

MODELOS MÍNIMOS DE OSCILACIONES AMORTIGUADAS Y DE CICLO LÍMITE EN UNA POLIMERIZACIÓN

Issa Katime y Juan A. Pérez Ortiz

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopía 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 2009; Aceptado Noviembre de 2009

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se ha tomado un sencillo prototipo de polimerización [1,2] alongada por adición de monómero paso a paso, y habida cuenta de las peculiaridades de este tipo de reacciones, se ha explorado qué mínimas modificaciones [3] podrían hacérsele a fin de obtener un comportamiento oscilatorio, tanto de oscilación amortiguada como de ciclo límite.

La sección segunda resume la teoría general involucrada, en la sección tercera se plantea y analiza la variante de oscilación amortiguada; y en la cuarta, la de ciclo límite.

TEORÍA GENERAL

Por su mayor simplicidad [4], el tratamiento se hace en dos variables $\{X, Y\}$ respectivamente relacionadas con la concentración del monómero (M) y con la concentración total de propagadores ($R = \sum_{i=1}^{\infty} R_i$), cuya evolución se rige por ecuaciones cinéticas

$$\begin{cases} \dot{X} = S(X, Y) \\ \dot{Y} = N(X, Y) \end{cases} \quad (1)$$

Un estado estacionario de (1) es toda solución $\{X_0, Y_0\}$ de $\{S = 0, N = 0\}$. Definiendo [5]

$$c = \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_0, \quad y = \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_0, \quad a = \left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_0, \quad b = \left(\frac{\partial N}{\partial Y} \right)_0 \quad (2)$$

y, asimismo

$$T = b + c, \quad D = bc - ag, \quad \Delta = T^2 - 4D \quad (3)$$

Se tiene que

$$\text{Si } D > 0 \begin{cases} T < 0, \Delta < 0, \text{ el SS es foco estable (oscilaciones amortiguadas)} \\ T > 0, \Delta < 0, \text{ el SS es foco inestable (ciclo límite)} \end{cases} \quad (4)$$

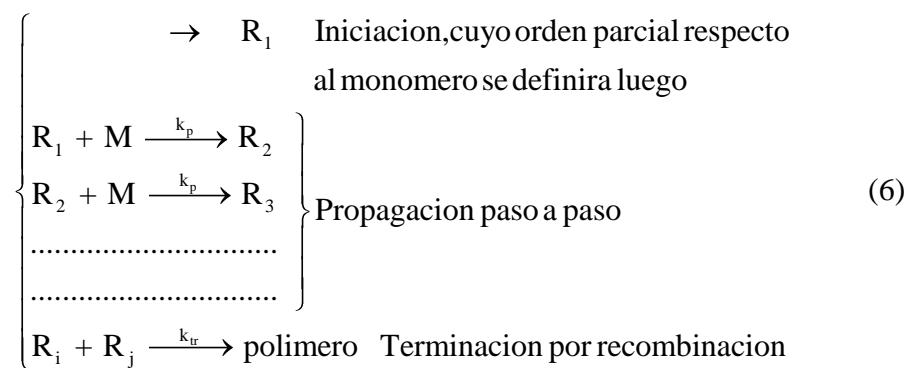
El teorema de *Poincaré-Bendixson* [6-8] precisa que si un foco inestable se puede rodear de una línea cerrada Γ a través de la cual el flujo del campo (\dot{X}, \dot{Y}) , se cumple [9]

$$p_{esc} = (\dot{X}, \dot{Y}) \cdot \vec{n} \leq 0 \quad (5)$$

siendo \vec{n} un vector normal a Γ en sentido hacia el exterior del recinto límitado por Γ , y cumpliéndose el signo = de (5) sólo en un número finito de puntos de Γ , dentro del citado recinto existe al menos un ciclo límite de (1)

OSCILADOR AMORTIGUADO

El esquema básico de polimerización será [2]



Para mayor sencillez, se denotarán como variables oscilatorias

$$X = \frac{M}{M_0}, \quad Y = \frac{R}{R_0}, \quad \text{con } R = \sum_{i=1}^{\infty} R_i \quad (7)$$

M_0 y R_0 son los correspondientes valores estacionarios (lo que implica que en el estado estacionario serán $X_0 = 1, Y_0 = 1$).

Planteada la ecuación para \dot{R} , por suma de las correspondientes \dot{R}_i , se tiene

$$\dot{R} = v_{inic} - k_{ter} R^2 \quad (8)$$

Usualmente [1], la contribución de la iniciación a \dot{R} , v_{inic} , suele ser o bien de orden cero respecto de M (por ejemplo, en iniciación fotoquímica); o bien de orden uno respecto de

M (en la iniciación con iniciador); o bien de orden dos respecto de M (iniciación térmica). El caso de orden uno, con iniciador es frecuente [1,10].

Inmediatamente se observó que la iniciación de orden cero no conduce a oscilaciones:

con $v_{inic} = k_i$, es $\dot{Y} = u_i - k_{ter}R^2$, dando $a = 0$, $D = bc$, y $\Delta = (b + c)^2 - 4bc = (b - c)^2 \geq 0$. Por otra parte, se probó seguidamente la iniciación de orden uno, cuyas ecuaciones cinéticas son:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{M} = -k_i M - k_p M R \\ \dot{R}_1 = k_i M - k_p k_1 R \\ \dot{R}_2 = k_p k_1 M - k_p k_2 M - k_{ter} k_2 R \\ \dots \\ \dots \end{array} \right\} \dot{R} = k_i M - k_{ter} R^2 \quad (9)$$

o bien, teniendo en cuenta (7), y las notaciones

$$\alpha = k_i, \beta = k_i \frac{M_o}{R_o}, p = k_p R_o, \omega = k_{ter} R_o \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = -\alpha X - pXY \\ \dot{Y} = \beta X - \omega Y^2 \end{array} \right. \quad (11)$$

Es este sistema básico el que será modificado [3], tanto en esta sección como en la siguiente, en busca de comportamiento oscilatorio.

Obviamente, la forma de \dot{X} en el sistema (11) no permite sistema estacionario, ya que $\dot{X} < 0$ para $X, Y > 0$. Se decidió pues añadir una “función historial” $H(X)$ que afecta al monómero [11]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = H(X) - \alpha X - pXY = S(x, y) \\ \dot{Y} = \beta X - \omega Y^2 = N(x, y) \end{array} \right. \quad (12)$$

En el sistema estacionario se cumplirían $X_o = 1$, $Y_o = 1$, y además

$$\left\{ \begin{array}{l} H_o = \alpha + p \\ \beta = \omega \end{array} \right. \quad (13)$$

Por otra parte, según (2)

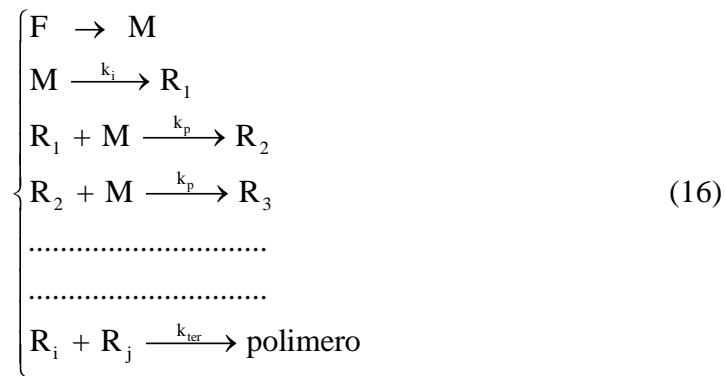
$$\begin{cases} c = H'_0 - \alpha - p = H'_0 - H_0, \quad g = -p \\ a = \beta = \omega, \quad b = -2\omega \end{cases} \quad (14)$$

La función $H = 0$ no es aceptable por no cumplir (13): no habrá sistema estacionario. La siguiente posibilidad más simple será $H = A$ (un flujo de entrada de monómero, o bien una producción de orden cero de dicho monómero a partir de un precursor). Con $H = A$, $H'_0 = 0$, $H_0 = A = \alpha + p$, y por (14), de (3) resultan:

$$T = -(\alpha + p + 2\omega) < 0, \quad D = \omega(2\alpha + 3p) > 0, \quad D = (\alpha - 2\omega)^2 + p^2 + 2\alpha p - 8\omega p \quad (15)$$

Puede observarse que, debido al término $-8\omega p$, es posible tener $\Delta < 0$, el sistema estacionario será foco estable y ocurrirán oscilaciones amortiguadas [12] en M y en R. Por ejemplo, esto puede ocurrir si $\alpha = 2\omega$ (es decir, $M_0 = k_i/4k_t = R_0/2$), y además $p < 4\omega$ (es decir $k_p < 4k_t$).

Resumiendo estas consideraciones, un primer mecanismo capaz de dar oscilaciones amortiguadas, será



conducente a ecuaciones cinéticas de la forma

$$\begin{cases} \dot{X} = A - \alpha X - pXY \\ \dot{Y} = \beta X - \omega Y^2 \end{cases} \quad (17)$$

Tras obtenerse este sencillo resultado, se pasó a investigar la modificación de (11) para lograr ciclo límite.

OSCILADOR DE CICLO LÍMITE

Siguen siendo válidas las consideraciones hechas en la precedente sección, hasta las ecuaciones (14), inclusive. Ya que $H = 0$ no proporciona estado estacionario, y que $H = A$ solamente puede llevar a un caso de foco estable, se pensó en funciones $H(x)$ más complicadas, para tener estado estacionario foco inestable. Una función del tipo $H = \lambda X$ puede proceder de un proceso autocatalítico [13] que implique al monómero; pero no es suficiente, pues serían $H_0 = \lambda$, $H'_0 = \lambda$, $c = 0$, $T = -2\omega < 0$. Igualmente, la combinación $H = A + \lambda X$ (flujo de entrada + autocatálisis) conduce a $H_c = A + \lambda$, $H'_0 = \lambda$, $c = -a$, $T = -A - 2\omega < 0$.

En ciertos modelos de osciladores se introduce un término de tipo *Michaelis-Menten* [14], $H = -BX/(X + 1)$, que a pesar de dar $H_0 = -B/2$, $H'_0 = -B/4$, $c = (B/4) > 0$ no es suficiente por sí solo ya que $H_0 < 0$, se incumple (13): no habrá sistema estacionario. Tampoco es fructífera la combinación (flujo de entrada + término *Michaelis*), esto es, $H = A - [Bx/(x + 1)]$; con ello $H_0 = A - (B/2)$, y como $H_0 = \alpha + p > 0$, $A > (B/2) > (B/4)$, $H'_0 = -B/4$, y $c = (B/4) - A < 0$; será $T < 0$.

Por último se ensayó la combinación de autocatálisis + *Michaelis* [14]: $H = \lambda X - (BX)/(X + 1)$. Las ecuaciones cinéticas (12) resultan:

$$\begin{cases} \dot{X} = \gamma X - \frac{BX}{X + 1} - pXY = pX(f - Y) \\ \dot{M} = \beta X - \omega Y^2 \end{cases} \quad (18)$$

con $\gamma = \lambda - \alpha (> 0$ para que exista estado estacionario), y siendo $f(x) = (1/p)[\gamma - \{\beta/(x+1)\}]$.

En el sistema estacionario,

$$\begin{cases} \gamma = \frac{\beta}{2} + p \\ \beta = \omega \end{cases} \quad (19)$$

y las definiciones (2) dan

$$\begin{cases} c = \frac{B}{4}, & g = -p \\ a = \beta = \omega & b = -2\omega \end{cases} \quad (20)$$

por lo cual según (3)

$$T = \frac{B}{4} - 2\omega, \quad D = \omega(p - \frac{\beta}{2}) \quad (21)$$

Para $T > 0$ se requiere $B > 8\omega$; para $D > 0$, $B < 2p$. Ambas condiciones son compatibles solo si $p > 4\omega$ (en el caso amortiguado se sugería lo opuesto, $p < 4\omega$). En condiciones ligeramente supercríticas de $T > 0$, $B \geq 8\omega$, $T \geq 0$, y $\Delta = T^2 - 4D \approx -4D < 0$: el sistema estacionario será foco inestable.

A modo de ejemplo concreto (en las unidades adecuadas) $\beta = 1$, $\omega = 1$, $\gamma = 10,5$, $B = 9$, $p = 6$, resultando $T = 0,25 > 0$, $D = 1,5 > 0$, $\Delta = -95/16 < 0$.

Para diseñar la construcción del recinto de Poincaré-Bendixson [8,9] es preciso examinar las nuliclinas de (18). Las nuliclinas $\dot{Y} = 0$ es la parábola $X = Y^2$, e $Y = \sqrt{X}$, monótona creciente. La nulicina $\dot{X} = 0$ tiene la rama $X = 0$ (“el sistema (18) es degenerado”) y la rama

$$Y = f(x) = \frac{1}{p} \left(\gamma - \frac{B}{X+1} \right) \quad (22)$$

la cual posee asíntota horizontal en $Y = \gamma/p$; también, para $X = 0$, $Y = (\gamma - \beta)/p$ (requeriría que $\gamma > \beta$).

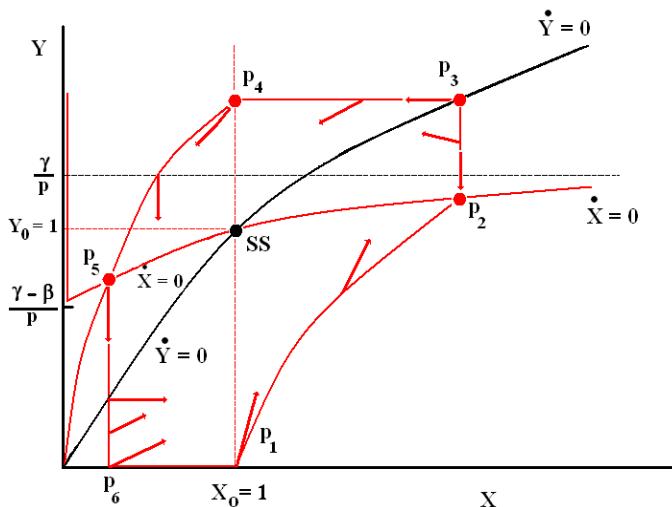


Figura 1. Plano de fases del sistema (18).

Esta situación de las nuliclinas puede verse en la Figura 1. A la vista de la misma, la construcción de la frontera Γ del recinto de Poincaré-Bendixson alrededor del sistema estacionario foco inestable, se inicia en p_1 ($X_0 = 1,0$). El tramo $[p_1p_2]$ es la curva

$$Y = \frac{\left(\frac{\omega}{p}\right) \sqrt{x} - 1}{\frac{1}{2} - \frac{\omega}{p}} \quad (23)$$

El vector normal exterior a este tramo es $\vec{n} = \dot{Y} \vec{i} - \dot{X} \vec{j} = \omega \sqrt{X} + Y \vec{i} - \omega X + \dot{Y} \vec{j}$, y el flujo del campo de (18)

$$p_{esc} = (\dot{X}, \dot{Y}) \cdot \vec{n} = \omega \sqrt{X} + Y \dot{f} - Y \dot{f} - \omega X + \omega Y^2 = \omega \sqrt{X} + Y \left[\dot{f} - \sqrt{X} \right] \quad (24)$$

(téngase en cuenta que $\beta = \omega$, y que $\dot{Y} = \omega X - \omega Y^2 = \omega \sqrt{X} + Y \sqrt{X} - Y$). Dado que en $[p_1 p_2]$ la nuliclina $\dot{Y} = 0$ ($Y = f(x)$), $\sqrt{x} \geq f(x)$, así que $p_{esc} \leq 0$ ($=$ en p_1).

El tramo se prolonga hasta que (23) corta a $\dot{X} = 0$ en p_2 . Esta intersección necesariamente existe, ya que (23) es monótona creciente mientras que en (22) tiene asíntota horizontal.

Desde la intersección p_2 se prosigue en vertical hasta alcanzar en p_3 la nuliclina $\dot{Y} = 0$.

En $[p_2 p_3]$, $\vec{n} = (1, 0)$, $\dot{X} \leq 0$ ($=$ en p_2), y $p_{esc} = \dot{X} \leq 0$ ($=$ en p_3).

El tramo horizontal $[p_3 p_4]$ llega hasta la vertical $X = X_C = 1$. En él, $\vec{n} = (0, 1)$, $\dot{Y} \leq 0$ ($=$ en p_3), y $p_{esc} = \dot{Y} \leq 0$.

Para el tramo $[p_4 p_5]$ se eligió la curva

$$Y = Y_{p_3} X^{\omega/p} = Y_{p_4} X^{\omega/p} \quad (25)$$

El vector normal a este tramo, exterior al recinto, es $\vec{n} = -\omega Y \vec{i} + \dot{X} \vec{j} = -\omega Y \vec{i} + X \vec{j}$, y el flujo p_{esc} vale

$$p_{esc} = (\dot{X}, \dot{Y}) \cdot \vec{n} = -\omega Y \dot{f} - Y \dot{f} + \omega X - \omega Y^2 = \omega -Y \dot{f} + X \quad (26)$$

Dado que en $[p_4 p_5]$, la curva (25) está por encima de la nuliclina $\dot{Y} = 0$ (en efecto, la compatibilidad de $T > 0$ con $D > 0$ exige $p > 4\omega$, $> 2a \rightarrow (\omega/p) < (1/2)$); al ser aquí $X \leq X_0 = 1$

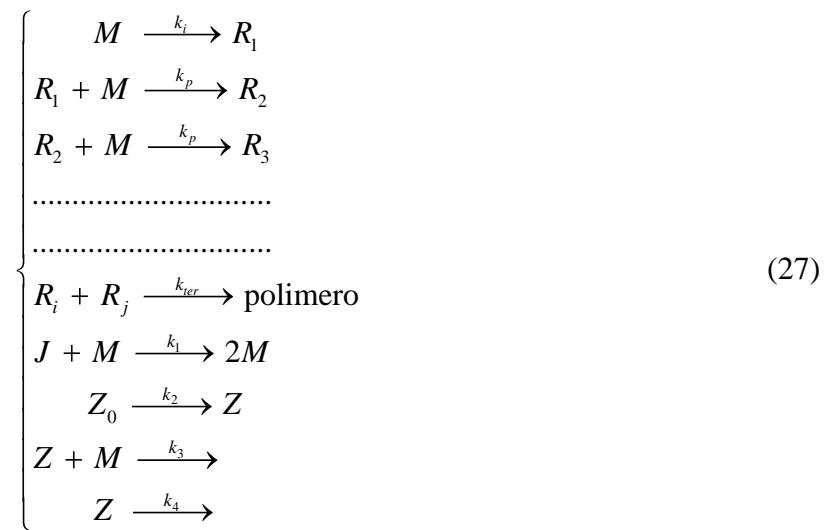
(= en p_4), es $X^{\omega/p} \geq \sqrt{X}$; al ser aquí $Y_{p_4} = Y_{p_3} > Y_o = 1$, $Y_{(25)} = Y_{p_4} X^{\omega/p} > X^{\omega/p} \geq \sqrt{X}$,

será $Y > \sqrt{X}$; luego $Y.f(x) > f(x).\sqrt{X}$. Como también la nuliclina $\dot{X} = 0$ ($Y = f(x)$) está por encima, o corta (en p_4), de la nuliclina $\dot{Y} = 0$ ($Y = \sqrt{X}$), será $f(x) \geq \sqrt{X}$ (= en p_4), así que $f(x).\sqrt{X} \geq X$; por consiguiente, $Y.f(x) > X$, con ello $p_{esc} < 0$ en $[p_4 p_5[$. El punto p_5 es la intersección de (25) con $\dot{X} = 0$. El tramo vertical $[p_5 p_6[$, hasta alcanzar el eje de las x , posee $\vec{n} = (-1, 0)$, $\dot{X} \geq 0$ (= en p_5), y en él $p_{esc} = -\dot{X} \leq 0$ (= en p_5). Cierra el recinto el tramo de eje X , $[p_6 p_1[$. En él, $\vec{n} = (0, -1)$, $\dot{Y} > 0$, por tanto $p_{esc} = -\dot{Y} < 0$.

Si el sistema estacionario encerrado por $\Gamma = p_1 p_2 p_3 p_4 p_5 p_6 p_1$ es foco inestable, el teorema de *Poincaré-Bendixson* [7,3] asegura que en el recinto cuya frontera es Γ existe al menos un ciclo límite del sistema (18).

Para el ejemplo numérico arriba aludido, un tanteo permite calcular aproximadamente $p_1 = (1, 0)$, $p_2 \approx (18, 92, 1, 675)$, $p_3 \approx (18, 92, 4349)$, $p_4 \approx (1, 4, 349)$, $p_5 \approx (3, 65 \cdot 10^{-8}, 0, 2505)$, $p_6 \approx (3, 65 \cdot 10^{-8}, 0)$.

Un posible mecanismo acorde a las consideraciones realizadas en esta sección, sería



Admitiendo que siempre $\dot{Z} = 0$, con las notaciones (7), y las relaciones

$$\lambda = k_1 J; \alpha = u_i; \gamma = k_1 J - u_i; p = k_p R_0; \beta = (u_i M_o) / R_o; \omega = k_{ter} \cdot R_0; \beta = (u_2 Z_0) / M_0 \quad (28)$$

y suponiendo $k_4 = k_3 M_0$, las ecuaciones cinéticas de (27) son de la forma (18). Para obtener el término de *Michaelis*, en lugar de las tres últimas etapas [15] de (27) puede usarse también el bloque (“enzimático”)



Suponiendo siempre $\dot{U} = 0$, con las notaciones

$$\varepsilon = u + V, \quad B = \frac{k_6 \varepsilon}{M_0} \quad (30)$$

y suponiendo $k_6 = k_5 M_0$, se obtiene un término de la forma $-BX/(X + 1)$.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Partiendo de un sencillo mecanismo de polimerización, con iniciación mediante iniciador, propagación por adición de monómero paso a paso, y terminación por recombinación bimolecular de propagadores, a) cuando dicho mecanismo es suplementado por un flujo constante de entrada de monómero, surge la posibilidad de oscilaciones amortiguadas en las concentraciones de monómero y total de propagadores, b) cuando dicho mecanismo es suplementado con una producción autocatalítica de monómero y una desaparición de este por reacción con una tercera sustancia (Z) con flujo de entrada y de salida a través del sistema (o alternativamente a dicha desaparición, por una degradación enzimática del monómero), surge la posibilidad de oscilaciones de ciclo límite en las concentraciones de monómero y total de propagadores.

BIBLIOGRAFÍA

1. Laidler KJ “*Cinética de las reacciones*”. Editorial Alhambra, Madrid 1971
2. Katime I “*Química Física Macromolecular*”. Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994; Moore WJ “*Química Física*”. Editorial Urmo, Bilbao 1977
3. Pérez Ortiz JA. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao 1991
4. Volkenstein B “*Biofísica*”. Editorial Mir, Moscú 1985
5. Piskunov N “*Cálculo diferencial e integral*”. Editorial Montaner y Simón, Barcelona 1970
6. Poincaré H, *Acta Math.*, **7**, 254 (1985)
7. Pontryagin LS “*Ecuaciones diferenciales ordinarias*”. Editorial Aguilar, Madrid 1973

8. Tyson JJ, Light JC, *J. Chem. Phys.*, **59**(8), 4164 (1973)
9. La Salle J, *Quart. Appl. Chem.*, **7**(1), 1 (1949)
10. Dostal H, Kofp LV, *Z. Physik Chem.*, **32B**, 117 (1936)
11. Katime I, Pérez Ortiz JA, *Rev. Iberoam. Polim.*,
12. Balslev I, Pegg H, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 233 (1973)
13. Nicolás G, Portnun J, *Chem. Rev.*, **73**(4), 365 (1973)
14. Selkov GG, *Eur. J. Biochem.*, **4**, 79 (1968)
15. Gray BF, Aarons LF, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 129 (1974)