

MODELO DE OSCILACIONES DE CICLO LÍMITE EN LOS PROPAGADORES DE UNA POLIMERIZACIÓN

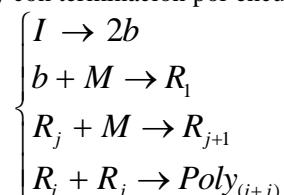
Issa Katime, Juan A. Pérez-Ortiz

1) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopía Supramolecular. Facultad de Ciencia y Tecnología. Bilbao. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

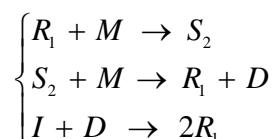
Recibido: Enero 2017; Aceptado: Septiembre 2017

RESUMEN

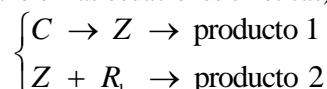
Se toma como base una polimerización iniciada por radicales iniciador, propagada por adiciones sucesivas de monómero a los propagadores, y con terminación por encuentros bimoleculares entre éstos:



Análogamente a un anterior modelo, se toma como fuente de auto-catalisis la renovación del primer propagador a partir de una forma dímera inestable, que en este caso, sin embargo, procedería de un radical S_2 isómero de R_2 :



La autocatalisis se completa con la eliminación de R_i por un tercer cuerpo Z que fluye a través del sistema (creando así un monomio michaelisiano en las ecuaciones cinéticas):



Dichas ecuaciones se analizan por técnicas de plano de fases, probándose la posibilidad de oscilaciones de ciclo límite en torno a un estado estacionario de foco inestable.

Palabras claves: estado estacionario, ciclo límite, auto-catalisis, monomio michaelisiano.

INTRODUCTION

Este artículo presenta un nuevo intento teórico de modelo de oscilaciones químicas en reacciones de polimerización [1–3]. En recientes propuestas [4] se ha estudiado la posibilidad de que las terminaciones de los propagadores por transferencia de reactividad al monómero produzcan nuevamente, a partir de éste, el primer propagador, constituyendo una especie de auto-catalisis. En particular se vio que dicho efecto podrá principalmente surgir por intermedio de una forma dímera nacida de la terminación del segundo propagador [4]. El modelo que aquí se propone utiliza esta idea, pero el estado dímero se obtiene de un isómero del segundo propagador, obtenido en una etapa de propagación paralela, a partir del primer propagador, lo que permite incluir el segundo dentro de la suma total de los restante propagadores.

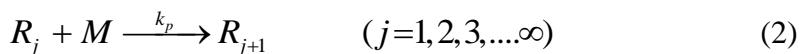
La concentración total de estos, y la del primero, serían las dos variables elegidas como oscilantes. La Sección 2 describe el esquema cinético, y en la Sección 3 se hace su análisis a fin de probar la existencia posible de un ciclo límite.

MECANISMO

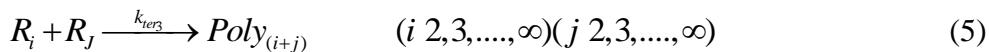
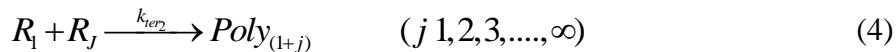
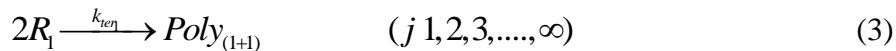
La descomposición del iniciador en dos radicales, y posterior reacción de ellos con el monómero M, constituye la iniciación de la polimerización [5,6]:



La propagación ocurre por adición de M paso a paso a los propagadores R_j :



Para las terminaciones, se retoma la clásica reacción de dos propagadores; pero es lógico suponer que ésta transcurre a velocidades diferentes en función de las longitudes de cadena cinética de aquellos [7,8]. En efecto, cuantas más largas sean estas más probable será que la cadena se ovile sobre sí misma ocultando el extremo reactivo (radical) que debe unirse al del otro propagador implicado. Un tratamiento a groso modo buscado de este efecto puede ser considerar diferentes procesos según la participación, o no de R_1 en ellos:



A este esquema básico se añadirán los procesos de “autocatálisis + Michaelis” [9,10], ya sugeridas como modelos mínimos [1,2] para obtener oscilaciones de tipo ciclo límite. Para el primero se plantea el bloque:



donde en lugar de obtener la forma dímera inestable D a partir de R_2 , se hace a partir de su isómero S_2 . La etapa con k_p puede pertenecer a una propagación paralela (con propagadores S_j isómeros de los R_j), pero en (6) basta considerarla aisladamente.

El término michaelisiano procede del típico bloque cinético



ANÁLISIS

Las ecuaciones cinéticas [5,11] para el esquema (1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (7) serán

$$\begin{cases} \dot{b} = 2k_d \cdot I - k_{inic} \cdot M \\ \dot{R_1} = k_{inic} \cdot M - k_p \cdot R_1 \cdot M - k_{ter_1} \cdot R_1^2 - k_{ter_2} \cdot R_1 \cdot R + k_p' \cdot R_1 \cdot M + k_{ter_3} \cdot S_2 \cdot M + 2k_h \cdot I \cdot D - k \cdot Z \cdot R_1 \\ \left. \begin{cases} \dot{R_2} = k_p \cdot R_1 \cdot M - k_{ter_2} \cdot R_1 \cdot R_2 - k_{ter_3} \cdot R_2 \cdot R - k_p' \cdot R_2 \cdot M \\ \dot{R_3} = k_p \cdot R_2 \cdot M - k_p \cdot R_3 \cdot M - k_{ter_2} \cdot R_1 \cdot R_3 - k_{ter_3} \cdot R_3 \cdot R \end{cases} \right\} \dot{R} = k_p \cdot R_1 \cdot M - k_{ter_2} \cdot R_1 \cdot R - k_{ter_3} \cdot R^2 \\ \cdots \\ \cdots \\ \dot{D} = k_{tr} \cdot S_2 \cdot M - k_h \cdot I \cdot D \\ \dot{S_2} = k_p' \cdot R_1 \cdot M - k_{ter} \cdot S_2 \cdot M \\ \dot{Z} = C - F \cdot Z - k \cdot Z \cdot R_1 \end{cases} \quad (8)$$

donde $R \equiv \sum_{j=2}^{\infty} R_j$. Las concentraciones de M, I, C, se considerarán como constante (por ejemplo, por hallarse las mencionadas sustancias en gran exceso) y se englobarán en las constantes cinéticas según las notaciones:

$$A = 2k_d I, \quad p = k_p M, \quad p' = k_p' M, \quad \omega = k_{tr} M \quad (9)$$

Se escogieron R_1 y R como las dos variables principales del modelo; para reducir las ecuaciones (8) a solamente dos, se admite que en todo momento $\dot{b} = 0$, $\dot{D} = 0$, $\dot{S}_2 = 0$, $\dot{Z} = 0$ [12]. Con esto, resulta:

$$\begin{cases} \dot{R_1} = A - p \cdot R_1 - k_{ter} \cdot R_1^2 - k_{tr_2} \cdot R_1 \cdot R + 2p' \cdot R_1 - \frac{k \cdot C \cdot R_1}{k \cdot R_1 + F} \\ \dot{R} = p \cdot R_1 - k_{tr_2} \cdot R_1 \cdot R - k_{tr_3} \cdot R_2 \end{cases} \quad (10)$$

En un estado estacionario, para $R_1 = (R_1)_0$, $R = R_0$, sería $\dot{R}_1 = 0$, $\dot{R} = 0$, y se cumpliría

$$\begin{cases} A + (2p' - p)(R_1)_0 = \frac{k \cdot C \cdot (R_1)_0}{K \cdot (R_1)_0} + F + k_{ter_1} \cdot (R_1)_0^2 + k_{ter_2} \cdot (R_1)_0 \cdot R_0 \\ p(R_1)_0 = k_{ter_2} \cdot (R_1)_0 \cdot R_0 + k_{ter_3} \cdot R_0^2 \end{cases} \quad (11)$$

Es conveniente reformular el sistema (10) en términos de nuevas variables $\{X, Y\}$, y nuevas notaciones [8, 13], definidas como sigue:

$$\left\{ \begin{array}{l} X = \frac{R_1}{(R_1)_0} ; \quad Y = \frac{R}{R_0} \\ \alpha = \frac{A}{(R_0)_0} \\ \lambda = (2p' - p) \\ \theta_1 = k_{ter_1} (R_1)_0 \\ \theta_2 = k_{ter_2} \cdot (R_1)_0 \\ \theta_3 = k_{ter_3} \cdot R_0 \\ h = \frac{p \cdot (R_1)_0}{R_0} \\ \dot{\theta_2} = k_{ter_3} \cdot (R_1)_0 \\ \theta_3 = k_{ter_3} \cdot R_0 \end{array} \right. \quad (12)$$

obteniéndose el sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = \alpha + \beta \cdot X - \theta_1 \cdot X^2 - \theta_2 \cdot X \cdot Y - \frac{\gamma \cdot X}{X + m} \\ \dot{Y} = h \cdot X - \theta_2 \cdot X \cdot Y - \theta_3 \cdot Y^2 \end{array} \right. \quad (13)$$

Evidentemente, el estado estacionario ocurre ahora para $X = X_0 = 1$, $Y = Y_0 = 1$; y las relaciones (11) se reescriben como

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha + \lambda = \frac{\gamma}{1 + m} + \theta_1 + \theta_2 \\ h = \theta_2 + \theta_3 \end{array} \right. \quad (14)$$

Teniendo esto en cuenta, la matriz jacobiana de (13) vale [14–16]

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\gamma}{(1+m)^2} - \theta_1 - \alpha & -\theta_2 \\ \theta_3 & -(\theta_2 + 2\theta_3) \end{pmatrix} \quad (15)$$

La condición para que su determinante sea positivo [15] (lo cual excluye que el estado estacionario sea un punto de ensilladura) es:

$$Det > 0: \quad \gamma < (1 + m)^2 \left[\alpha + \theta_1 + \frac{\theta_2 \cdot \theta_3}{\theta_2 + 2\theta_3} \right] \quad (16)$$

Si además su traza es positiva [15], el estado estacionario es foco inestable (si el determinante $\Delta = T^2 - 4\text{Det} < 0$), o nodo inestable (si $\Delta > 0$). La condición de traza positiva es:

$$T > 0: \quad \gamma > (1 + m)^2 \left[\alpha + \theta_1 + \theta_2 + 2\theta_3 \right] \quad (17)$$

La compatibilidad de (16) y (17) exige que:

$$\theta_2 \cdot \theta_3 > (\theta_2 + 2\theta_3)^2 \quad (18)$$

Para ello es necesario que $\theta_2 > 4\theta_3$, es decir $R_0 > 4 \cdot (R_1)_0$.

En condiciones ligeramente supercríticas de (17), con la traza solo ligeramente positiva, $T \geq 0$, si se cumple (16) está asegurado que $\Delta = T^2 - 4\text{Det} \simeq -4\cdot\text{Det} < 0$, y el estado estacionario será foco inestable.

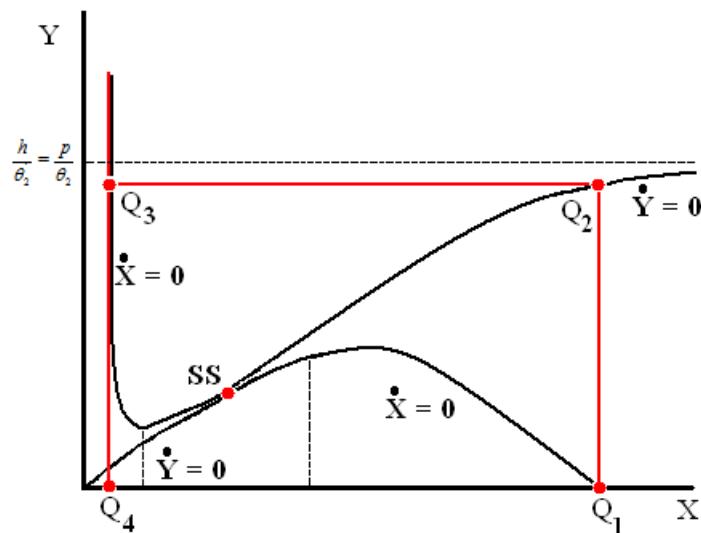


Figura 1. Plano de fases del sistema (13).

Para el estudio en el plano de fases $\{X, Y\}$ (véase la Figura 1), se consideraron las nuliclinas de (13) [17]. La nuliclinina característica $\dot{X} = 0$ es:

$$Y = \frac{1}{\theta_2} \left[\frac{\alpha}{X} + \lambda - \theta_1 X - \frac{\gamma}{X + m} \right] \quad (19)$$

Si $\lambda \gg \theta_1$, el valor $X = \lambda/\theta_1$ será grande y los correspondientes términos α/X , $\gamma/(X + m)$ serán pequeños; despreciándolos, se concluye que (19) corta al eje de las X en $X \simeq X_{Q1} \simeq \lambda/\theta_1$.

Para $X \rightarrow 0$, $Y \rightarrow \infty$; para $X \rightarrow \infty$, $Y \rightarrow -\infty$. Derivando (19), resulta

$$Y' = \frac{dY}{dX} = \frac{1}{\theta_2} \left[-\frac{\alpha}{X^2} - \theta_1 - \frac{\gamma}{(X + m)^2} \right] \quad (20)$$

Para un valor de X relativamente pequeño, despreciando el término θ_1 , es $dY/dX = 0$ para $X = X_{\min} \simeq m/(\sqrt{\lambda/\alpha} - 1)$ con $\lambda > \alpha$). Para otro valor de X relativamente grande, despreciando el

término α/X^2 , es $dY/dX = 0$ para $X = X_{\max} \simeq \sqrt{\lambda/\theta_1} - m$ (con $\gamma > m^2\theta_1$). En tales condiciones, la característica (19) posee perfil sigmoidal [1, 13].

La nuliclina $\dot{Y} = 0$ es

$$X = \frac{\theta_3 Y^2}{h - \theta_2 Y} \quad (21)$$

Para $Y = 0$, $X = 0$; pata $Y = h/\theta_2$, $X \rightarrow \infty$, de modo que la recta $Y = h/\theta_2 = p/\theta_2$ es una asíntota de (21).

Se puede construir fácilmente (Figura 1) un recinto de no-retorno para las trayectorias de fase [18], delimitado por la línea $Q_1Q_2Q_3Q_4Q_1$. La prueba de que las trayectorias no pueden salir de dicho rectángulo, una vez que han entrado en él, se basa en que el flujo del campo de direcciones de (13), definido según

$$\phi = \vec{n} \odot \left(\dot{X}, \dot{Y} \right) \quad (22)$$

(donde \odot es el producto escalar; \vec{n} es el vector normal a $Q_1Q_2Q_3Q_4Q_1$ en cada punto de esta frontera, con sentido hacia afuera del rectángulo) no es nunca positivo para punto alguno de la frontera.

Se parte de Q_1 , intersección de (19) con el eje X (aproximadamente, $Q_1 \simeq (\lambda/\theta_1, 0)$), y se traza el tramo vertical Q_1Q_2 hasta alcanzar la $\dot{Y} = 0$. Si λ/θ_1 es grande, la intersección Q_2 estará próxima a la asíntota, $Q_2 \simeq (\lambda/\theta_1, h/\theta_2)$. En $[Q_1Q_2[$, $\vec{n} = (1, 0)$, $\dot{X} \leq 0$ ($=$ en Q_2), $\phi = \dot{X} \leq 0$ ($=$ en Q_1).

Luego se toma el tramo horizontal Q_2Q_3 , hasta alcanzar de nuevo a $\dot{X} = 0$. Si p/θ_2 es grande, despreciando en (19) los términos λ , θ , X , $\gamma/(X + m)^2$, Q_3 (a/p , p/θ_2). En $[Q_2Q_3[$, $\vec{n} = (0, 1)$, $\dot{Y} \leq 0$, ($=$ en Q_2), $\phi = \dot{Y} \leq 0$ ($=$ en Q_2).

Se desciende en vertical Q_3Q_4 hasta el eje X . Aproximadamente, $Q_4 \simeq (\alpha/p, 0)$. En $[Q_3Q_4[$, $\vec{n} = (-1, 0)$, $\dot{X} \geq 0$ ($=$ en Q_3), $\phi = -\dot{X} \leq 0$ ($=$ en Q_3).

Cierra el recinto el tramo Q_4Q_1 del eje X , en el cual $\vec{n} = (0, -1)$, $\dot{Y} > 0$, $\phi = -\dot{Y} < 0$. Por tanto, si el estado estacionario es foco inestable, por el teorema de Poincaré-Bendixson, dentro del rectángulo delimitado por $Q_1Q_2Q_3Q_4Q_1$ y entorno al citado estado estacionario foco inestable, existe al menos un ciclo límite de (13).

Por consiguiente, las concentraciones R_1 y $R = \sum_{j=2}^{\infty} R_j$ efectuarán oscilaciones sostenidas. Si los parámetros de la ecuación (13) para $\dot{X} = 0$ son valores grandes

$$\alpha = \frac{\hat{\alpha}}{\mu}, \lambda = \frac{\hat{\lambda}}{\mu}, \theta_1 = \frac{\hat{\theta}_1}{\mu}, \theta_2 = \frac{\hat{\theta}_2}{\mu}, \gamma = \frac{\hat{\gamma}}{\mu} \quad (23)$$

Siendo μ un parámetro pequeño [19] (eventualmente $\mu \rightarrow 0$), de modo que (13) se pueda escribir

$$\begin{cases} \mu \cdot \dot{X} = \hat{\alpha} + \hat{\lambda} \cdot X - \hat{\theta}_1 \cdot X_2 - \hat{\theta}_2 \cdot X \cdot Y - \frac{\hat{\gamma} \cdot X}{X + m} = \sigma(X, Y) \\ Y = h \cdot X - \theta_2 \cdot X \cdot Y - \theta_3 \cdot Y^2 = N(X, Y) \end{cases} \quad (24)$$

Puede intuirse la forma del ciclo límite extremo para $\mu \rightarrow 0$ (véase la Figura 2). En efecto, se mantiene la forma sigmoidal de la característica $\delta(X, Y) = 0$. Para $\mu \rightarrow 0$, $\dot{X} = \sigma(X, Y)/\mu$.

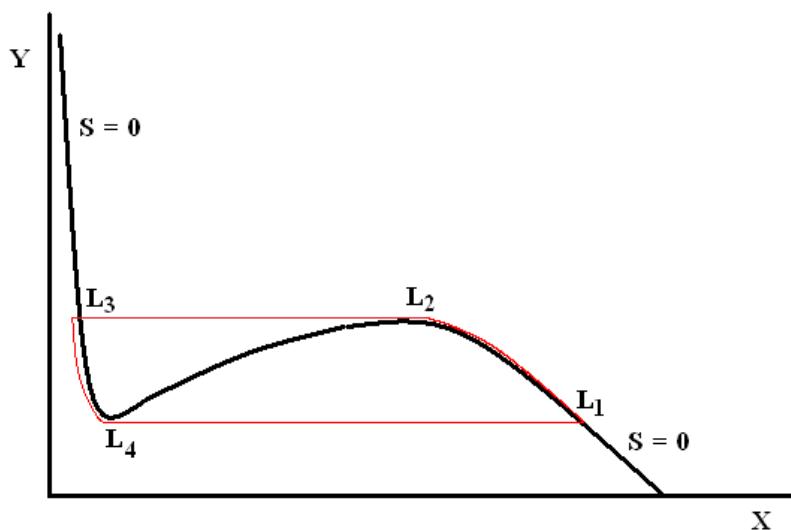


Figura 2. Ciclo límite de relajación.

Como la pendiente de la trayectoria de fases es

$$\frac{dY}{dX} = \frac{\dot{Y}}{\dot{X}} = \frac{\mu N(X, Y)}{\sigma(X, Y)}$$

Para $\mu \rightarrow 0$, $dY/dX \rightarrow 0$ (el punto de fase se mueve paralelamente al eje X) excepto, de nuevo, en un entorno de orden μ de $\sigma(X, Y) = 0$.

Así, el punto de fase se moverá lentamente por la curva L_1L_2 de $S = 0$, hasta que en L_2 abandona el entorno de dicha rama lenta, y salta rápidamente por la horizontal L_2L_3 hasta llegar a la

otra rama lenta de la característica. Recorre lentamente el tramo L_3L_4 , y en L_4 deja de nuevo el entorno de $S = 0$ y salta rápidamente por la horizontal L_4L_1 , cerrándose el ciclo, el ciclo límite extremo (para el “caso extremo” $\mu \rightarrow 0$). Se tienen entonces las llamadas oscilaciones de relajación, con cambios muy rápidos de las concentraciones, alternados con períodos de variación relativamente lentos [20].

A modo de ejemplo numérico, con los valores (en las adecuadas unidades): $\alpha = 1/\mu$, $\lambda = 2/\mu$, $m = 1$, $\theta_1 = 1/\mu$, $\theta_2 = 12/\mu$, $\gamma = 22/\mu$, $h = 2$, $\theta'_2 = 1$, $\theta_3 = 1$, resultan $T = (7/2\mu) - 3 > 0$ para $\mu < \mu_{\text{crit}} = 7/6$, $\text{Det} = 3/2\mu > 0$ para todo μ ; en condiciones $\mu = 1 \leq 7/6$, $T = 1/2$, $\text{Det} = 3/2$, $\Delta = -(23/4) < 0$, y el estado estacionario es foco inestable. Entonces ($\mu = 1$), la característica posee mínimo en $X \approx 0,284$, máximo en $X \approx 3,51$, corta al eje X en $X = 22,1$; y el recinto de no-retorno tiene por vértices $Q_1(22,1, 0)$, $Q_2(22,1, 1,846)$, $Q_3(0,05, 1846)$, $Q_4(0,05,0)$, como los adecuados tanteos permiten calcular.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha estudiado una polimerización con iniciador, propagación por adición de monómero y terminación por recombinación bimolecular de radicales propagadores [6]. Para estas recombinaciones se admiten valores distintos de las constantes cinéticas, en función de las longitudes de cadena implicadas: parece razonable que cuanto más largas sean éstas más difícil y lento son los procesos de recombinación [8], esto es $k_{\text{ter1}} > k_{\text{ter2}} > k_{\text{ter3}}$.

En el ejemplo numérico propuesto, con $\mu = 1$ se tienen (cf. definiciones (12)): $\theta_1 = k_{\text{ter1}} \cdot (R_1)_0 = 1$, $\theta_2 = k_{\text{ter2}} \cdot R_0 = 12$, $\theta'_2 = k_{\text{ter2}} \cdot (R_1)_0 = 1$, $\theta_3 = k_3 \cdot R_0 = 1$. Por división, se deduce $R_0 = 12 \cdot (R_1)_0$ (la condición de compatibilidad entre (16) y (17) exige $4 \cdot (R_1)_0 < R_0$, $k_{\text{ter1}} = k_{\text{ter2}}$ (igualdad atribuible a que en ambas etapas es decisiva la mayor movilidad y simplicidad del primer propagador R_1), y $k_{\text{ter2}} = 12 \cdot k_{\text{ter3}}$, de acuerdo con el razonamiento postulado [1,8].

Las concentraciones de iniciador y de monómero se suponen constantes en este modelo; puede cumplirse mientras dichas sustancias se mantengan en gran exceso respecto a las otras variables.

Se buscaron oscilaciones sostenidas del tipo ciclo límite [14], en base al modelo mínimo que incluye auto-catálisis y término michalisiano [2,10]. Como posibles variables oscilantes se eligieron las concentraciones del primer propagador (R_1), y la total del resto de propagadores ($R = \sum_{j=2}^{\infty} R_j$).

El término michealisiano [9] $k \cdot C \cdot R_1 / (k \cdot R_1 + F)$ se obtiene de la forma habitual, introduciendo una eliminación de R_1 por reacción con una sustancia Z que fluye a través del sistema [1,10].

Para el término de auto-catálisis en R_1 se usó la idea de una degradación de una forma

dímera inestable [4], producida tras reacción de transferencia al monómero; pero a fin de no introducir perturbaciones en la inclusión de R_2 en la variable oscilante $R = \sum_{j=2}^{\infty} R_j$, no se utilizó este radical R_2 en el esquema, sino un isómero del mismo, S_2 , que además habría de obtenerse no de R_2 , sino de R_1 en una etapa inicial de propagación paralela. No se ha hecho ningún intento de investigar dicha propagación y cómo se reflejarán en ella las oscilaciones de la propagación principal, en R_1 y en R .

Las ecuaciones cinéticas del mecanismo se redujeron a dos variables con la suposición habitual de que las restantes logran un rápido estado quasi-estacionario [12]. Se reescribe el sistema en variables adimensionales [8] $X \sim R_1$, $Y \sim R$, y se derivan condiciones para que se tenga un estado estacionario foco inestable.

La sigmoidalidad de la nuliclina característica [17] facilita construir en el plano de fases un recinto de no-retorno para las trayectorias [19], y entonces por el teorema de *Poincaré–Bendixson* [18] se demuestra la existencia de ciclo límite. Asimismo, es fácil la elección de un parámetro pequeño que posibilita la ocurrencia de oscilaciones de relajación, con saltos rápidos en la concentración del primer propagador [19, 20].

BIBLIOGRAFÍA

1. Pérez-Ortiz JA. pHD Thesis. Universidad del País Vasco, Bilbao 1991
2. Katime I, Pérez Ortiz JA, Zuluaga F, Mendizábal E “Minimum models of damped and limit cycle oscillations in a polymerization”, *Chemical Engineering Science*, **65**(23), 6292 (2010)
3. Pérez-Ortiz JA, Katime I, *Rev. Iberoam. Polímeros*, 7(4), 254 (2000)
4. Katime I, Pérez-Ortiz JA, Mendizábal E “Simple models of oscillating polymerizations: dimeric form autocatalysis”, *Chem. Eng. Sci.*, **66**(10), 2261 (2011)
5. Katime I, Katime O, Katime D “*Introducción a la ciencia de los materiales polímeros. Síntesis y caracterización*”. Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2010
6. Katime I, Pérez-Ortiz JE, Mendizábal E “Chemical oscillations and spatial structures in polymerisation reactions”, *Chemical Sciences J.*, **6**(4), (2015). DOI:10.4172/2150-3494.1000108
7. Katime I, Pérez-Ortiz JA, Morales JA, Mendizábal E “Models for oscillating polymerization: activation by product in a system with flow”, *Intern. J. Chemical Kinetics*, **46**(7), 405 (2014)
8. Katime I, Pérez-Ortiz JA, Mendizábal E, Guerrero-Ramírez LG “Two New Mechanism Generators of Chemical Instability in Polymerization Reactions”, *Intern. J. Chem. Kin.*, **45**(5), 314 (2013)
9. Odian J “*Principles of Polymerization*” 4^a edición. Wiley Interscience, Nueva York 2004
10. Dixon M, Webb EC “*Enzimes*”, Longmans, London (1967)
11. Moore W “*Química Física*”. Editorial Urmo, Bilbao 1977
12. Quinet JL “*Ecuaciones diferenciales y sus aplicaciones*”. Editorial Reverté, Madrid 1978
13. von Seggern D “*CRC Standard Curves and Surfaces with Mathematics*”, 2nd ed. Boca Raton, FL. CRC Press, 2007
14. Aubanell A, Benseny A, Delshams A “*Útiles básicos de cálculo numérico*”. Editorial Labor, Barcelona 1993
15. Axler S “*Linear Algebra Done Right*”. Segunda edición. Springer, 2004
16. Epstein I, Pojman JA “*An introduction to Non Linear Chemical Dynamics*”. Oxford University Press, New York 1998
17. Piskunov N “*Cálculo diferencial e integral*”. Editorial Montaner y Simón. Barcelona 1970
18. Poincaré M, *Acta Math.*, **7**, 259 (1885); Bendixson I, *Acta Math.*, **24**, 1 (1901)
19. Epstein I, Pojman JA “*Introduction to Molecular Chemical Dynamics*”, Oxford University Press, Oxford 1998
20. Isidori A “*Nonlinear control systems I*”. Springer-Verlag, 1995; Isidori A “*Nonlinear control systems II*”. Springer-Verlag, 1999