

MODELOS DE TIPO POLIBRUSSELATOR

Issa Katime y Juan A. Pérez Ortiz

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física.
Facultad de Ciencias. Campus de Lejona. Universidad del País Vasco. Apartado 644. Bilbao.
España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

Recibido: Mayo de 2007; Aceptado Julio de 2007

1. INTRODUCCIÓN

A diferencia de otros conocidos ejemplos experimentales de oscilaciones químicas [1-3], las reacciones de polimerización no poseen mecanismos redox, por lo que han sido escasos los intentos de adaptar modelos matemáticos de ciclo límite (CL) a dichas reacciones [4].

Con todo, la propagación y crecimiento de las cadenas de polímero por vía radical no deja de ofrecer alguna posibilidad a la autocatálisis, característica ésta que suele juzgarse necesaria para obtener dinámica de ciclo límite [5-7].

En este trabajo se explora una de esas posibilidades, insertando una parte del mecanismo de polimerización en el conocido modelo *Brusselator* que, como se sabe, es susceptible de generar inestabilidades químicas tanto en el aspecto temporal como en el espacial.

2. BREVE REPASO DEL MARCO TEÓRICO: EL BRUSSELATOR [8-11].

Este modelo fue propuesto por la escuela belga de *Prigogine* [12], *Lefever* y *Nicolis* [13]. Matemáticamente, su dinámica viene dada por las ecuaciones diferenciales [13]:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X \\ \dot{Y} &= -k_2 X^2 Y + k_3 B X\end{aligned}\tag{1}$$

O bien, con las notaciones [14]:

$$\Theta = k_4 t \quad x = X \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \quad y = Y \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \quad a = \frac{A k_1}{k_4} \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \quad b = \frac{B k_3}{k_4} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\Theta} &= a + x^2y - bx - x \\ \frac{dy}{d\Theta} &= -x^2y + bx\end{aligned}\tag{3}$$

El estado estacionario (SS) ocurre en $x_0 = a$, $y_0 = b/a$. Linealizando la ecuación (3) en torno del estado estacionario, la traza de la matriz del sistema variacional [15] es $\text{Tr}_0 = b - a^2 - 1$ y el determinante correspondiente vale $\text{Det}_0 = a^2 > 0$ siempre. Si $b > 1 + a^2$, el estado estacionario es inestable [16].

Este estado estacionario inestable (véase la Figura 1) se puede rodear de la línea cerrada QUVWNQ [4]. Se parte del punto Q, intersección de la nuliclina $\dot{x} = 0$ con el eje x, se procede en vertical QU hasta alcanzar la nuliclina $\dot{y} = 0$, se continua en la horizontal UV hasta la recta $x = y_0 = a$. La recta VW pasa por V y tiene pendiente -1, se prolonga hasta cortar a $\dot{x} = 0$. Se desciende en vertical WN hasta el eje x; el tramo WQ de dicho eje cierra el recinto. Si se calcula el flujo del campo de direcciones de (3) a lo largo de la frontera QUVWNQ, se tendrá:

En $[\text{JQU}]$, $\vec{n}(-1, 0)$, $\dot{x} > 0$, luego el flujo vale $\vec{n}(\dot{x}, \dot{y}) = -\dot{x} < 0$.

En $[\text{JUV}]$, $\vec{n}(0, 1)$, $\dot{y} < 0$, el flujo vale $\vec{n}(\dot{x}, \dot{y}) = \dot{y} < 0$.

En $[\text{JWV}]$, $\vec{n}(1, 1)$, el flujo es $\vec{n}(\dot{x}, \dot{y}) = a - x < 0$, ya que en este segmento $x > x_0 = a$

En $[\text{JWN}]$, $\vec{n}(1, 0)$, $\dot{x} < 0$, el flujo vale $\vec{n}(\dot{x}, \dot{y}) = \dot{x} < 0$.

En $[\text{JNQ}]$, $\vec{n}(0, -1)$, $\dot{y} > 0$, el flujo $\vec{n}(\dot{x}, \dot{y}) = -\dot{y} < 0$

Por el teorema de *Poincaré-Bendixson* (PB) [17], si el estado estacionario es inestable existe al menos un ciclo límite de (3), rodeando al sistema estacionario inestable, dentro del recinto cerrado por QUVWNQ. Las variables (x,y), o las {X,Y} ejecutarían oscilaciones sostenidas.

Si se añaden términos de difusión, las ecuaciones se modificarían de la forma:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial \Theta} &= a + x^2 y - bx - x + D_x \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) \\ \frac{\partial y}{\partial \Theta} &= -x^2 y + bx + D_y \left(\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \right)\end{aligned}\quad (4)$$

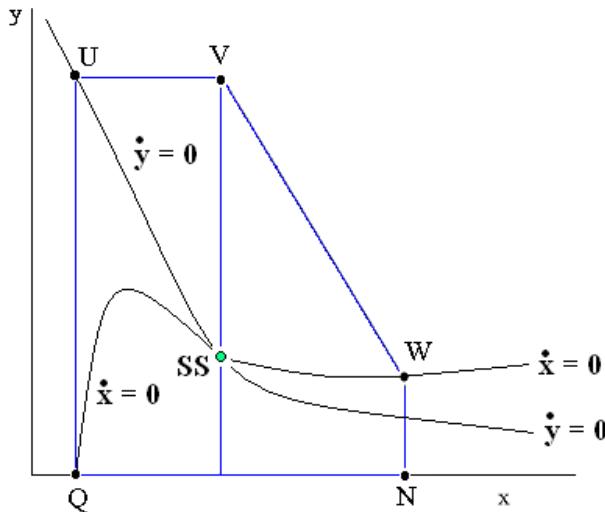


Figura 1. Plano de fases del sistema (3).

El estado estacionario homogéneo (SSH) es el mismo, $x_o =$, $y_o = b/a$. Para un número de ondas $n = m\pi/L$, donde L es la longitud del sistema y m puede adoptar los valores $0, 1, 2, 3, \dots$, se tienen

$$Tr_n = Tr_o - n^2(D_x + D_y) \quad y \quad Det_n = Det_o - n^2[(b-1)D_y - a^2D_x] + D_x D_y n^4 \quad (5)$$

Si $Tr_o < 0$ (es decir, $b < 1 + a^2$), el estado estacionario es estable, y la pérdida de su estabilidad por hacerse $Tr_n > 0$ no es posible. Pero sí es posible la desestabilización por hacerse $Det_n < 0$ [7]. Ello puede ocurrir en un intervalo $p_1 < p < p_2$, con $p = n^2$, si el discriminante

$$\Delta = [(b-1)D_y - a^2D_x]^2 - 4a^2D_x D_y > 0 \quad (6)$$

El cumplimiento de esta condición está asegurado si $D_x \rightarrow 0$. Como tanto p_1 como p_2 son ambas positivas, la suma de las raíces

$$p_1 + p_2 = \frac{(b-1)D_y - a^2D_x}{D_x D_y} > 0$$

lo que sucede si

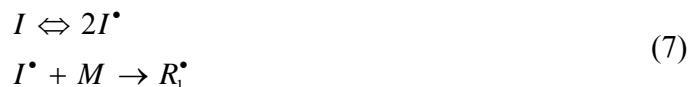
$$D_x < \left(\frac{b-1}{a^2} \right) D_y$$

La desestabilización del estado estacionario homogéneo conducirá a la instauración de un ordenamiento espacialmente periódico del sistema, una estructura disipativa, es decir “orden emergente a partir de fluctuaciones” [12,13].

3. MECANISMOS QUÍMICOS

El marco teórico repasado en la sección precedente es conocido, por lo que a continuación se presentarán algunos esquemas cinéticos, referidos a reacciones de polimerización, que al estar gobernadas por ecuaciones cinéticas isomórfas a (1), pueden exhibir comportamiento de ciclo límite (oscilaciones sostenidas en las concentraciones) o bien, cuando se los acopla con difusión y pasan a estar gobernadas por ecuaciones del tipo (4), puede originar estructuras disipativas espaciales.

3.1. Inestabilidad impulsada por dímero. Se trata de una variante muy simple. Las variables oscilatorias son $X = R_1^\bullet$, concentración del primer radical propagador, e Y, un isómero de dicho radical [18,19]. Por ejemplo, en una polimerización clásica iniciada con un iniciador I (puede ser un peróxido orgánico), se forma R_1^\bullet según



donde M representa al monómero. Por ejemplo, para el monómero vinílico acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) [20], sería $R_1^\bullet = \dot{[\text{CH}_2\text{CHICN}]}$ y el isómero Y postulado podría ser $Y = I-\dot{\text{CH}_2\text{CHCN}}-$. En este modelo se considerará constante la concentración del monómero, por ejemplo debido a que se encuentre en gran exceso, de modo que finalmente la iniciación se representará por:



La propagación de la polimerización se esquematiza:





donde se ha englobado en la constante p la concentración de monómero, quien interviene en todos los primeros miembros de las etapas de propagación.

La isomerización directa de X en Y es:



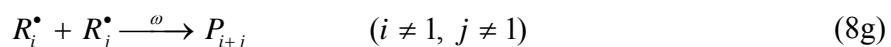
la isomerización inversa de Y en X será catalizada por el dímero D, el cual puede formarse en una terminación



que se supone reversible [11,21], y posteriormente, en efecto [22],



Otras terminaciones serán no reversibles, dando polímero P_{i+j}



Denotando $R = \sum_2^\infty R_i^\bullet$, las ecuaciones diferenciales para el mecanismo (8) son:

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= A_o - pX - 2\omega X^2 - \beta X + \lambda DY + 2kD \\
 \dot{Y} &= \beta X - \lambda DY \\
 \dot{D} &= \omega X^2 - kD \\
 \dot{R} &= pX - \omega R^2 = pX - \omega R^2
 \end{aligned} \tag{9}$$

Suponiendo $\dot{D} = 0$, se transforman en

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= A_o - pX - \beta X + \frac{\lambda\omega}{k} X^2 Y \\
 \dot{Y} &= \beta X - \frac{\lambda\omega}{k} X^2 Y
 \end{aligned} \tag{10}$$

las cuales son de la forma (1) si se denotan $A_o = k_1 A$, $p = k$, $\beta = k_3 B$, $\lambda\omega/k = k_2$.

En el caso sin difusión, para $\beta > p + (\lambda\omega/k)(A_o^2 / p^2)$ habrá oscilaciones de ciclo límite en X y en Y. A la vista de la ecuación (9) para \dot{R} se tiene que $\dot{R} = pX - \omega R^2$. Es fácil intuir que las oscilaciones de X forzarán las del resto de propagadores R. Si se linealiza esta ecuación [15], introduciendo las perturbaciones

$$\xi = X - X_o \quad r = R - R_o \quad (11)$$

con $R_o = \sqrt{A_o / \omega} = \sqrt{pX_o / \omega}$, suponiendo condiciones ligeramente supercríticas

$\beta \geq p + (\lambda\omega/k)(A_o^2 / p^2)$, será $\xi = \xi_o \operatorname{sen} Ht$, y la ecuación linealizada

$$\dot{r} = p\xi - 2\omega R_o r = p\xi_o \operatorname{sen} Ht - 2\omega R_o r \quad (12)$$

admite para r la solución periódica [15]

$$r = p\xi_o \left(\frac{2\omega R_o \operatorname{sen} Ht - H \cos Ht}{H^2 + 4\omega^2 R_o^2} \right) \quad (13)$$

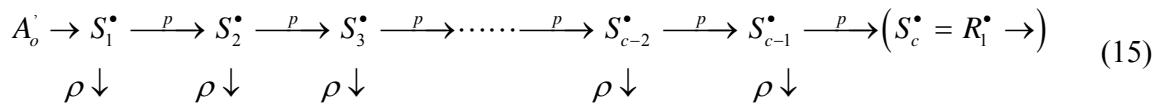
esto es

$$R = R_o + p\xi_o \left(\frac{2\omega R_o \operatorname{sen} Ht - H \cos Ht}{H^2 + 4\omega^2 R_o^2} \right) \quad (14)$$

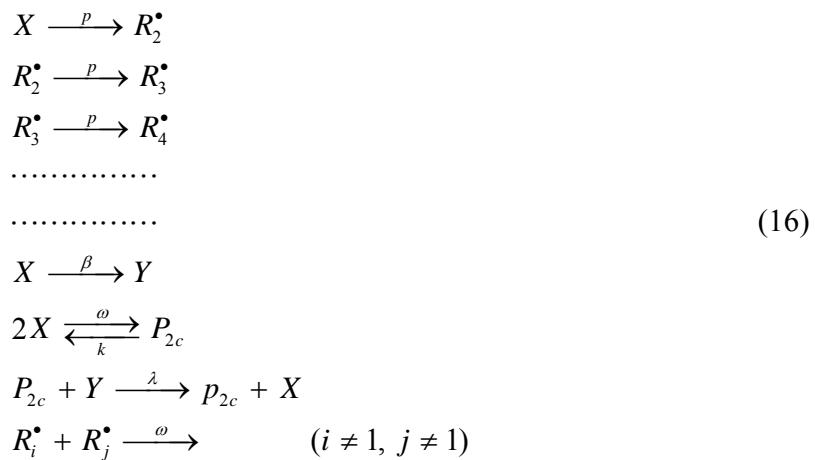
Así, las oscilaciones en R_i^* , debidas en última instancia al término autocatalítico $\sim X^2Y$ procedente de la etapa (8f) catalizada por el dímero, impulsan las oscilaciones de los restantes propagadores R: "se transmiten" a toda la propagación de la polimerización. Si se acoplan procesos de difusión, podrán obtenerse estructuraciones espaciales. Seguidamente se expone una variante del modelo 3.1.

3.2. Variante del modelo 3.1, con historial previo. En este párrafo se supondrá que el radical $R_i^* = X$ no se obtiene directamente del monómero, sino que es resultado de una previa secuencia iniciada en dicho monómero: los radicales propagadores de dicha secuencia previa se denotarán como S_h^* ; para distinguirlos de los siguientes radicales, los R_i^* . El valor crítico $h = c$ corresponderá a $i = 1$: $R_1^* = S_c^*$.

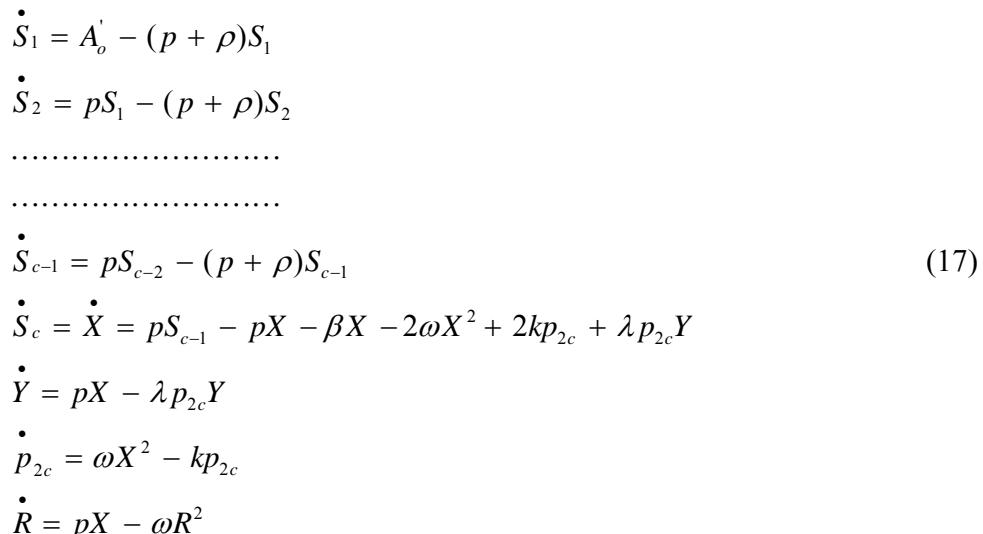
Es preciso admitir que las terminaciones de la secuencia previa son de orden 1 (por ejemplo, transferencia a un tercer cuerpo, que podría ser el disolvente), y que los S_h^* con $h = 1, 2, 3, \dots, c-1$ están siempre en estado estacionario:



Una vez alcanzado el grado de polimerización crítico $h = c$, la forma polímera P_{2c} tendría ya la estructura necesaria [7] para actuar como catalizador de la isomerización de $Y = Y_1$ en R_1 , de modo que el resto del mecanismo, análogo a (8), es (con $X = R_1^{\cdot} = S_c^{\bullet}$):



Las ecuaciones cinéticas para (15) y (16) se escriben (con $R = \sum_2^{\infty} R_i^{\bullet}$):



Suponiendo que siempre $\dot{P}_{2c} = 0$, $\dot{S}_1 = 0$, $\dot{S}_2 = 0$, $\dot{S}_3 = 0$, ..., $\dot{S}_j = 0$, ..., $\dot{S}_{c-1} = 0$, y con $A_o = A_o' (p/(p + \rho))^{c-1}$, se llega nuevamente a las ecuaciones (10) del *Brusselator*.

En este modelo se ha atribuido carácter catalítico, sobre el sustrato Y, únicamente a la conformación del polímero especial P_{2c} [23, 24]. Se pensó posteriormente extender dicho carácter a cualquier polímero elaborándose, por tanto, el Modelo con retroacción ejercida por varios polímeros.

3.3. Modelo con retroacción ejercida por varios polímeros. La secuencia de iniciación y propagación sería idéntica a la propuesta en 3.1 (etapas 8a, 8b y 8c):



Ahora se supone que cualquier R_i^\bullet puede isomerizarse en Y_i^\bullet



Las terminaciones serían de dos clases: de orden 1, con transferencia de reactividad a un tercer cuerpo:



Formalmente, (18c) puede interpretarse también como una destrucción de radicales, de orden 1, sin originar polímeros, esto es, sin carácter de “terminación”.

O también terminaciones, por recombinación [20], que se supusieron reversibles:



Ahora, cualquiera de los polímeros $P_h = P_{i+j}$ es capaz de actuar sobre cualquier sustrato Y_i , catalizando la isomerización de éste en sus respectivas R_i^\bullet :



para todo h , independientemente de los valores de i y de j que hayan participado en su composición. Las ecuaciones cinéticas para el mecanismo (18) serán (con

$$X = \sum_i^\infty R_i^\bullet, Y = \sum_1^\infty Y_i^{'}, p = \sum_{h=1}^\infty p_h = \sum_{j=1}^\infty \left(\sum_{i=1}^\infty p_{ij} \right):$$

$$\begin{aligned}\dot{R}_1 &= A_o - pk_1 - \beta R_1 - \omega R_1 X + k \sum_{j=1}^{\infty} p_{i+j} + \lambda \sum_{h=1}^{\infty} p_h Y_1 \\ \dot{R}_2 &= pk_1 - pk_2 - \beta R_2 - \gamma R_2 - \omega R_2 X + k \sum_{j=1}^{\infty} p_{2+j} + \lambda \sum_{h=1}^{\infty} p_h Y_2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\dot{Y}_1 &= \beta R_1 - \lambda \sum_{h=1}^{\infty} p_h Y_1 \\ \dot{Y}_2 &= \beta R_2 - \lambda \sum_{h=1}^{\infty} p_h Y_2 \\ \dot{p} &= \sum_{h=1}^{\infty} p_h = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\sum_{j=1}^{\infty} p_{i+j} \right) = \omega X^2 - kp\end{aligned}$$

Sumando todas las ecuaciones para R_1^{\bullet} , y todas las ecuaciones para Y_1^{\bullet} , resultan:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= A_o - \beta X - \gamma X - \omega X^2 + kP + \lambda PY \\ \dot{Y} &= \beta X - \lambda PY \\ \dot{P} &= \omega X^2 - kP\end{aligned}\tag{20}$$

Admitiendo que siempre $\dot{P} = 0$, se llega nuevamente a las ecuaciones del *Brusselator*:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= A_0 - \beta X - \gamma X + \frac{\lambda\omega}{k} X^2 Y \\ \dot{Y} &= \beta X - \frac{\lambda\omega}{k} X^2 Y\end{aligned}\tag{21}$$

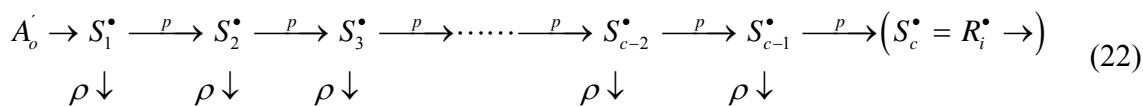
con las identificaciones $A_c = k_1 A$, $\beta = k_3 \beta$, $\gamma = k_4$, $\lambda \omega/k = k_2$.

En el caso de no difusión, para $\beta > \gamma + (\lambda\omega/u) (A_0/\gamma)^2$ habrán oscilaciones de ciclo límite en X y en Y. Dado que en este modelo X comprende a todos los propagadores, no se precisa la “transmisión al resto de cadena” que ocurría en el modelo 3.1.

Si se acoplan procesos de difusión, podrán obtenerse estructuraciones espaciales.

Análogamente a la transición efectuada desde 3.1 a 3.2, seguidamente se propone una variante del modelo 3.3, con historial previo.

3.4. Variante del modelo 3.3 con historial previo. En este párrafo se supondrá que el radical R_i^* no es el primer propagador que se obtiene directamente del monómero, sino el resultado de una previa secuencia iniciada en dicho monómero. Análogamente a (15):

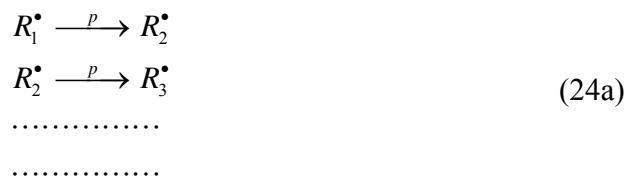


Una vez alcanzado el grado de polimerización crítico, para S_c , todas las formas poliméricas procedentes de la recombinación de los radicales propagadores R_i^* puedan actuar sobre una cualquiera de las formas isómeras Y de estos radicales. No habrá inconveniente en admitir isomerización para los radicales de la secuencia previa [19]:



Siempre y cuando las formas U_h no presenten reconversión en las S_h , ni sean sustrato, para las citadas formas poliméricas P_{i+j} .

El resto del mecanismo lo constituye la continuación de la propagación:



las isomerizaciones de los R_i^* en Y_i^* :



la destrucción de R_i^* , de orden 1,



Es posible la identificación $\gamma = \rho$, unificando las terminaciones de orden 1 que rinda polímeros no catalizadores, para los radicales previos S y para los radicales posteriores R.

Las recombinaciones reversibles que dan polímeros catalizadores $P_f = P_{i+j}$:



y las isomerizaciones de Y_i en R_i catalizadas por ellos:



Las ecuaciones diferenciales para las etapas (22), (23) y (24), son (con $X = \sum_i^\infty R_i^\bullet$, $Y = \sum_1^\infty Y_i$, $P = \sum_{f=1}^\infty P_f = \sum_{j=1}^\infty \left(\sum_{i=1}^\infty P_{i+j} \right)$):

$$\begin{aligned} \dot{S}_1 &= A_o^\bullet - (p + \rho)S_1 - \beta S_1 \\ \dot{S}_2 &= pS_1 - (p + \rho)S_2 - \beta S_2 \\ &\dots \\ &\dots \\ \dot{S}_{c-1} &= pS_{c-2} - (p + \rho)S_{c-1} - \beta S_{c-1} \\ \dot{S}_c &= R_1 = pS_{c-1} - pR_1 - \beta R_1 - \gamma R_1 + \omega R_1 X + k \sum_{j=1}^\infty P_{1+j} + \lambda \sum_{j=1}^\infty P_j Y_1 \\ \dot{R}_2 &= pR_1 - pR_2 - \beta R_2 - \gamma R_2 - \omega R_2 X + k \sum_{j=1}^\infty 2_{i+j} + \lambda \sum_{j=1}^\infty P_j Y_2 \\ &\dots \\ &\dots \\ \dot{Y}_1 &= \beta R_1 - \lambda \sum_{f=1}^\infty P_f Y_1 \\ \dot{Y}_2 &= \beta R_2 - \lambda \sum_{f=1}^\infty P_f Y_2 \\ &\dots \\ &\dots \\ \dot{P} &= \sum_{p=1}^\infty \dot{P}_j = \sum_{j=1}^\infty \left(\sum_{i=1}^\infty \dot{P}_{i+j} \right) = \omega X^2 - kP \end{aligned} \quad (25)$$

Suponiendo que siempre $\dot{P} = 0$, $\dot{S}_1 = 0$, $\dot{S}_2 = 0$, $\dot{S}_3 = 0, \dots, \dot{S}_{c-1} = 0$, y denotando

$A_o = A_o \left(\frac{p}{p + \rho + \beta} \right)^{c-1}$, $X = \sum_1^{\infty} R_i$, $Y = \sum_1^{\infty} Y_i$, $P = \sum_{f=1}^{\infty} P_f = \sum_{j=1}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{\infty} P_{i+j} \right)$, se llega nuevamente a las ecuaciones (21) del *Brusselator*.

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El modelo matemático de *Prigogine* y colaboradores, denominado *Brusselator* [12,14] ha sido tomado como marco teórico, interpretando sus términos como procedentes de reacciones de polimerización [4].

Tras una sección preliminar en que se prueba la existencia de ciclo límite constituyendo un recinto de *Poincaré-Bendixson* [4,11] en torno al estado estacionario inestable, y se muestra la posibilidad de desestabilizar un estado estacionario homogéneo, al acoplado con difusión, se procedió a la citada interpretación.

Las variables principales X e Y han sido identificadas respectivamente con concentraciones de radical(es) propagador(es), y de su(s) respectivo(s) isómero(s) de posición del electrón libre radical [18,19].

El término $\sim X^2 Y$ de las ecuaciones del modelo, que cuando éste se propuso fue muy discutido (4,25) por parecer que implicaba una etapa trimolecular, ha sido interpretado en términos uni- y bimoleculares [11], introduciendo el carácter catalítico de ciertas formas dímeras, o polímeras (la primera en el modelo simple 3.1; formas polímeras en los restantes mecanismos), producidas por recombinación reversible de moléculas propagadoras; y aplicando después en todos los modelos, eliminación adiabática de dichas formas, suponiéndolas siempre en estado estacionario.

En los mecanismos 3.1 y 3.3, R_1^{\bullet} se identifica con el primer radical propagador, surgido inmediatamente del monómero, pero en los 3.2 y 3.4 se admite una secuencia de propagadores previa [7] antes de alcanzarse el grado de polimerización crítico, mínimo necesario para que las formas polímeras posean conformación catalizadora. El tratamiento matemático en estas variantes exige que los propagadores previos solamente posean destrucciones (terminaciones) de orden 1, y además que alcancen un estado estacionario rápido.

En todos los modelos presentados la concentración del monómero se ha supuesto constante, por ejemplo a causa de estar aquel en gran exceso.

Se obtienen, en todos los mecanismos presentados, isomorfismos con las ecuaciones del *Brusselator* [9], es decir, posibilidad de oscilaciones de ciclo límite y –si se acopla con difusión, en la que la de X sea mucho más lenta que la de Y-, la posibilidad de estructuras disipativas espaciales, esto es, “orden emergente a partir de fluctuaciones”.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Belousov BP, *Sb. Ref. Radiats. Med.*, Medgig, Moscú 1959
2. Briggs TS, Rauscher WC, *J. Chem. Educ.*, **5**, 496 (1973)
3. Winfree AT, *Science*, **175**, 634(1975)
4. Pérez Ortiz JA. pHD, Universidad del País Vasco, 1991
5. Franck UF “*Biological and Biochemical oscillators*”, Academic Press, Nueva York 1972
6. Haken H “*Synergetics*”, Springer-Verlag, Nueva York 1978
7. Montero F, Moran F “*Biofísica*”, Eudema, Madrid 1992
8. Lefever R, Nicolis G, *J. Theoret. Biol.*, **30**, 267 (1978)
9. Lavenda B, Nicolis G, Herschkowitz-Kauffmann M, *J. Theoret. Biol.*, **32**, 283 (1981)
10. Herschkowitz-Kauffmann M, *Bull. Math. Biophys.*, (1975)
11. Tyson JJ, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3919(1973)
12. Glansdorff P, Prigogine I “*Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*”, Wiley-Interscience, Nueva York 1971
13. Volkenstein B “*Biofísica*”, Editorial Mir, Moscú 1981
14. Prigogine I, Lefever R, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1695 (1968)
15. Piskunov N “*Cálculo diferencial e Integral*”. Editorial Montaner y Simón, Barcelona 1970
16. Balslev I, Gegn H, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 233 (1974)
17. Lasalle J, *Quant. Appl. Math.*, **7**(1), 1 (1949)
18. Laidler KJ “*Cinética de reacciones*”, Editorial Alhambra, Madrid 1971
19. Allinger NJ, et al., “*Química Orgánica*”, Editorial Reverté, Barcelona 1973
20. Katime I “*Química Física Macromolecular*”, Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2006
21. Edelstein BB, *J. Theoret. Biol.*, **26**, 227 (1974)
22. Winfree AT, *J. Theoret. Biol.*, **16**, 16 (1967)

23. Selkov EE, *Eur. J. Biochem.*, **4**, 72 (1968)
24. Higgins J, *Ind. Eng. Chem.*, **59**(5), 119 (1967)
25. Rössler OE, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 87 (1974)