

POLIOREGONATOR

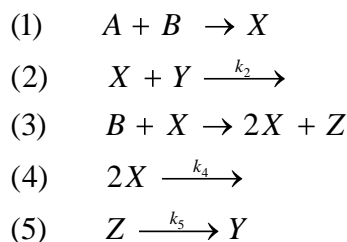
Issa Katime y Juan A. Pérez Ortiz

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

Recibido: Agosto de 2008; Aceptado Noviembre de 2008

INTRODUCCIÓN

La reacción de *Belousov-Zhabotinsky*, en diversas variantes, es una de las reacciones oscilantes más investigada [1-4]. Un clásico modelo para sus oscilaciones es el esquema llamado “oscilador de *Oregón*” (*Oregonator*), propuesto por *Field*, *Körös* y *Noyes* [5]: consta de las etapas

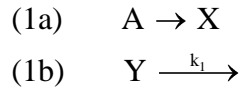


En la interpretación original, A, B, X, Y, Z son diversas especies del complejo mecanismo redox de la reacción de *Belousov-Zhabotinsky*.

Aunque las reacciones de polimerización no poseen características redox, se ha intentado aplicar este esquema formal –es decir, las ecuaciones diferenciales correspondientes– para describir una “polimerización oscilante”. De hecho, el grupo investigador de *Pojman* y colaboradores ha informado de haber tenido éxito al acoplar experimentalmente la reacción de *Belousov-Zhabotinsky* como iniciadora de polimerización, por adición, del acrilonitrilo [6,7]. Un primer intento de conexión [8] se basó en la identificación directa del monómero con la variable X del oscilador, y de alguno de los monómeros que contengan X en las ecuaciones de éste como proveniente de una polimerización. En este trabajo se realizará una identificación más estrecha de las etapas (1)-(5) con posibles procesos asociados a la polimerización.

MECANISMO

El modelo *Oregonator* suele plantearse en tres variables $\{x,y,z\}$, tomando A y B como constantes. Para aprovechar el aparato matemático desarrollado para dos dimensiones [9], suele reducirse al plano de fases $\{X,Z\}$ mediante la suposición $\dot{Y} = 0$. No obstante, las ecuaciones diferenciales así obtenidas presentan una asíntota vertical $X = k$, en el plano $\{x,y\}$, de la nuliclina $\dot{X} = 0$. Con el fin de evitar esta peculiaridad, se puede sustituir (1) por



Este desdoblamiento conduce a las ecuaciones del “multivibrador de *Rosler*” [10], más intuitivamente analizable que el *Oregonator* original.

Las ecuaciones diferenciales del modelo (1a), (1b), (2), (3), (4), (5) son

$$(6) \quad \begin{cases} \dot{X} = A - k_2XY + BX - 2k_4X^2 \\ \dot{Y} = -k_1Y - k_2XY + k_5Z \\ \dot{Z} = BX - k_5Z \end{cases}$$

y admitiendo $\dot{Y} = 0$ siempre, resultan

$$(7) \quad \begin{cases} \dot{X} = A - \frac{k_2k_5AX}{k_1 + k_2X} + BX - 2k_4X^2 \\ \dot{Z} = BX - k_5Z \end{cases}$$

Con el fin de definir un pequeño parámetro μ , pueden hacerse las notaciones

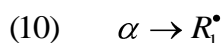
$$(8) \quad u = \frac{Z}{Z_a}, Z_a = \mu, A = \frac{a}{\mu}, B = \frac{b}{\mu}, 2k_4 = \frac{q}{\mu}$$

Con los cuales el sistema (7) se escribe

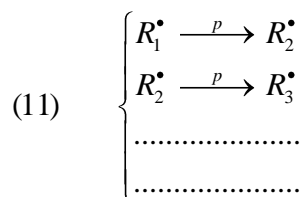
$$(9) \quad \begin{cases} \mu \dot{X} = a - \frac{k_2 k_5 U X}{k_1 + k_2 X} + bX - qX^2 = \delta(x, u) \\ \dot{U} = bX - k_5 u = N(x, u) \end{cases}$$

Seguidamente se procederá a aproximar a este modelo abstracto las ecuaciones cinéticas procedentes de procesos posibles en una polimerización. En esta, la concentración de monómero se considerará constante y se englobará en las constantes cinéticas correspondientes [11].

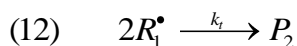
Iniciación. La presente contribución del monómero se engloba en α :



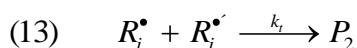
Propagación, por adición paso a paso del monómero, que participa en todos los primeros miembros de (11) y cuya contribución se engloba en la constante p.



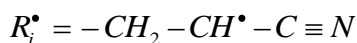
Los propagadores terminan por recombinación entre sí



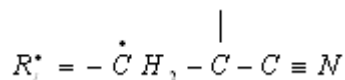
o por recombinación con una forma isómera $R_i^{\bullet'}$:



Por ejemplo, podría ser [12]

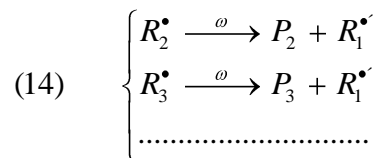


o bien

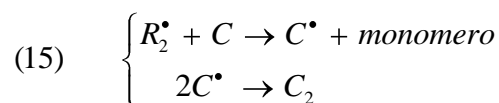


Para los restantes propagadores, la terminación es por transferencia al monómero, pero rindiendo al hacerlo la forma R_i^\bullet (pudieran denominarse “reiniciaciones”):

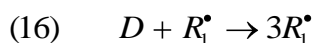
La contribución del monómero, que participa en todos los primeros miembros de (14), se engloba en la constante ω :



Por su parte, R_i^\bullet puede transferir su reactividad a un tercer cuerpo C (en exceso):



y para la necesaria autocatálisis, esta puede ser ejercida por la forma dímera D (constante, por exceso)



Denotando $R_1^\bullet = X$, $R_i^\bullet = Y$, $\sum_{j=2}^{\infty} R_j^\bullet = Z$, las ecuaciones cinéticas de (10)-(16) son

$$(17) \quad \begin{cases} \dot{X} = \alpha - pX - 2k_t X^2 - k_t' XY + 2DX \\ \dot{Y} = -k_t' XY + \omega Z - CY \\ \dot{Z} = pX - \omega Z \end{cases}$$

las cuales, con las designaciones

$$(18) \quad A = \alpha, 2D - p = B, k_t = k_4, k_t' = k_2, C = k_1, p = B, \omega = k_5$$

se forman isomorfas a las ecuaciones (6), siendo susceptibles del acoplamiento $\dot{Y} = 0$ (donde las ecuaciones (7)) y la elección del pequeño parámetro (notaciones (8)), resultando el sistema (9). Por consiguiente, se propone la denominación *Polioregonator* para el mecanismo (10)-(16).

La identificación de R_i^\bullet con una forma isómera del primer radical propagador, no es imprescindible y si se impone que en las etapas (14) los radicales R_j^\bullet transfieran su reactividad,

en lugar de al monómero a un precursor de R_i^\bullet , cuya concentración se suponga constante y englobada en ω . *Pojman* y colaboradores [2,13] mencionan los radicales malonilo, participantes en la reacción *Belousov-Zhabotinsky* acoplada a la polimerización a través de una especie común R_i^\bullet ; nótese que para ésta se supone $\dot{Y} = 0$.

Asimismo parece posible que la autocatálisis pueda ser impulsada por formas de grado de polimerización superior al dímero D. A continuación se volverá al modelo abstracto (9), analizándolo matemáticamente.

ANÁLISIS

El vector del campo de direcciones [14], o vector velocidad de fase, asociado al sistema (9), es $\left(\dot{X}, \dot{U}\right) = [\delta(x,u)/\mu, N(x,u)]$. Para $\mu \rightarrow 0$, este vector es paralelo al eje X (y las trayectorias de fase, a las cuales dicho vector es tangente, también son paralelas al eje X), excepto en un entorno de orden μ de la curva característica $\delta(x,u) = 0$. La velocidad $\dot{X} = \delta(x,u)/\mu$, y para $\mu \rightarrow 0$, $|\dot{X}| \rightarrow \infty$ (salto brusco del punto de fase, paralelamente al eje X), excepto en un entorno de la característica $\delta(x,u) = 0$.

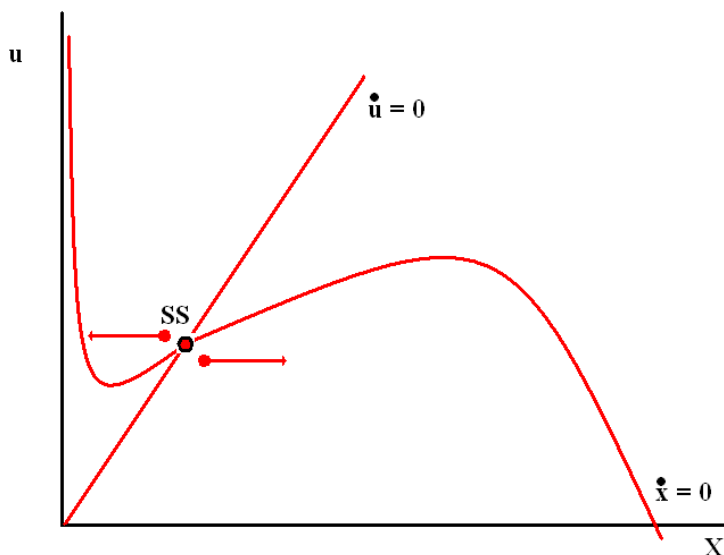


Figura 1. Plano de fases del sistema (9): estado estacionario inestable.

En el caso de que la nuliclina característica posea signoidalidad (un mínimo y un máximo), y que la nuliclina $\dot{u} = 0$ (la recta $u = bX/k_5$) el corte es un único punto (el estado estacionario), (x_0, y_0) situado entre el mínimo y el máximo, la inspección del vector campo en las inmediaciones del SS muestra que este es inestable: trayectorias iniciadas cerca del sistema estacionario tienden a alejarse de él (véase la Figura 1).

La sigmoidalidad de $\dot{X} = 0$ permite entonces intuir (véase la Figura 2) la existencia de un ciclo límite (o ciclo de histéresis), para $\mu \rightarrow 0$, HLH'L'H, entre ambas ramas estables de la característica. Al recorrer el punto de fase dicho ciclo límite, las concentraciones X y U ($R_1^*, \sum_{j=2}^{\infty} R_j$) efectuarían oscilaciones sostenidas [8,15].

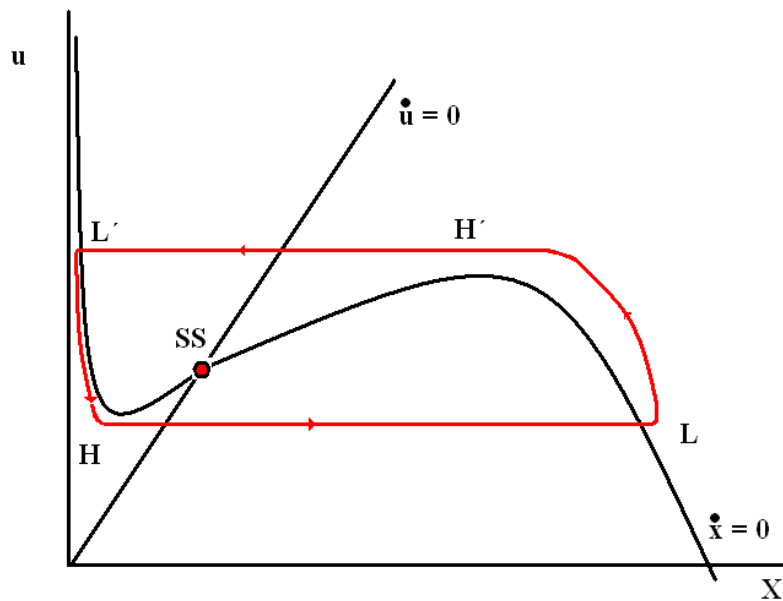


Figura 2. Plano de fases del sistema (9): ciclo límite.

La prueba de existencia del ciclo límite en torno al sistema estacionario inestable puede fundamentarse más analíticamente construyendo la frontera FGF'G'F de un recinto de no-retorno (según el teorema de *Poincaré-Bendixson*) para las trayectorias de fase (véase la Figura 3): el examen del campo en dicha frontera muestra que las trayectorias que entran al recinto ya no pueden salir de él [8].

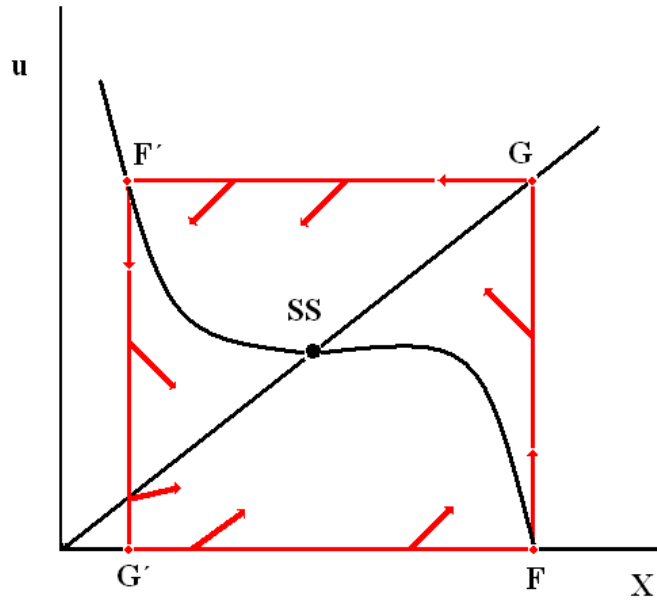


Figura 3. Plano de fases del sistema (9): recinto de Poincaré-Bendixson.

La inestabilidad del sistema estacionario se puede determinar también por el método de Lyapunov [16]. En el ejemplo numérico concreto (con los parámetros en unidades adecuadas)

$$(19) \quad \begin{cases} \mu \dot{X} = 0,06 + 8,4X - \frac{uX}{X+1} - 2X^2 \\ \dot{u} = 12,92X - u \end{cases}$$

El sistema estacionario es $X_0 = 1$, $U_0 = 12,92$. La nuliclina característica es $\dot{X} = 0$:

$$(20) \quad u = (X + 1) \left(\frac{0,06}{X} - 8,4 - 2X \right)$$

con

$$(21) \quad u' = \frac{du}{dx} = 6,4 - 4x - \frac{0,06}{X^2}$$

Para $X = 0,1$, $u' = 0$ (mínimo). En el sistema estacionario, para $x = 1$, $u' = 2,34 > 0$. Para $X \rightarrow \infty$, $u' \rightarrow -\infty$. Luego el sistema estacionario está situado entre el mínimo y el máximo.

Después de linealizar (14) en torno al sistema estacionario, la matriz secular vale

$$(22) \quad M_o \begin{pmatrix} \frac{1,17}{\mu} & \frac{-0,5}{\mu} \\ 12,92 & -1 \end{pmatrix}$$

cuyo determinante vale $D_{eto} = (5,29/\mu) > 0$ siempre, y cuya traza $T_o = (1,12/\mu) - 1$ es $T_o > 0$ si $\mu < \mu_{crit} = 1,17$, originando un SS del tipo foco inestable. Al disminuir μ por debajo de μ_{crit} acaece la bifurcación *de Hopf* y surge un ciclo límite.

Cuando la iniciación (10) es lenta (por ejemplo, comparándola con la producción autocatalítica de R_i^* en (16), si se aproxima $\alpha \approx 0$ se tiene el modelo “degenerado” [18]:

$$(23) \quad \begin{cases} \mu \dot{X} = -\frac{k_2 k_5 u X}{k_1 + k_2 X} + bX - qX^2 \\ \dot{U} = bX - k_5 U \end{cases}$$

para el cual la característica $\dot{X} = 0$ tiene dos curvas: el tramo del eje de las u , $X = 0$; y la parábola $U = [(k_1 + k_2 X)/k_2 k_5] (b - qX)$ quien corta el eje de las X en $X = b/q$, y posee un máximo en $X = (k_2 b - k_1 q)/2k_2 q$ (si $k_2 b > k_1 q$). Para $X = 0$, $u = k_1 b/k_2 k_5$. Si $b(k_2 b - k_1 q) > [k_2 b + k_1 q]^2/2k_2$, el sistema estacionario está situado antes del máximo. La Figura 4 refleja la topología de este caso degenerado, que es más sencilla de analizar. Mostrando también la forma HLH'L'H del ciclo límite para $\mu \rightarrow 0$.

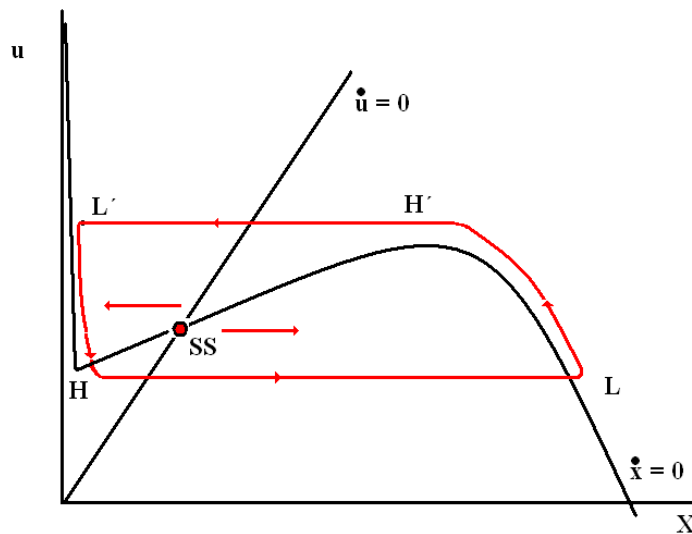


Figura 4. Plano de fases del sistema (23).

Como ejemplo numérico concreto (con valores de los parámetros en unidades apropiadas), el sistema

$$(24) \quad \begin{cases} \mu \dot{X} = 8,5X - \frac{uX}{X+1} - 2X^2 \\ \dot{U} = 13X - U \end{cases}$$

tiene sistema estacionario en $X_0 = 1$, $U_0 = 13$, que para $\mu < 1,25$ es foco inestable.

Agradecimientos. Los autores agradecen al MCYT la ayuda económica concedida.

BIBLIOGRAFÍA

1. Belousov BP, Sb. Ref Radiats. Med. 1958, Medgiz, Moscú 1959
2. Shulpin GB “*Química para todos*”. Editorial Mir, Moscú 1959
3. Winfree AT, *Science*, **175**, 634 (1975)
4. Velarde MG et als. “Guía de lectura a Física para todos (Landau-Kitaigorodskiy)”. Editorial Rubiños, Madrid 1989
5. Field R, Nöyes R, *J. Chem. Phys.*, **60(5)**, 1877 (1974)
6. WWW.chem.st.usm.edu/jap/html
7. WWW.chem.st.usm.edu/japgrup/bz/bz.html
8. Pérez Ortiz JA. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao 1991
9. Tysca JJ, Light JC, *J. Chem. Phys.*, **59(8)**, 4164 (1973)
10. Rossler O, *J. Theoret. Biol.*, **36**, 413 (1972)
11. Katime I “*Química Física Macromolecular*”. Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994
12. Allinger et al. “*Química Orgánica*”. Editorial Reverté, Barcelona 1973
13. Fusterling HD, Mukanyis S, Nusztcizius Z, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2915 (1990)
14. Pontryagin LS “*Ecuaciones diferenciales ordinarias*”. Editorial Aguilar, Madrid 1973
15. Epstein I, Pojman JA “*Introduction to Molecular Chemical Dynamics*”, Oxford University Press, Oxford 1998
16. Piskunov N “*Cálculo diferencial e integral*”. Editorial Montaner y Simón. Barcelona 1970