ecuación (30) se escribe

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= k_1XY - k_2X^2 - \frac{k_3X + k_4}{k_5X + k_6} + k_7 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= k_8 - k_9XY + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

o bien, con los valores concretos mencionados en el caso 4.B,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= \frac{1}{\mu} \left(XY - X^2 - \frac{60(X+1)}{X+2,2} + 30 \right) + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= 16,858 - XY + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

siendo

$$M_n = \begin{pmatrix} \frac{0,3474}{\mu} - D_x n^2 & \frac{2}{\mu} \\ -8,429 & -2 - D_y n^2 \end{pmatrix}$$

cuya traza es

$$T_n = \frac{0,3474}{\mu} - 2 - (D_x + D_y)n^2$$

y cuyo determinante

$$\text{Det}_n = \frac{16,1633}{\mu} - n^2 \left(\frac{0,3474}{\mu} D_y - 2D_x \right) + D_x D_y n^4$$

Es $\text{Det}_0 > 0$; para obtener

$$\frac{0,3474}{\mu} D_y > 2D_x$$

y

$$\left(\frac{0,3474}{\mu} D_y - 2D_x \right)^2 > 4D_y D_x \frac{16,1633}{\mu}$$

se puede tomar $\mu = 1$ (que conduce a $T_0 < 0$), $D_x = 1$, $D_y = 600$, con ello se satisfacen las condiciones para $\text{Det}_n < 0$, si $p = 0,2$, valor para el que la parte real de ω es $(0,2644/2)$, mayor

que la parte real de ω_0 (sin difusión), que sería $(T_0/2) < 0$. Ya que $\Delta_0 < 0$, el estado estacionario homogéneo era un foco estable y la difusión podrá desestabilizarlo.

5. Oscilador de Oregon (6,21), acoplado rígidamente [22].

5.A. Fue ideado en principio por *Field* y *Noyes* (21) como modelo para la conocida reacción oscilante de *Belousov-Zhabotinskiy* (1). Estos autores lo plantean en tres variables, pero es posible reducirlo a dos suponiendo que la tercera se mantiene siempre en estado estacionario (*eliminación adiabática*) [23], sin perder sus principales características interesantes. Las ecuaciones diferenciales que resultan son isomorfas a las siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= \frac{Y(k_1 - k_2 X)}{k_3 + k_4 X} + k_5 X - k_6 X^2 \\ \dot{Y} &= k_7 X - k_8 Y \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

susceptibles de modelar polimerizaciones de las clases [0,1], [0,2], [1,1] (englobando el término $\sim -X$ como parte del término en k_5), y [2,2].

Nótese que si en las ecuaciones (22) se hace $k_4 = 0$ (modelo de *Rossler* “degenerado”), y en la ecuaciones (34) se hace $k_1 = 0$, los dos sistemas de ecuaciones diferenciales resultarían isomorfos.

Esta unificación de los modelos no conlleva pérdida de representatividad de polimerizaciones mediante los correspondientes monomios, y evita la asíntota vertical ($X = k_1/k_2$) de la nuliclina $\dot{X} = 0$ del sistema de ecuaciones (34).

5.B. Concretando los parámetros de la siguiente manera (en unidades propias) (6): $k_1 = 1$, $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $k_4 = 1$, $k_5 = 1$, el sistema (34) pasa a ser

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= \frac{Y(1 - X)}{1 + X} + X - k_6 X^2 \\ \dot{Y} &= \varepsilon(X - Y) \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Hay un estado estacionario en $X_0 = Y_0$, para el cual $k_6 = 2/[X_0(1+X_0)]$. La matriz secular es

$$M_0 = \begin{pmatrix} c = \frac{-2Y_0}{(1+X_0)^2} + 1 - 2k_6 X_0 & g = \frac{1 - X_0}{1 + X_0} \\ a = \varepsilon & b = -\varepsilon \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c = \frac{X_0^2 - 4X_0 + 3}{(1+X_0)^2} & g = \frac{1 - X_0}{1 + X_0} \\ a = \varepsilon & b = -\varepsilon \end{pmatrix}$$

Sólo hay posibilidad de estado estacionario homogéneo inestable ($T_0 > 0$) si $c > 0$, por tanto, $X_0 > 4,646$. Tomando, pues $X_0 = 5$, $Y_0 = 5$, $k_6 = 1/15$, la matriz secular es:

$$M_0 = \begin{pmatrix} \frac{1}{18} & \frac{2}{3} \\ \varepsilon & -\varepsilon \end{pmatrix}$$

y su $T_0 = (1/18) - \varepsilon$. Mientras que su $D_{eto} = (11/18) \varepsilon > 0$. Si $\varepsilon < (1/13)$, el estado estacionario será inestable y surge un ciclo límite a su alrededor.

5.C. Introduciendo la difusión, las ecuaciones (34) se escriben

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= \frac{Y(k_1 - k_2 X)}{k_3 + k_4 X} + k_5 X - k_6 X^2 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= k_7 X - k_8 Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Usando las mismas constantes que en 5.B, se concreta como

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= \frac{Y(1-X)}{1+X} + X - \frac{1}{15} X^2 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= \varepsilon(X - Y) + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

con

$$M_n = \begin{pmatrix} \frac{1}{18} - D_x n^2 & -\frac{2}{3} \\ \varepsilon & -\varepsilon - D_y n^2 \end{pmatrix}$$

cuya traza es

$$T_n = (1/18) - (D_x + D_y)n^2$$

y cuyo determinante

$$Det_n = (11/18)\varepsilon - n^2 [(11/18)D_y - \varepsilon D_x] + D_x D_y n^4$$

Dado que $Det_0 = (11/18) \varepsilon > 0$, se puede cumplir $(D_y/18) > \varepsilon D_x$, y la ecuación (17) si $\varepsilon = 1$ (lo cual, por cierto, significa $T_0 < 0$), $D_x = 1$, $D_y = 900$; obteniéndose que por ejemplo $p = 0,0225$ satisface las condiciones para $Det_n = -0,03576 < 0$. Para dicho valor $p = 0,0225$, la parte real de ω es $0,00354/2$, mayor que la correspondiente a $n = 0$, que sería $T_0/2 < 0$ (ya que es también $\Delta_0 < 0$, el estado estacionario homogéneo era un foco estable).

En la versión original de *Field* y *Koros* para explicar la reacción de *Belousov-Zhabotinskiy*, el valor de k_6 , basado en la química del bromo [24], era $k_6 = 8,375 \cdot 10^{-6}$ (en unidades apropiadas).

6. Oscilador de Bruselas.

6.A. Este “*Bruselator*” es un famoso modelo, debido a los trabajos pioneros de *Prigogine* y colaboradores [25]. Aunque ha sido muy criticado por incluir una etapa trimolecular [26] (responsable del monomio $\sim X^2Y$), puede soslayarse tal dificultad introduciendo una tercera variable que se elimina adiabáticamente [27]. En todo caso sus ecuaciones diferenciales son:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= k_1 - k_2X - k_3X + k_4X^2Y \\ \dot{Y} &= k_5X - k_6X^2Y\end{aligned}\tag{38}$$

Tiene estado estacionario en

$$X_0 = \frac{k_1}{k_2 + k_3 - \frac{k_4k_5}{k_6}}, Y_0 = \frac{k_5}{k_6k_1} \left(k_2 + k_3 - \frac{k_4k_5}{k_6} \right)$$

Se pueden amoldar a estas ecuaciones polimerizaciones [0,1] y [0,2].

6.B. En los estudios realizados del *Brusselator* [6] se suele suponer, por sencillez los valores, $k_1 = A$, $k_2 = k_5 = B$ y $k_3 = k_4 = k_6 = 1$ (en unidades adecuadas), con lo cual la ecuación (38) toma la forma:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= A - BX - X + X^2Y \\ \dot{Y} &= BX - X^2Y\end{aligned}\tag{39}$$

y así $X_0 = A$, $Y_0 = B/A$; la matriz secular es

$$M_0 = \begin{pmatrix} c = B - 1 & g = A^2 \\ a = -B & b = -A^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B - 1 & A^2 \\ -B & -A^2 \end{pmatrix}$$

con $T_0 = B - 1 - A^2$, y $\text{Det}_0 = A^2 > 0$. Para $B > 1 + A^2$, se tiene $T_0 > 0$, y hay un ciclo límite rodeando al estado estacionario inestable.

6.C. Teniendo en cuenta la difusión, el sistema (39) se escribe

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= A - BX - X + X^2Y + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}\end{aligned}\tag{40}$$

y la matriz es ahora

$$M_n = \begin{pmatrix} B - 1 - D_x n^2 & A^2 \\ -B & -A^2 - D_y n^2 \end{pmatrix}$$

cuya $T_n = B - 1 - A^2 - (D_x + D_y)n^2$, y cuyo determinante es:

$$\text{Det}_n = A^2 - n^2[(B - 1)D_y - A^2 D_x] + D_x D_y n^4$$

Se puede tener inestabilidad del estado estacionario homogéneo, desde luego, si $T_n > 0$, o sea si $B > B_1(n) = 1 + A^2 + (D_x + D_y)n^2$. El valor crítico B_1 depende de n ; su valor mínimo (14) se alcanza ($dB_1/dn = 0$) cuando $n = 0$ (fluctuación homogénea), y vale $B_{1\min} = 1 + A^2$, como en el caso no difusivo, confirmando en efecto que la difusión no desestabiliza un estado estacionario homogéneo que sea estable por causa de $T_0 < 0$. También puede haber estado estacionario homogéneo inestable si $\text{Det}_n < 0$, lo que implica que

$$B > B_2(n) = 1 + A^2 \frac{D_x}{D_y} + D_x n^2 + \frac{A^2}{D_y n^2}$$

el mínimo valor del límite crítico B_2 se obtiene ($dB_2/dn = 0$) para

$$n^2 = \sqrt{\frac{A^2}{D_x D_y}} \text{ y vale } B_{2\min} = \left(1 + A \sqrt{\frac{D_x}{D_y}}\right)^2$$

Es obvio que si $D_x = D_y$, será $B_{1\min} = 1 + A^2 < B_{2\min} = (1 + A)^2$, lo que significa que al ir aumentando B se alcanza antes la bifurcación para $B_{1\min}$, en la cual la perturbación homogénea es la más rápida, y no se verán estructuras espaciales inhomogéneas (sí se verá el ciclo límite, porque $B_2 > B > B_1$ implica $T_0 > 0$). Pero si $D_y \gg D_x$, entonces puede ocurrir que $B_{2\min} < B_{1\min}$ (en el caso extremo $(D_x/D_y) \rightarrow 0$, $B_{2\min} = 1 < B_{1\min} = 1 + A^2$), y al aumentar B acaece antes la bifurcación en $B_{2\min}$, y aparece (orden a través de fluctuaciones) una estructura disipativa correspondiente a $n^2 = (A^2/D_x D_y)^{1/2}$.

Por ejemplo, si $A = 2$, $B = 2$ ($T_0 = -3$, $\text{Det}_0 = 4 > 0$, $\Delta_0 = -7 < 0$, el estado estacionario homogéneo era un foco estable), para $D_x = 1$, $D_y = 25$, el valor de $p = 0,4$ satisface todas las condiciones, haciendo $\text{Det}_n = -0,4$; la parte real de ω_n será $0,0596/2$, mayor que la de ω_0 , que sería $T_0/2 < 0$.

7. Oscilador de van Der Pol (ampliado) [6,28].

7.A. Para adaptar las variables de este sistema (en principio, concebido como oscilador electrónico) para representar concentraciones, se precisa limitar en el plano de fases la cuenca de atracción del ciclo límite que aparecerá en caso de ser inestable el estado estacionario no difusivo [6]. La frontera delimitadora de dicha cuenca se construye empleando técnicas similares a las usadas para el recinto de *Poincaré-Bendixson* [29]. Las ecuaciones diferenciales son:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= k_1 X + k_2 X^2 - k_3 X^3 + k_4 - k_5 Y \\ \dot{Y} &= k_6 X - k_7 \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Ellas pueden servir de soporte a polimerizaciones [0,1], [0,2], [1,1] y [2,1], englobando los términos $\sim -X$ en el de k_1 , y a las [2,2], englobando el término $\sim -X^2$ como parte del monomio en k_2 .

7.B. Introduciendo el cambio definido por las ecuaciones (41), y con las relaciones (6):

$$k_1 = \alpha - 3\lambda X_0^2 - 2\rho X_0, \quad k_2 = \rho + 3\lambda X_0, \quad k_3 = \lambda \\ k_4 = \rho X_0^2 + \lambda X_0^3 - \alpha X_0 + 3Y_0, \quad k_5 = \beta, \quad k_6 = \gamma, \quad k_7 = \gamma X_0$$

la ecuación (41) se convierte en la ecuación (42):

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \alpha x + \rho x^2 - \lambda x^3 - \beta y \\ \dot{y} &= \gamma x \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

cuyo estado estacionario es $x = 0, y = 0$. Se tiene (despreciando los términos infinitesimos de orden superior al primero):

$$M_0 = \begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ \gamma & 0 \end{pmatrix}$$

cuya $T_0 = \alpha > 0$ y cuyo $\text{Det}_0 = \beta\gamma > 0$. El estado estacionario no difusivo es inestable siempre si $\alpha > 0$, y existe en torno de él un ciclo límite.

7.C. Teniendo en cuenta la difusión, la ecuación (42) se modifica según:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= \alpha x + \rho x^2 - \lambda x^3 - \beta y + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \\ \dot{y} &= \gamma x + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

siendo

$$M_n = \begin{pmatrix} \alpha - D_x n^2 & -\beta \\ \gamma & -D_y n^2 \end{pmatrix}$$

cuya $T_n = \alpha - (D_x + D_y)n^2$, y cuyo determinante es $\text{Det}_n = \beta\gamma - n^2\alpha D_y + D_x D_y n^4$. Puede cumplirse que $\text{Det}_n < 0$, pero para que la suma $p_1 + p_2$ sea positiva se requiere que $\alpha > 0$; es evidente que se puede tener un estado estacionario homogéneo inestable, pero no proveniente de la inestabilización por difusión del sistema estacionario homogéneo por difusión, puesto que ya era inestable ($\alpha > 0$, $T_0 > 0$) en el caso no difusivo.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Excepto la polimerización [1, 2], las restantes del esquema clasificatorio dado pueden acoplarse al menos a uno, frecuentemente a varios, de los siete osciladores citados. En todos los modelos es posible bifurcación supercrítica de *Hopf*, con aparición de ciclo límite, en ausencia de difusión. En todos los casos, se puede tener estado estacionario homogéneo inestable en presencia de difusión, y excepto en el modelo de *van der Pol*, la difusión puede desestabilizar un estado estacionario homogéneo que era estable en ausencia de ella. Por el momento es difícil decir qué aplicaciones científicas o tecnológicas podría tener el marco teórico aquí desarrollado [30].

Agradecimientos. Los autores agradecen al MCYT las ayudas que han hecho posible este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Belousov BP, *Sb. Ref. Radiat. Med.* 1959, Medgiz, Moscú (1958)
2. Zhabotinskiy AM, *Dokl. Akad. Nauk, USSR*, **157**, 392 (1964)
3. Pontryagin LS “*Ecuaciones diferenciales ordinarias*”, Editorial Aguilar, Madrid (1973)
4. Fitzgibbon “*Partial differential equations and dynamical systems*”, Pitman, Londres (1984)
5. Thom R “*Mathematical models of morphogenesis*”, Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1983)
6. Pérez Ortiz JA, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (1991)
7. Flory P “*Principles of Polymer Chemistry*”, Ithaca, Cornell University Press (1953)
8. Nicolis G, Portnow J, *Chem. Rev.*, **73(4)**, 365 (1973)
9. Balslev I, Degn H, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 233 (1974)
10. Montero F, Morán F “*Biofísica*”, Editorial Edema, Madrid 1992

11. Uppal A, Ray WH, Poore AB, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 967 (1974)
12. Poincaré H, *Acta Math.*, **7**, 259 (1885)
13. Prigogine I, Nicolis G, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3542 (1967)
14. Volkenstein B, *Biofísica*, Ed. Mir, Moscú (1985)
15. Rossler OE, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 87 (1974)
16. Rossler OE, *J. Theor. Biol.*, **36**, 413 (1972)
17. Gray BF, Aarons LJ, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 129 (1974)
18. Edelstein B, *J. Theor. Biol.*, **29**, 57 (1972)
19. Edelstein B, *J. Theor. Biol.*, **26**, 227 (1970)
20. Tyson JJ, Light JC, *J. Chem. Phys.*, **59(8)**, 4164 (1973)
21. Field RJ, Noyes RM, *J. Chem. Phys.*, **60(5)**, 1877 (1974)
22. Tyson JJ, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3919 (1973)
23. Field RJ, Noyes RM, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 21 (1974)
24. Heinrichs M, Schneider FW, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2112 (1981)
25. Prigogine I “*Introduction to thermodynamic of irreversible processes*”, Interscience, Nueva York 1961
26. Lefever R, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 160 (1974)
27. Tyson JJ, *J. Chem. Phys.*, **62(3)**, 1010 (1975)
28. van der Pol B, *Proc. Inst. Radio Eng.*, **22**, 1051 (1934)
29. Lasalle J, *Quart. Applied Math.*, **7(1)**, 1 (1949)
30. Katime I, Pérez JA, Terrón A “*Introducción a la termodinámica de procesos irreversibles. Reacciones oscilantes*”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco Bilbao (España), 1984