

EJEMPLO DE OSCILADOR TIPO SVÁSTICA DOBLEMENTE DEGENERADO

Issa A. Katime¹, Juan A. Pérez Ortiz¹, Luis Guillermo Guerrero-Ramírez²,
Eduardo Mendizábal²

- 1) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Facultad de Ciencia y Tecnología. Vizcaya. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es
2) CUCEI, Universidad de Guadalajara, Jalisco (México)

Recibido: Junio de 2012; Aceptado: Enero de 2013

RESUMEN

En los modelos cinetoquímicos con dos variables, se ha prestado atención a la forma sigmoideal (máximo y mínimo) de las nuliclinas. Puede ser interesante que ambas nuliclinas presenten dicha forma; en orden de asegurar la inestabilidad de estados estacionarios, con respecto a la obtención de oscilaciones de relajación tanto para valores pequeños como grandes de algún parámetro. En este trabajo se explora esta posibilidad en el contexto de las reacciones de polimerización.

Como la topología resultante de ambas nuliclinas puede tomar forma de *Svástica*, los autores han resaltado este hecho con una serie de datos concretos imaginarios acerca de la naturaleza química de las especies implicadas y de los parámetros cinéticos. Este efecto buscado puede no obstante recordar a algún lector ciertos lamentables hechos históricos del siglo XX, por lo que los autores se disculpan de antemano y manifiestan que su intención en ello ha sido solamente ironizar, sin ánimo ofensivo, sobre la mencionada forma de las nuliclinas.

Palabras claves: Oscilador tipo *Svástica*, forma sigmoideal, nuliclina, modelo cinetoquímico.

ABSTRACT

In the chemical kinetic models with two variables attention has been paid to the sigmoidal (minimum and maximum) of the nullclines. It may be interesting that both nullclines show that form in order to ensure the stationary state instability with respect to relaxation oscillations for both small and large values of any parameter. This work explores this possibility in the context of polymerization reactions.

As the resulting topology of both nuliclinas can take form of a Svastica, the authors have highlighted this fact with a series of purely imaginary data about the chemical nature of the species involved and the kinetic parameters. This desired effect can however remind a reader certain regrettable historical events of the 20th century, so the authors apologize in advance and express its intention to do so, has been only satirize, without the intention to offend, on the above form of the nuliclinas.

Keywords: Svastica type oscillator, sigmoidal shape, nullcline, chemical kinetic model.

1. INTRODUCCIÓN

Para modelos de osciladores químicos en dos variables $\{X, Y\}$, regidos por ecuaciones

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

se suele atribuir un importante papel a la sigmoidealidad de la característica $\dot{X} = G_x(X, Y) = 0$, esto es, que su gráfica posea un máximo y un mínimo, lo cual posibilita oscilaciones de relajación (véase

la Figura 1) con bruscos saltos de la variable X entre una y otra rama estable de dicha característica [1]. Este comportamiento surge cuando se puede expresar (1) de la forma:

$$\begin{cases} \varepsilon \dot{X} = g_x(X, Y) \\ \dot{Y} = G_y(X, Y) \end{cases} \quad (2)$$

para el caso límite $\varepsilon \rightarrow 0$ (método del parámetro pequeño) [2]. Sería interesante, no obstante, plantear mecanismos en que también la otra nuliclina, $\dot{Y} = G_y(X, Y) = 0$, fuese sigmoide, puesto que entonces el régimen de oscilación de relajación se daría también en el otro extremo, $\varepsilon \rightarrow \infty$. A continuación se propone un hipotético mecanismo que presenta esta doble sigmoidalidad.

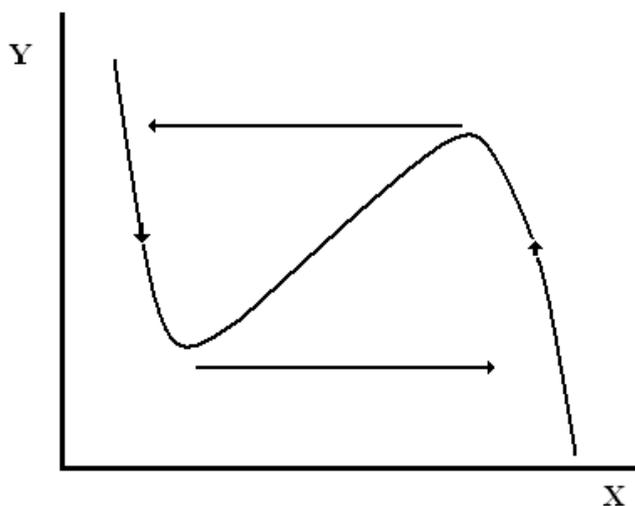
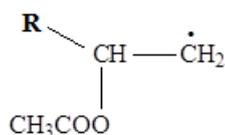


Figura 1. Oscilación de relajación.

2. MECANISMO

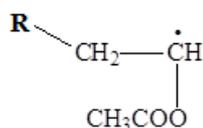
Teymour y Ray [3] han estudiado las oscilaciones en la polimerización del acetato de vinilo, $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Sus estudios espectroscópicos revelaron la existencia de dos formas de radicales del primer propagador:

a)



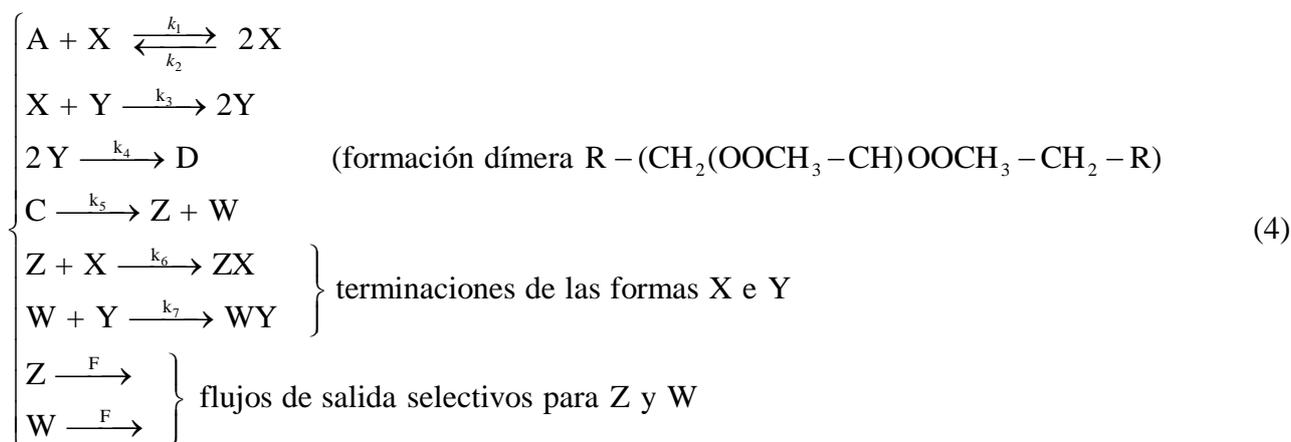
forma en estado fundamental, por debajo de 127,5 °C, y

b)



forma en estado activado, lista para propagarse reaccionando con el monómero por encima de 127,5 °C. En ambas formas, R es un radical procedente del iniciador (peróxido de trinitrotoluido).

Se consideran las siguientes reacciones:



Las ecuaciones cinéticas son:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\text{X}} = k_1\text{AX} - k_2\text{X}^2 - k_3\text{XY} - k_6\text{ZX} \\ \dot{\text{Y}} = k_3\text{XY} - 2k_4\text{Y}^2 - k_7\text{WY} \\ \dot{\text{Z}} = k_5\text{C} - k_6\text{ZX} - \text{FZ} \\ \dot{\text{W}} = k_5\text{C} - k_7\text{WY} - \text{FW} \end{array} \right. \quad (5)$$

Suponiendo que Z y W alcanzan rápidamente un estado quasi-estacionario, $\dot{\text{Z}} \approx 0$, $\dot{\text{W}} \approx 0$, se obtiene un sistema en dos variables. Al despejar Z y W se obtiene

$$\text{Z} = \frac{k_5\text{C}}{k_6\text{X} + \text{F}} \quad \text{W} = \frac{k_5\text{C}}{k_7\text{X} + \text{F}}$$

sustituyendo estos valores en el sistema de dos variables se obtiene

$$\begin{cases} \dot{X} = k_1AX - k_2X^2 - k_3XY - \frac{k_5CX}{X + \frac{F}{k_6}} \\ \dot{Y} = k_3XY - 2k_4Y^2 - \frac{k_5CY}{Y + \frac{F}{k_7}} \end{cases} \quad (6)$$

Si para $X = X_0$, $Y = Y_0$, se tiene que $\dot{X} = 0$, $\dot{Y} = 0$, el punto (X_0, Y_0) es un estado estacionario (SS) de (6), se introducen las nuevas variables, y las notaciones

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X_0}; y = \frac{Y}{Y_0} \\ k_1A = \frac{q_1}{\varepsilon}; k_2X_0 = \frac{q_2}{\varepsilon}; k_3Y_0 = \frac{q_3}{\varepsilon}; \frac{k_5C}{X_0} = \frac{q_5}{\varepsilon}; k_3X_0 = q_3'; 2k_4Y_0 = q_4; \frac{k_5C}{Y_0} = q_5' \end{cases} \quad (7)$$

Con lo cual (6) se expresa en forma análoga a (2):

$$\begin{cases} \varepsilon \dot{x} = q_1x - q_2x^2 - q_3xy - \frac{q_5x}{x + m_1} = g_x(x, y) \\ \dot{y} = q_3'xy - q_4y^2 - \frac{q_5'y}{y + m_2} = g_y(x, y) \end{cases} \quad (8)$$

donde $m_1 = F/(k_6X_0)$ y $m_2 = F/(k_7Y_0)$.

Utilizando los siguientes valores:

$$m_1 = m_2 = 1 \text{ s}^{-1}; q_1 = 8 \text{ s}^{-1}; q_2 = 1 \text{ s}^{-1}; q_3 = 4 \text{ s}^{-1}; q_5 = 6 \text{ s}^{-1}; q_3' = 4 \text{ s}^{-1}; q_4 = 1 \text{ s}^{-1}; q_5' = 6 \text{ s}^{-1}$$

el sistema (8) queda como:

$$\begin{cases} \varepsilon \dot{x} = 8x - x^2 - \frac{6x}{x + 1} - 4xy = g_x(x, y) \\ \dot{y} = 4xy - y^2 - \frac{6y}{y + 1} = g_y(x, y) \end{cases} \quad (9)$$

Como es obvio, el estado estacionario de (9) es $x_0 = 1, y_0 = 1$. Este sistema es degenerado, tanto en \dot{x} como en \dot{y} : para $x = 0, \dot{x} = 0$; para $y = 0, \dot{y} = 0$. Ambas nuliclinas son sigmoidales.

La $\dot{x} = 0$ es

$$\begin{cases} x = 0 \\ y = \frac{1}{4} \left(x - x - \frac{6}{x+1} \right) \end{cases} \quad (10)$$

para $x = 0, y = 0,5$ (mínimo en la región $x \geq 0$ posible); para $x = \sqrt{6} - 1, dy/dx = 0$ (máximo).

La $\dot{y} = 0$ es:

$$\begin{cases} y = 0 \\ x = \frac{1}{4} \left(y + \frac{6}{y+1} \right) \end{cases} \quad (11)$$

para $y = 0, x = 1,5$ (máximo en la región posible $y \geq 0$); para $y = \sqrt{6} - 1, dx/dy = 0$ (mínimo).

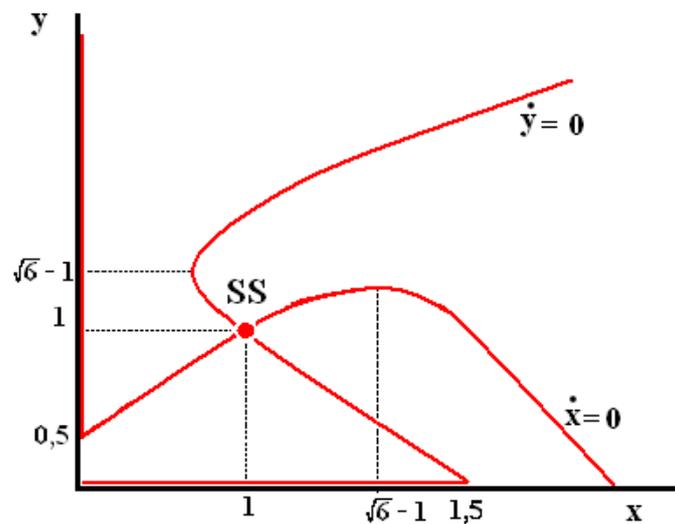


Figura 2. Plano de fases de (9): nuliclinas.

La Figura 2 muestra la forma de ambas nuliclinas, justificando la denominación de svástica dada en el título de este artículo [4].

Las Figuras 3 y 4 muestran las posibilidades intuitivas de oscilación de relajación, tanto para el caso extremo $\varepsilon \rightarrow 0$ (Y_0 grande) como para $\varepsilon \rightarrow \infty$ (Y_0 pequeño).

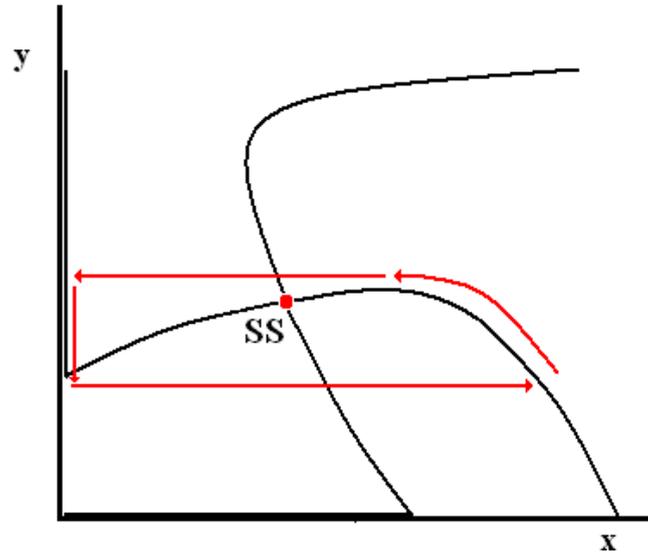


Figura 3. Plano de fases de (9): oscilación de relajación $\epsilon \rightarrow 0$.

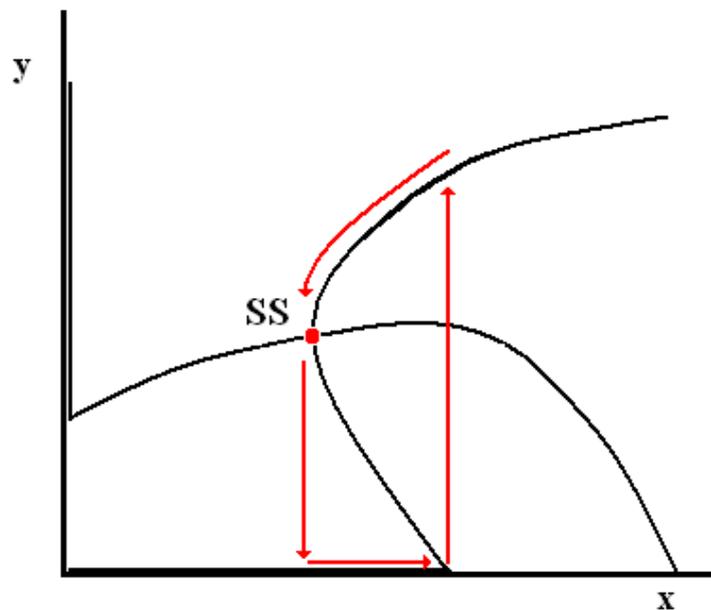


Figura 4. Plano de fases de (9): oscilación de relajación $\epsilon \rightarrow \infty$.

Agradecimientos. Los autores agradecen al MCINN la financiación que ha hecho posible este artículo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lasalle J, *Quart. Appl. Math.*, **7(1)**, 1 (1949)
2. Gray BF, Aarons LJ, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 129 (1974)
3. Teymour F, Ray WH, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 4121 (1992)
4. La cruz svástica, o gamada, es un antiguo símbolo solar indoeuropeo. El erudito, escritor hindú *Indra Singh* ha escrito “Los pundits de la India siempre sostuvieron que los nazis hacían un mal uso de este

signo, y que serían castigados por ello”.