

MECANISMOS GENERADORES DE INESTABILIDAD QUÍMICA 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 Diciembre de 2007

RESUMEN

Se proponen dos nuevos mecanismos cinéticos (0-Re-1,2 y 0-Re-1), utilizando el método de *Lyapounov*, con el propósito de estudiar la inestabilidad del estado estacionario. Ambos mecanismos tienen en cuenta una etapa de reiniciación en el proceso de polimerización, aunque ambos son diferentes debido a que el modelo 0-Re-1,2 considera dos modos de etapas de terminación: una de orden cero y otra de segundo orden. Sin embargo, en el segundo mecanismo, el 0-Re-1, sólo se considera una de estas dos etapas de terminación (la de orden cero). En ambos mecanismos propuestos se estudian los casos difusivo y no-difusivo. Los resultados obtenidos muestran que se obtienen sistemas capaces de exhibir ordenaciones en el tiempo (oscilaciones de ciclo límite) y en el espacio (estructuración emergente a partir de fluctuaciones).

Palabras claves: mecanismo cinético, *Poincaré-Bendixon*, método *Lyapounov*, proceso de polimerización, reacciones oscilantes, estado estacionario.

ABSTRACT

Two new kinetic mechanisms of polymerisation are proposed (0-Re-1,2 and 0-Re-1) in order to study the instability of the steady states by the *Lyapounov* method. Both mechanisms take into account a reinitiation step in the polymerisation process but they are different because 0-Re-1,2 considers two kinds of termination steps: a zero and a second order terminations. However, in the second mechanism, 0-Re-1, only one of those termination steps (the zero order one) is presented. In both proposed mechanisms, the non-diffusive and the diffusive cases are studied. The results show that they are able to display arrangements in time (limit cycle oscillations) and in space (order form fluctuations).

Key words : kinetic mechanism, *Poincaré-Bendixon*, steady state, *Lyapounov method*, polymerization process, oscillating reactions.

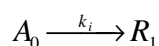
INTRODUCCIÓN

Los modelos matemáticos que la cinética formal asocia a los mecanismos de reacción química [1] se prestan bien, a causa de su frecuente no-linealidad, a modelar conductas dinámicas complejas como, por ejemplo, oscilaciones en las concentraciones [2]; y asimismo, al acoplarlos con procesos de difusión, sirven para dar cuenta de estructuras disipativas espaciales [3-6].

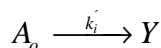
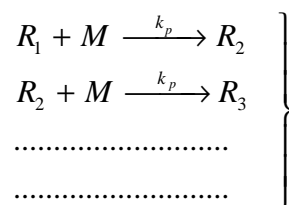
Este marco matemático ya se conocía [7,8] cuando llegaron los primeros descubrimientos experimentales [9-11] de los fenómenos citados, casos generalmente constituidos por sistemas redox complicados. Un campo en el que aún escasean las realizaciones experimentales de las mencionadas conductas, es el de las reacciones de polimerización; con todo ya se pueden proponer diversos esquemas mecanísticos teóricos, susceptibles de dar dicho comportamiento [12]. En este artículo se presentan dos nuevas alternativas de este género de modelos.

I. MECANISMO 0-Re-1,2.

1. Esquema cinético



Iniciación de orden cero [1,13]. Dado que en esta variante la concentración de monómero se tomará como constante (por ejemplo, por hallarse en gran exceso), puede englobarse la intervención del monómero en la iniciación dentro del término constante $k_i A_0$; a partir del precursor A_0 se obtendrá los primeros radicales propagadores R_1 :

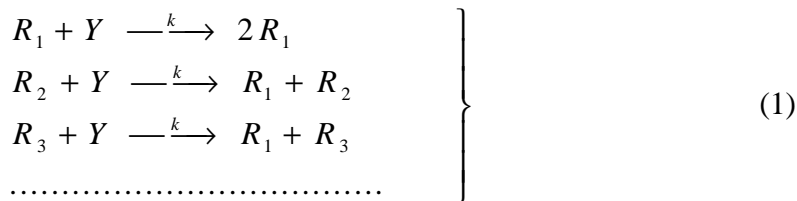


Es un proceso alternativo a la iniciación propiamente dicha, antes citada, a partir del precursor A_0 se obtiene un radical Y isómero del primer propagador R_1 . A modo de ejemplo, en el caso del monómero acrilonitrilo la pareja R_1/Y puede estar constituida por las formas



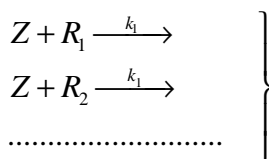
Posibles estructuras del radical acrilonitrilo.

Procesos de propagación:

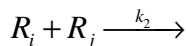


Hipotéticamente, aquí se introducen las etapas que podrían denominarse "reiniciación", ya que en ellas se produce de nuevo R_1 , pero no se altera la longitud de cadena del radical propagador que choca con el isómero Y.

Para la terminación se admiten dos posibilidades en competencia:

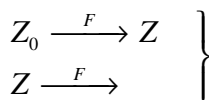


Una terminación de orden 1 respecto a los radicales, por cesión de reactividad ante un tercer cuerpo Z; o bien



que es otra terminación de orden 2 respecto a los propagadores.

Además se precisan las etapas:



en la que Z se produce a partir del precursor Z_0 , y Z desaparece del sistema en una etapa de primer orden.

A este conjunto de ecuaciones que representan el esquema cinético se les denominará (1). La denominación 0-Re-1,2 [12] alude al tipo de iniciación (orden cero), a la "reiniciación", y a las terminaciones competidoras, de órdenes 1 ó 2 respecto a los radicales.

2. Análisis en el caso no difusivo. Las ecuaciones cinéticas del mecanismo anterior,

son:

$$\left. \begin{array}{l} \dot{R}_1 = k_i A_0 - k_p R_1 M + k R_1 Y + k R_2 Y + \dots - k_t Z R_1 - k_2 R_1 R_1 - k_2 R_1 R_2 - \dots \\ \dot{R}_2 = k_p R_1 M - k_p R_2 M - k_t Z R_2 - k_2 R_2 R_1 - k_2 R_2 R_2 - \dots \\ \dots\dots\dots \\ \dot{Y} = k_i A_0 - k R_1 Y - k R_2 Y - \dots \\ \dot{Z} = F Z_0 - F Z - k_t Z R_1 - k_2 Z R_2 - \dots \end{array} \right\} \quad (2)$$

Sumando todas estas ecuaciones para \dot{R}_i y con la notación siguiente,

$$\Sigma R_i = X; \quad k_1 A_0 = A; \quad k_1' A_0 = B; \quad FZ_0 = C \quad (3)$$

se obtiene el sistema,

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= A + kXY - k_1 Z X - k_2 X^2 \\ \dot{Y} &= B - kXY \\ \dot{Z} &= C - FZ - k_1 Z X \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Este sistema se puede reducir a dos variables suponiendo que Z alcance rápidamente un estado estacionario y se mantenga en él ($\dot{Z} = 0$ siempre). De aquí se llega a:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= A + kXY - \frac{k_1 C X}{k_1 X + F} - k_2 X^2 \\ \dot{Y} &= B - kXY \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Para facilitar el estudio de la estabilidad de los estados estacionarios, se designa un pequeño parámetro μ [14-18] haciendo

$$y = Y/B; \quad A = a/\mu; \quad kB = b/\mu; \quad C = c/\mu; \quad k_2 = 1/\mu$$

con lo que resulta el sistema [12-17]:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{m} \dot{X} &= a + bXy - \frac{k_1 c X}{k_1 X + F} - X^2 = S(X, y) \\ \dot{y} &= 1 - kXy = N(X, y) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

La curva $S = 0$ o nuliclina característica, puede tener, para ciertos valores de los parámetros, un máximo y un mínimo; asimismo, la curva $N = 0$ (la otra nuliclina) puede cortarla en un punto único (que será un estado estacionario, SS) situado en la región entre el máximo y el mínimo (Figura 1).

Para estudiar la estabilidad de este estado estacionario se utiliza el primer método de *Lyapunov* [19-21]. Calculada la traza Tr_o y el determinante Det_o de la matriz del sistema variacional linealizado [22-24] asociado al sistema (6):

$$Tr_o = -\frac{X_o f'_0}{\mathbf{m}} - kX_o \quad Det_o = \frac{kX_o}{\mathbf{m}} (X_o f'_0 + by_o)$$

donde $f(x) = [k_1 C / (k_1 X + F)] + X - (a/x)$, dado que siempre $[Fk_1 C / (k_1 X_o + F)^2] > 0 > -2X_o$, será siempre $Det_o > 0$; en tal caso, si $Tr_o > 0$ el sistema estacionario es inestable. Para $\mu \rightarrow 0$

ello está asegurado si $f_0' < 0$, es decir, si el sistema estacionario se halla en efecto en la región intermedia entre el máximo y el mínimo de la característica.

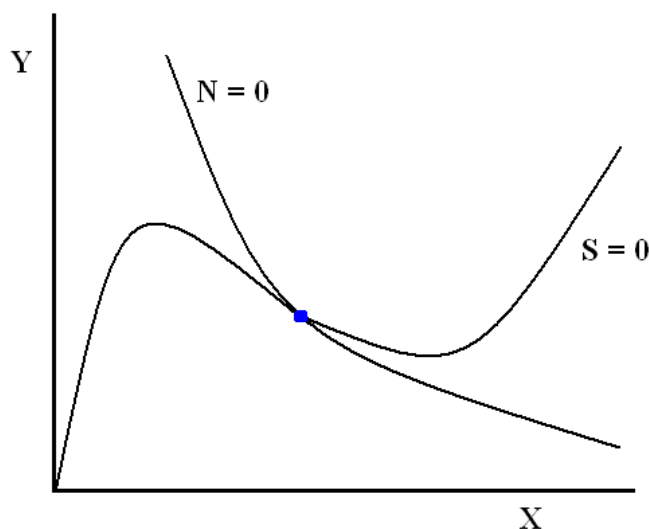


Figura 1. Plano de fases del sistema de ecuaciones (6).

Por otra parte, se puede construir un recinto de *Poincaré-Bendixson* (recinto PB) [12, 22, 25], de no retorno para las trayectorias de fase, encerrado por la siguiente frontera (Figura 2): se parte de α , intersección de $S = 0$ con el eje X, y se sigue la vertical $\alpha\beta$ hasta $N = 0$. Desde β , en la horizontal $\beta\gamma$ hasta volver a $S = 0$; desde γ se baja la vertical $\gamma\delta$ hasta el eje X. El tramo $\delta\alpha$ de dicho eje cierra el recinto.

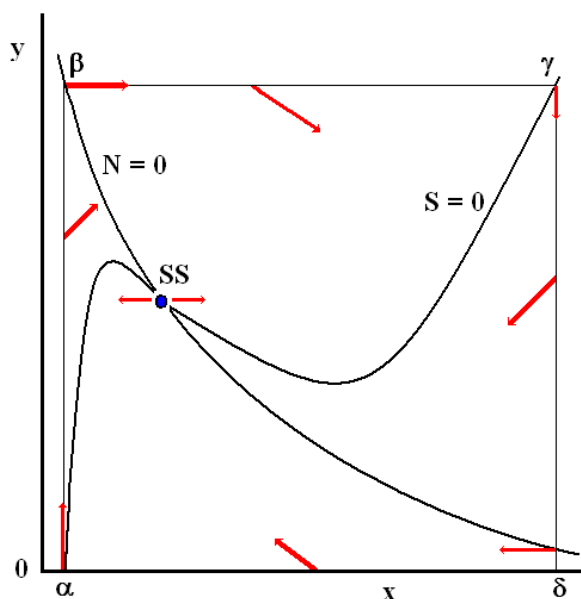


Figura 2. Recinto PB para el caso de la sustitución de los valores $a = 0,25$; $b = 1$; $k_1 = 1$; $C = 5$; $F = 1$; $k_p + k = 0,5175$ en el sistema de ecuaciones (6).

El vector campo de direcciones del sistema (6) es \vec{F} . Evaluando su flujo a lo largo de $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$ [26], se tiene que:

$$\text{En } [\alpha,\beta], \vec{n} = (-1,0), S > 0, \text{ el flujo } \vec{F} \cdot \vec{n} = -S/\mu < 0$$

$$\text{En } [\beta,\gamma], \vec{n} = (0,1), N < 0, \vec{F} \cdot \vec{n} = N < 0$$

$$\text{En } [\gamma,\delta], \vec{n} = (1,0), S < 0, \vec{F} \cdot \vec{n} = S/m < 0$$

$$\text{En } [\delta,\alpha], \vec{n} = (0,-1), N > 0, \vec{F} \cdot \vec{n} = -N < 0$$

Por lo tanto, las trayectorias no pueden salir del recinto delimitado por $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$. Si el sistema estacionario es inestable, dicho recinto contiene al menos un ciclo límite, y el sistema ejecutará oscilaciones sostenidas de las concentraciones X e Y.

Para $\mu \rightarrow 0$, se dan oscilaciones de relajación [12, 26-27], y el ciclo límite se aproxima al que muestra la Figura 3 [17].

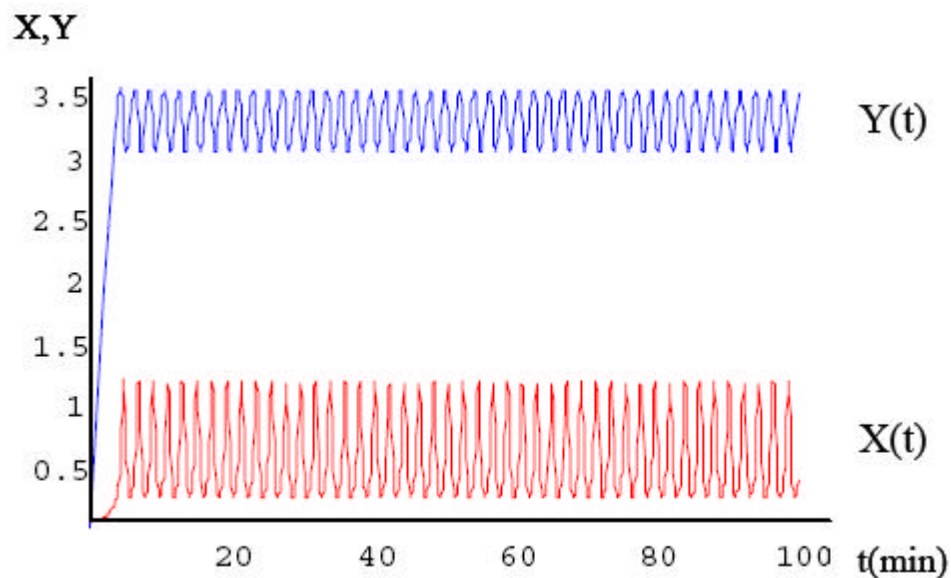


Figura 3. Oscilaciones de relajación.

Como ejemplo numérico lo anteriormente expuesto se cumple cuando los parámetros valen (en las unidades adecuadas): $a = 0,25$, $b = 1$, $k_1 = 1$, $c = 5$, $F = 1$ y $k = 0,5175$. Teniendo en cuenta estos valores, el sistema anterior se transforma en

$$\begin{aligned} m\dot{X} &= 0,25 + Xy - \frac{5X}{X+1} - X^2 = S(x,y) \\ \dot{y} &= 1 - 0,5175Xy = N(x,y) \end{aligned} \tag{7}$$

que posee un estado estacionario único en el punto de inflexión de $S = 0$: $x_0 = 0,5733$, $y_0 = 3,3127$. La curva $S = 0$ tiene un máximo en $X = 0,4025$, $y = 3,3464$ y un mínimo en $x = 1$, $y = 3,25$.

Además, se tiene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right) = -2x_0 + y_0 - \frac{5}{(x_0 + 1)^2} = 0,1516 > 0$$

lo cual asegura que para $\mu \rightarrow 0$ sea $Tr_0 > 0$, es decir, el citado ciclo estacionario es inestable.

3. Incluyendo la difusión. Las ecuaciones (5) se plantearon sin tener en cuenta la difusión de los radicales X, ni la del isómero Y (ésta es más probable que aquella [13], debido a la menor masa molecular de Y). Si se desea tener en cuenta la difusión, dichas ecuaciones se deben modificar de la forma [28-32]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A + kXY - \frac{k_1CX}{k_1X + F} - k_2X^2 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= B - kXY + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

donde sólo se ha supuesto relevante una dimensión (r). D_x y D_y son los respectivos coeficientes de difusión. Las ecuaciones (8) pueden pasarse a una forma que contiene un pequeño parámetro [17, 21] por medio de las notaciones $y = Y/B$; $A = a/\mu$; $KB = b/\mu$; $C = c/\mu$; $k_2 = 1/\mu$; $D_x = \delta_x/\mu$, obteniéndose el sistema (9):

$$\left. \begin{aligned} m \frac{\partial X}{\partial t} &= a + bXy - \frac{k_1cX}{k_1X + F} - X^2 + d_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= 1 - kXy + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

El sistema estacionario que se obtenía en el caso no difusivo, se denomina ahora "estado estacionario homogéneo" (SSH). La inestabilidad del sistema estacionario homogéneo se estudia también por el método de linealización de *Lyapunov* [22, 33-36], suplementado con condiciones de contorno (en este caso las de *Neumann* [20], flujo cero en los límites del sistema). Su traza es entonces

$$Tr_n = Tr_0 - (D_x + D_y)n^2$$

siendo $n = m\pi/L$ el número de ondas, donde L es la longitud del sistema y $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. Es obvio que si el sistema estacionario homogéneo es estable a causa de $Tr_0 < 0$, la difusión no podrá desestabilizarlo (ya que entonces $Tr_n < 0$ también).

$$Det_n = Det_0 - n^2 \left[\frac{1}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_0 D_y + \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)_0 D_x \right] + D_x D_y n^4 \quad (10)$$

y podrá ser $Det_n < 0$ [5] (con desestabilización del sistema estacionario homogéneo) para algún valor de n , si $(\partial N/\partial y)_0 > 0$, ó si $(\partial S/\partial x)_0 > 0$, aunque sea $Det_0 > 0$.

A modo de ejemplo numérico, sean (en unidades arbitrarias):

$$a = 0,25, b = 1, k_1 = 1, F = 1, k = 0,5175, c = 5, \mu = 1 (D_x = \delta_x)$$

El sistema de ecuaciones (9) quedará de la forma:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= 0,25 + Xy - \frac{X}{X+1} - X^2 + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= 1 - 0,5175Xy + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

cuyo estado estacionario no difusivo es el mismo que se obtenía en el párrafo anterior: $x_0 = 0,5833$, $y_0 = 3,3127$. Después de la linealización, se encuentra $Tr_0 = -0,1503$ (el sistema no difusivo ya no sería oscilatorio en estas condiciones [37]: el estado estacionario es estable y ya no puede completarse la prueba de *Poincaré-Bendixson* sobre la existencia de un ciclo límite). Además, $Det_0 = 0,95423$, con lo cual

$$Det_n = 0,95423 + (0,3019D_x - 0,1516 D_y) n^2 + D_x D_y n^4 \quad (12)$$

Si D_y es lo bastante grande, podrá hacerse $Det_n < 0$, y el sistema estacionario homogéneo se puede desestabilizar, para algún valor de n ; así, una fluctuación inicial cuyo desarrollo de *Fourier* [4, 20, 22-23] contenga alguna componente con dicho número de ondas, sacará al sistema del estado estacionario homogéneo, y se establecerá un ordenamiento espacial nuevo: una estructura disipativa, un “orden producido por fluctuaciones”.

Si se denota $p = n^2$, la expresión (12) toma la forma de una ecuación de segundo grado:

$$Det_n = 0,9542 + (0,3019D_x - 0,1516 D_y) p + D_x D_y p^2 \quad (13)$$

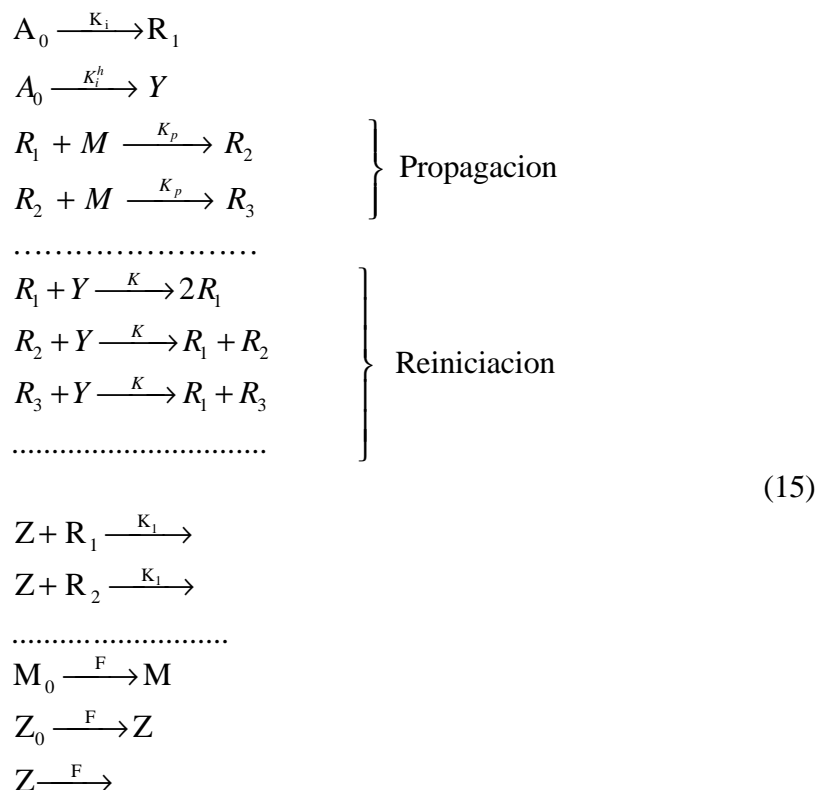
y es obvio que se podrá cumplir $\text{Det}_n < 0$ en un cierto intervalo $p_1 < p < p_2$, si el discriminante $\Delta_{(13)}$ es positivo:

$$\Delta_{(13)} = (0,3019 D_x - 0,1516 D_y)^2 - 3,8168 D_x D_y > 0 \quad (14)$$

Esta condición requiere que al menos uno de los dos coeficientes de difusión sea no nulo ($D_x \neq 0$ ó $D_y \neq 0$). Más aún, como p_1 y p_2 han de ser positivas (valores de \hat{r}^2), cosa posible ya que el producto de las raíces $p_1 p_2 = 0,9542/(D_x D_y) > 0$, la suma de las raíces será también positiva: $p_1 + p_2 = (0,1526 D_y - 0,3019 D_x)/(D_x D_y) > 0$, lo cual exige que $D_y > (0,3019/0,1526) D_x$. Esta condición parece posible de cumplir, ya que el radical Y, isómero de R_1 , menos masivo que los radicales X, se difundirá más rápidamente.

II. MECANISMO 0-Re-1. Un estudio posterior reveló que las terminaciones de orden 2 no son imprescindibles para lograr una conducta oscilatoria ó estructuras ordenadas surgidas de fluctuaciones espaciales. Se elaboró este segundo esquema mecanístico [22-23, 38-40]:

1. Esquema cinético y análisis en el caso no difusivo. Se han mantenido las etapas de "reiniciación" del esquema (1). El resto de la interpretación es idéntica a la efectuada en la sección I.1.



Las ecuaciones cinéticas son:

$$\left. \begin{aligned} \dot{R}_1 &= k_i A_0 - k_p R_1 M + k R_1 Y + k R_2 Y + \dots - k_f Z R_1 \\ \dot{R}_2 &= k_p R_1 M - k_p R_2 M - k_f Z R_2 \\ \dots\dots\dots \\ \dot{Z} &= F Z_0 - F Z - k_f Z R_1 - k_1 Z R_2 - \dots\dots\dots \\ \dot{Y} &= k_i^2 A_0 - k R_1 Y - k R_2 Y \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Tras sumar las ecuaciones para las \dot{R}_i , y con las mismas notaciones (3), se llega a

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= A + kXY - k_f ZX \\ \dot{Y} &= B - kXY \\ \dot{Z} &= C - FZ - k_f ZX \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Eliminando Z mediante la hipótesis $\dot{Z} = 0$, resulta

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= A + kXY - \frac{k_f C X}{k_1 X + F} \\ \dot{Y} &= B - kXY \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Para elegir el parámetro pequeño, se hace $y = Y/B$, $A = a/\mu$, $kB = b/\mu$, $C = c/\mu$, y se obtendrá

$$\begin{aligned} m\dot{X} &= a + bXy - \frac{k_f c X}{k_1 X + F} = S(X, y) \\ \dot{y} &= 1 - kXy = N(X, y) \end{aligned} \quad (19)$$

Ahora $S = 0$ sólo posee, en todo caso, un máximo en

$$X = X_{m\acute{a}x} = \frac{F}{k_1 \left(\sqrt{\frac{c}{a}} - 1 \right)}$$

si $c > a$. La intersección de $S = 0$ con $N = 0$ (el estado estacionario, SS) ocurre a la derecha del máximo si $X_0 > X_{m\acute{a}x}$, es decir, $(b/k) > \sqrt{ac} - a$ (Figura 4).

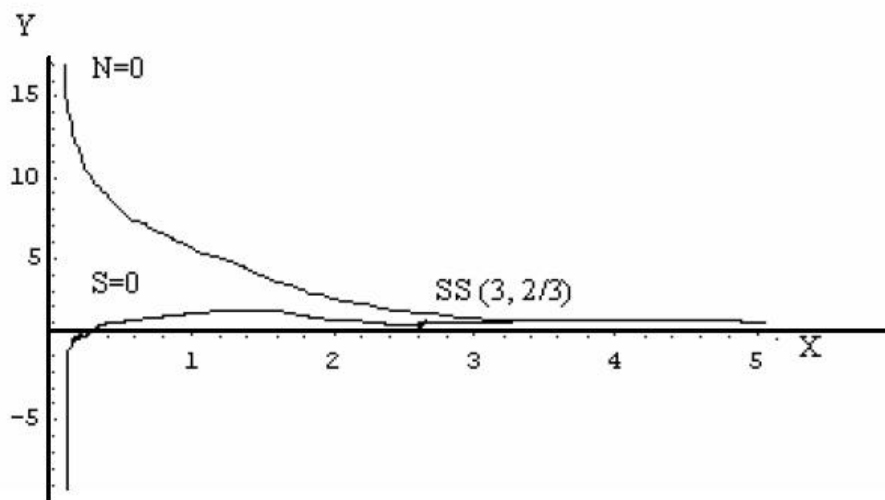


Figura 4. Plano de fases del sistema de ecuaciones (19).

Para estudiar la estabilidad de este ciclo estacionario se utilizó el primer método de *Lyapurov* [19-20]. Calculada la traza Tr_o y el determinante Det_o de la matriz del sistema variacional linealizado [22-24] asociado al sistema (19),

$$Tr_o = -\frac{X_o f'_o}{\mu} - kX_o \quad Det_o = \frac{kX_o}{\mu} [X_o f'_o + by_o]$$

donde $f(x) = (k_1 c / (k_1 X + F)) - (a/X)$. Como $Det_o = (kX_o / \mu) [Fk_1 c / (k_1 X_o + F)^2] > 0$ siempre, para $\mu \rightarrow 0$ se tendrá $Tr_o > 0$ si $f'_o < 0$, es decir, si $X_o > X_{m\acute{a}x}$. En tales condiciones el sistema estacionario es inestable.

Es algo más complejo construir aquí la frontera del recinto PB de no retorno [12,25,41] para las trayectorias de fase. Se parte de α (Figura 5), corte de $S = 0$ con el eje de las X, y se va en vertical $\alpha\beta$ hasta $N = 0$, luego en horizontal $\beta\gamma$ hasta la recta $X = X_o$ que es la isoclina correspondiente a la pendiente $(dy/dX) = (\dot{y}/\dot{x}) = -(\mathbf{mk}/b)$ de las trayectorias de fase.

Desde γ se traza el segmento $\gamma\delta$, de pendiente $-\mu k/b$, hasta cortar en δ a $S = 0$. Se descende en vertical $\delta\varepsilon$ hasta el eje X, y por último el tramo $\delta\varepsilon$ de dicho eje cierra el recinto.

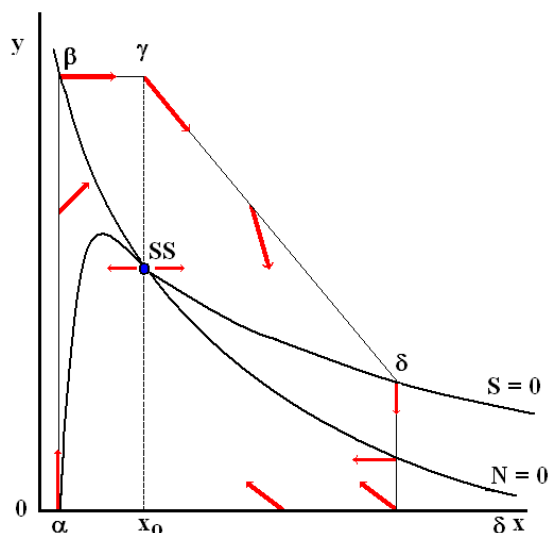


Figura 5. Recinto PB del sistema (19).

El flujo de $\vec{F} = (S/m, N)$ a lo largo de $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\alpha$ vale:

$$\text{En }]\alpha, \beta], \vec{n} = (-1, 0), S > 0, \text{ el flujo } \vec{F} \cdot \vec{n} = -\frac{S}{\mu} < 0$$

$$\text{En }]\beta, \gamma], \vec{n} = (0, 1), N < 0, \vec{F} \cdot \vec{n} = N < 0$$

$$\text{En }]\gamma, \delta], \vec{n} = \left(\frac{mk}{b}, 1\right), \vec{F} \cdot \vec{n} = \frac{mk}{b} \left(\frac{S}{m}\right) + 1, N = \frac{k k_1 c}{b} \left[\frac{X_c}{k_1 X_c + F} - \frac{X}{k_1 X + F} \right], \text{ ya que}$$

$$\frac{k c X_0}{k_1 X_0 + F} = a + \frac{b}{k}; \text{ y dado que en este segmento es } X > X_0, \text{ resulta } \vec{F} \cdot \vec{n} < 0.$$

$$\text{En }]\delta, \epsilon], \vec{n} = (1, 0), S < 0, \vec{F} \cdot \vec{n} = \frac{S}{\mu} < 0$$

$$\text{En }]\epsilon, \alpha], \vec{n} = (0, -1), N > 0, \vec{F} \cdot \vec{n} = -N < 0$$

Por lo tanto, las trayectorias no pueden salir del recinto encerrado por $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\alpha$. Si el sistema estacionario es inestable ($X_0 > X_{\text{máx}}$) dicho recinto contiene al menos un ciclo límite [26], y el sistema presenta oscilaciones sostenidas de las concentraciones X e Y. La Figura 6 presenta la posible forma del ciclo límite [23].

Un conjunto concreto de valores numéricos de los parámetros, para los que se da este comportamiento sería (en unidades adecuadas):

$$\mu = 0,1, a = 1, b = 1, c = 4, k_1 = 1, F = 1, k = 0,5, \text{ con lo cual } X_0 = 3, y_0 = 2/3, X_{\text{máx}} = 1, (\partial S / \partial X)_0 = 5/12 > 0.$$

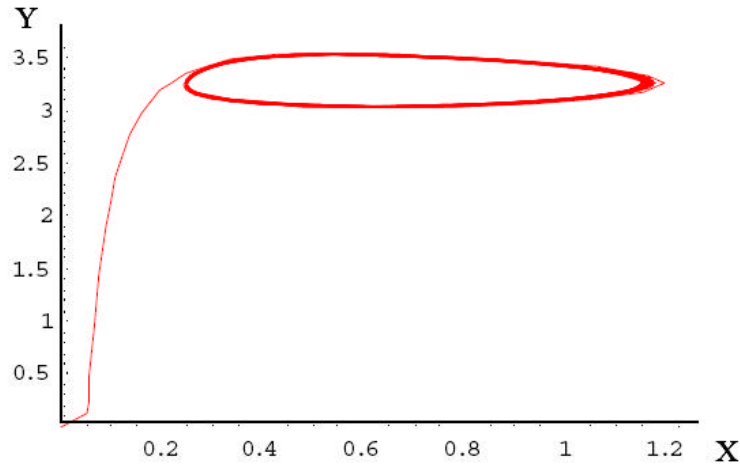


Figura 6. Ciclo límite del sistema de ecuaciones (19).

2. Incluyendo la difusión. De modo análogo al estudio realizado en la sección I.3., si se tiene en cuenta la difusión [30-32] de X y de Y (ésta más probable que aquella) las ecuaciones (18) se expresan

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A + kXY - \frac{k_1 C X}{k_1 X + F} + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= B - (k_p + k)XY + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Con los cambios de notación, $y = Y/B$, $A = a/\mu$, $kB = b/\mu$, $C = c/\mu$, $D_x = \delta_x/\mu$, pasan a la forma

$$\left. \begin{aligned} m \frac{\partial X}{\partial t} &= a + bXy - \frac{k_1 c X}{k_1 X + F} + d_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= 1 - (k_p + k)Xy + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Pueden hacerse ahora consideraciones similares a las efectuadas en I.3 respecto de las ecuaciones (9) y (10), con idénticas conclusiones acerca de la desestabilización de un sistema estacionario estable homogéneo. Para el ejemplo numérico concreto (en unidades adecuadas) $a = 1$, $b = 1$, $c = 4$, $k_1 = 1$, $F = 1$, $\mu = 1$, $K = 0,5$, se tiene el sistema

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= 1 + Xy - \frac{4X}{X+1} + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= 1 - 0,5 Xy + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

El sistema estacionario homogéneo es el mismo, $X_0 = 3$, $y_0 = 2/3$, que se daba en el caso no difusivo; linealizando la ecuación (22) en torno de él, se halla que $T_{i_0} = (5/12) - (3/2) = -(13/12) < 0$ (en estas condiciones el sistema no difusivo no oscila); y $Det_0 = 3/8 > 0$, pero puede hacerse $Det_n < 0$, ya que

$$Det_n = \frac{3}{8} + n^2 \left(\frac{3}{2} D_x - \frac{5}{12} D_y \right) + D_x D_y n^4 \quad (23)$$

si D_y es suficientemente grande. Expresando de nuevo $p = n^2$, la ecuación (23) toma la forma

$$Det_n = \frac{3}{8} + \left(\frac{3}{2} D_x - \frac{5}{12} D_y \right) p + D_x D_y p^2 \quad (24)$$

y puede ser $Det_n < 0$ en el intervalo $p_1 < p < p_2$ si el discriminante

$$\Delta_{(24)} = \left(\frac{3}{2} D_x - \frac{5}{12} D_y \right)^2 - \frac{3}{2} D_x D_y > 0 \quad (25)$$

La suma de las raíces de $Det_n = 0$ es

$$p_1 + p_2 = \frac{\frac{5}{12} D_y - \frac{3}{2} D_x}{D_x D_y} > 0$$

si se cumple que $D_y > (18/5)D_x$; esto es posible ya que Y es menos masivo y difundirá más rápidamente.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este artículo se proponen dos mecanismos de polimerización capaces de exhibir ordenaciones en el tiempo (oscilaciones de ciclo límite) y en el espacio (estructuración emergente a partir de fluctuaciones) [42-45]. Los esquemas cinéticos son algo distintos de otros intentos previos en este sentido [12]. La inclusión del efecto de la "reiniciación" provee en ambos casos un flujo de realimentación positiva [46] (análogo a una autocatálisis) [39], y la no-linealidad [14-15] precisa para obtener los deseados comportamientos se alcanza gracias a la terminación por transferencia a un tercer cuerpo que fluye a través del sistema. El acoplamiento de las dos variables, con realimentación negativa [46-47], viene dado por la propia propagación de la polimerización. El mecanismo I incorpora una no-linealidad suplementaria, no imprescindible, en la terminación de orden 2.

Los efectos oscilatorios que se observarían en ausencia de difusión tenderían a originar distribuciones de masas moleculares que también oscilarían (según el grado de avance al que se detenga la polimerización [48]) dentro de un cierto rango. La distribución espacial del

sistema con difusión es posible, dadas las características de los coeficientes de difusión del radical isómero Y y de los radicales propagadores, y si se admite que se cumplen balances locales de materia [49] (en las regiones donde X sea grande, será el número de cadenas poliméricas terminadas, ya que éstas últimas se forman a partir de la desaparición de los radicales propagadores que se recombinan), se produciría una distribución espacialmente periódica de las cadenas, lo cual podría ser de interés en la morfogénesis de sistemas biológicos [50].

BIBLIOGRAFÍA

1. Laidler KJ “*Cinética de reacciones*”, Editorial Alhambra, Madrid, 1971
2. Noyes RM, *J. Chem. Educ.*, 66(3), 190 (1989)
3. Nicolis G, Prigogine I “*Self-organization in non-equilibrium systems*”, Wiley, Nueva York, 1977
4. Nicolis G, Prigogine I, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 9, 7 (1974)
5. Tyson JJ, Light JC, *J. Chem. Phys.*, 59(8), 4164 (1973)
6. Gmitro JI, Scriven LE “*Intercellular transport*”, Warren KB (editor). Academic Press, Nueva York, 1966
7. Poincaré H, *Acta Math.*, 7, 259 (1885)
8. Levinson N, Smith O, *Duke Math. J.*, 9, 382 (1942)
9. Belousov BP, *Sb. Ref. Radiat. Med. (1958)*, Medgiz, Moscú, 1959
10. Briggs TS, Rauscher WC, *J. Chem. Educ.*, 5, 496 (1973)
11. Winfree AT, *Science*, 175, 634 (1975)
12. Pérez Ortiz JA. *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, 1991
13. Moore WJ “*Química Física*”, Editorial Urmo, Bilbao, 1977
14. Andronow AA, Witt AA, Chaikin SE “*Theory of oscillators*”, Pergamon Press, Oxford, 1966
15. Minorskiy N “*Non linear oscillations*”, Van Nostmad, Princeton 1962
16. Pontryagin LS “*Ecuaciones diferenciales ordinarias*”, Editorial Aguilar, Madrid, 1973
17. Gray BF, Aarons LJ, *Far. Symp. Chem. Soc.*, 9, 129 (1974)
18. Goodwin BC “*Temporal organization in cells*”, Academic Press, Londres, 1963
19. Lyapunov AM, *Comm. Soc. Math.*, Khavkov, 1892
20. Piskunov N “*Cálculo diferencial e integral*”, Editorial Montaner y Simón, Barcelona, 1970

21. Balslev I, Degn H, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 233 (1974)
22. Montero F, Mokán F “*Biofísica*”, Edema, Madrid, 1992
23. Volkenstein B “*Biofísica*”, Editorial MIR, Moscú, 1985
24. Jou D, Llebot JE “*Introducción a la termodinámica de procesos biológicos*”, Editorial Labor, Madrid, 1989
25. Tyson JJ, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3919 (1973)
26. La Salle J, *Quart. Applied Math.*, **7(1)**, 1 (1949)
27. Lavenda B, Nicolis O, Herschkowitz-Kauffmann M, *J. Theor. Biol.*, **32**, 283, 1971
28. Glandsdorff PG, Prigogine I. “*Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*”, Wiley-Interscience, Nueva York, 1971
29. Turing AM, *Phil. Trans. R. Soc., London*, **B237**, 37 (1952)
30. Lefever R, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1695 (1962)
31. Nicolis G, Portnow J, *Chem. Rev.*, **73(4)**, 365 (1973)
32. De Groot SR, Mazur P “*Non equilibrium thermodynamics*”, North Holland, Amsterdam, 1967
33. Thom R “*Mathematical models of morphogenesis*”, Chichester, Ellis Horwood, 1983.
34. Flicker M, Ross J, *J. Chem. Phys.*, **60(9)**, 3498 (1974)
35. Prager S, *J. Chem. Phys.*, **25(2)**, 279 (1956)
36. Wagner C, *J. Colloid Sci.*, **5**, 85 (1950)
37. Winfree AT, *Sci. Amer.*, **230**, 82 (1974)
38. Selkov EE, *Eur. J. Biochem.*, **4**, 79 (1968)
39. Tyson JJ, *J. Chem. Phys.*, **62(3)**, 1020 (1975)
40. Goldbeter A, Lefever R, *Biophys. J.*, **12**, 1302 (1972)
41. Imaz C, Vorel Z “*Ecuaciones diferenciales ordinarias*”, Limusa-Wiley, México, 1968
42. Sancho JM, *Investigación y Ciencia*, pág. 16, Febrero 1988
43. Horsthenke W, Lefever R “*Noise induced transitions*”, Springer Verlag, Berlín, 1983
44. Moss FF, McClintock PV “*Noise in non linear dynamical systems*”, Cambridge University Press
45. Van Kamven FG “*Stochastic proceses in physics and chemistry*”, North Holland Amsterdam, 1981
46. Franck UF, *Far. Symp. Chem. Soc.*, **9**, 137 (1974)
47. Bonhoeffer H, *Z. Elektrochem.*, **51**, 24 (1948)

48. Peebles LH “*Molecular weight distributions in polymers*”, Wiley Interscience, Nueva York, 1971
49. Dostal H, Raff K, *Z. Physik. Chem.*, **32B**, 117 (1936)
50. Thom R “*Stabilité structurelle et morphogénese*”, Dunod, París 1973