

OSCILADOR POLIMÉRICO AÚREO

Issa Katime y Juan Antonio Pérez-Ortiz

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopía Molecular
Avda Basagoiti 18. Getxo. Vizcaya. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

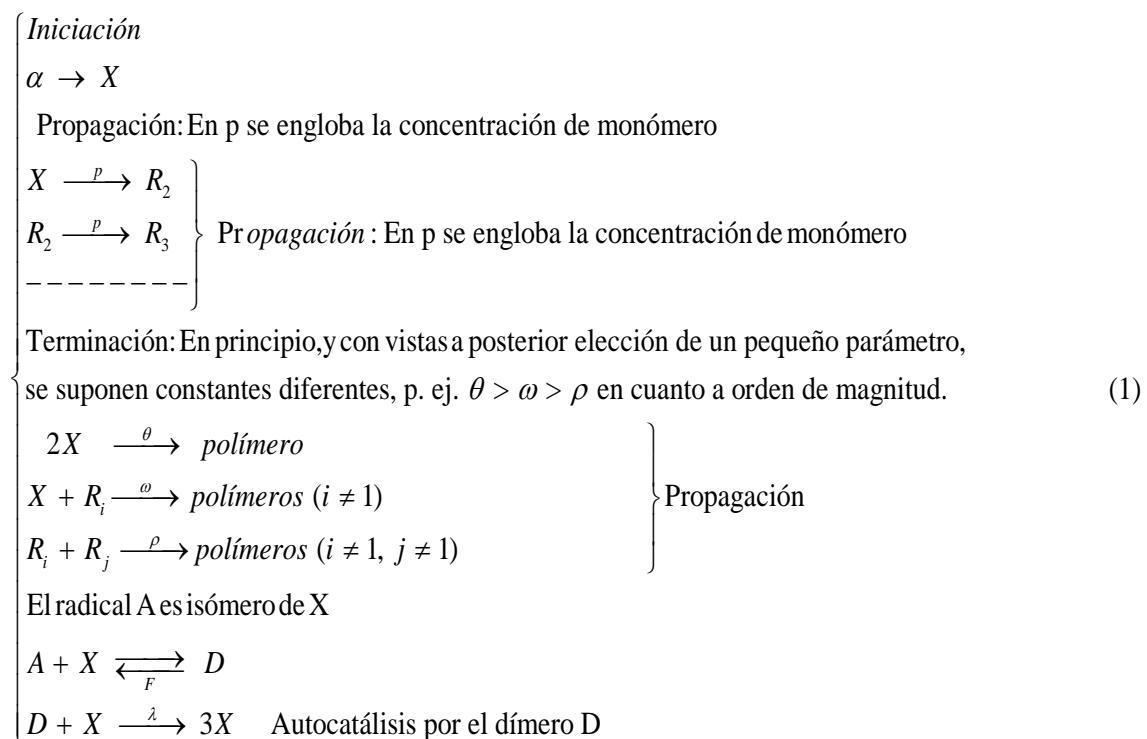
Recibido: Noviembre de 2020; Aceptado: Febrero de 2021

INTRODUCCIÓN

A diferencia de los más conocidos ejemplos experimentales de reacciones oscilantes, las reacciones de polimerización no poseen mecanismos redox. Es por tanto arduo pensar para ellas una retroacción no-lineal suficiente como para que un modelo de las mismas presente carácter oscilatorio. En este trabajo se desarrolla un ejemplo de tal modelo, con retroacción impulsada por especies dímeras. El ejemplo numérico elegido justifica el calificativo de “aureo” que recibe.

MECANISMO

Como variables oscilantes se eligieron $X = R_1^\bullet$, $Y = \sum_2^\infty R_i$. El mecanismo propuesto es:



ANÁLISIS

Las ecuaciones cinéticas son

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \alpha - p \cdot X - 2\theta \cdot X^2 - \omega \cdot X \cdot Y - A \cdot X + F \cdot D + 2\lambda \cdot D \cdot X \\ \frac{dY}{dt} = p \cdot X - \omega \cdot X \cdot Y - 2p \cdot Y^2 \\ \frac{dD}{dt} = A \cdot X - F \cdot D - \lambda \cdot D \cdot X \end{cases} \quad (2)$$

Haciendo $dD/dt = 0$, se obtiene $D = (A \cdot X)/(X + m)$, con $m = \lambda/F$, y sustituyendo resulta

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \alpha - p \cdot X - 2\theta \cdot X^2 - \omega \cdot X \cdot Y - \frac{A \cdot X^2}{X + m} \\ \frac{dY}{dt} = p \cdot X - \omega \cdot X \cdot Y - 2p \cdot Y^2 \end{cases} \quad (3)$$

A fin de introducir un parámetro μ , y al mismo tiempo como simplificación numérica (en unidades arbitrarias adecuadas), se hicieron las designaciones:

$$y = \mu \cdot Y; \quad a = \frac{\alpha}{\mu}; \quad p = \frac{1}{\mu}; \quad 2\theta = \frac{1}{\mu}; \quad \omega = 1; \quad A = \frac{B}{\mu}; \quad m = 1; \quad 2p = \mu \quad (4)$$

con lo cual se tiene

$$\begin{cases} \mu \frac{dx}{dt} = \alpha - X - X^2 - X \cdot Y - \frac{B \cdot X^2}{X + 1} = \delta(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = x - x \cdot y - y^2 = N(x, y) \end{cases} \quad (5)$$

La finalidad de μ es doble: por una parte asegura la inestabilidad del estado estacionario de (5) para $\mu \rightarrow 0$, si $(\partial\delta/\partial x) > 0$. Por otra parte permite incluir el comportamiento de las trayectorias de fase de (5): para $\mu \rightarrow 0$, hay saltos rápidos de x a y cte, excepto en un extremo de $\delta(x, y) = 0$.

Seguidamente se supuso que el estado estacionario de (5) se daba para $X = X_0 = 1$, lo cual implica

$$\begin{cases} \frac{B}{2} = 2 + y_0 - a \\ y_0^2 + y_0 - 1 = 0 \end{cases} \quad (6)$$

La resolución de la segunda ecuación da

$$y_0 = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} = 0,618$$

el llamado “número áureo”, lo cual justifica la denominación del modelo. Entonces por supuesto

$$B = \sqrt{5} + 3 - 2a$$

La matriz secular (jacobiana) de (5) se expresa, en el estado estacionario (SS, subíndice 0):

$$\begin{Bmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_0 & \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_0 \\ \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_0 & \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\sqrt{5}-1-6a}{4} \right) & -\frac{1}{\mu} \\ \frac{3-\sqrt{5}}{2} & 2-\sqrt{5} \end{Bmatrix} \quad (7)$$

cuya traza vale

$$(Tr)_0 = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\sqrt{5}-1-6a}{4} \right) + 2 - \sqrt{5} \quad (8)$$

y cuyo determinante vale

$$(Det)_0 = \frac{1}{\mu} \left(\frac{6a(\sqrt{5}-2) + \sqrt{5}-1}{4} \right) > 0 \quad (9)$$

siempre para todo $a \geq 0$.

Consecuentemente, el SS ($x_0 = 1$, $y_0 = (\sqrt{5}-1)/2$) es inestable si $(Tr)_0 > 0$. Para $\mu \rightarrow 0$ ello está asegurado si

$$\alpha < \frac{\sqrt{5}-1}{6} = 0,2060113 \quad (10)$$

bastaría entonces que fuere

$$\mu < \mu_{crit} = \frac{\sqrt{5}-1-6a}{4(\sqrt{5}-2)} \quad (11)$$

Cuando μ disminuye y pasa por el valor μ_{crit} , el SS pasa de ser foco estable a ser centro y luego foco inestable. Ocurre bifurcación de *Hepf*, con surgimiento de un ciclo límite (CL) que rodea al SS inestable.

La nuliclina $dx/dt = 0$ es

$$y = \frac{B \cdot x}{(X+1)} - 1 - x + \frac{a}{x} \quad (12)$$

Para $x = 0$, $y \rightarrow \infty$; para $x \rightarrow \infty$, $y \rightarrow -\infty$. Su pendiente es

$$y' = \frac{B}{(x+1)^2} - 1 - \frac{a}{x^2} \quad (13)$$

Para $x = 0$, $y' \rightarrow -\infty$; para $x \rightarrow \infty$, $y \rightarrow -1$.

En el SS, $Y_0 = \frac{B}{4} - 1 - a = \frac{\sqrt{5}-1-6a}{4}$, por lo que si se cumple (10) será $y_0 > 0$, y

entonces en virtud del teorema de Bolzano la característica $\delta(x,y) = 0$ es sigmoide: posee un mínimo en $x < x_0 = 1$, y un máximo en $x > x_0 = 1$.

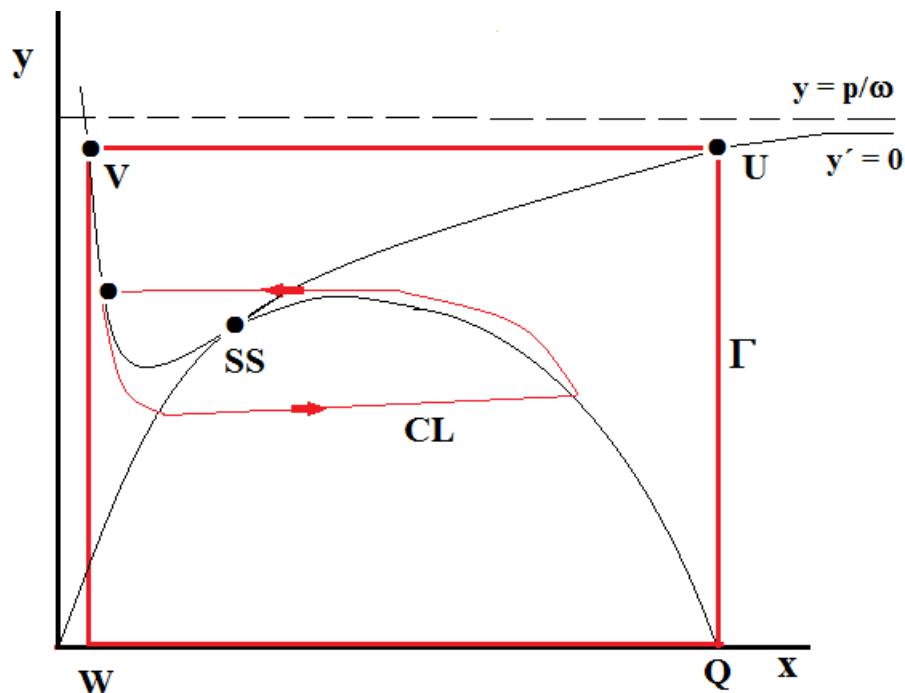


Figura 1. Plano de fases de (5).

La Figura 1 muestra el plano de fases de (5) en estas circunstancias ((12) sigmoide, SS inestable). Se puede construir la frontera Γ de un recinto cerrado en torno al SS: Se parte de Q , intersección de (12) con $y = 0$, que existe ya que para $x = 0$ es $y \rightarrow \infty$, y para $x \rightarrow \infty$ es $y \rightarrow -\infty$.

En la vertical QU hasta centrar a $\dot{y} = 0$ (existe U , ya que $\dot{y} = 0$ tiene asíntota horizontal en $y = 1$) el vector normal a Γ , saliente, es $\vec{n}(1,0), \dot{X} \leq 0$ y el flujo del campo de dirección de (5) vale $p_e = \vec{n} \cdot (\dot{x}, \dot{y}) = x \leq 0$ ($=$ en Q). En la horizontal UV , hasta cortar de nuevo a $\dot{x} = 0$, es $\vec{n}(0,1), \dot{y} \leq 0$, $p_e = \dot{y} \leq 0$ ($=$ en U). En la vertical VW , hasta el eje $y = 0$, es

$\vec{n}(-1,0)$, $\dot{x} \geq 0$, $p_e = -\dot{x} \leq 0$ (= en V). Por último, en el eje $y = 0$, WQ , $\vec{n}(0,-1)$, $\dot{y} > 0$, $p_e = -\dot{y} < 0$. Así, en virtud del teorema de *Poincaré–Bendixson*, existe al menos un ciclo límite de (5) en el recinto encerrado por Γ . Para $\mu \rightarrow \infty$, la forma extrema del CL se esboza en la Figura 1.

BIBLIOGRAFÍA

Sobre el número áureo:

Tahan M “*El hombre que calculaba*”. Editorial Antalde, Barcelona 1982

Sobre osciladores:

Texter J, *Far. Symp. Chem., Soc.*, **9**, 254 (1974)

Higgins J, *Ind. Eng. Symp.*, **59(5)**, 19 (1967)

Sobre aplicaciones químicas de los osciladores: Volkenstein B “*Biofísica*”. Editorial MIR, Moscú 1986

Pérez-Ortiz JA “*Oscilaciones químicas en reacciones de polymerización*”. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao 1991

Sobre polímeros:

Katime I “*Química Física Macromolecular*”. Editorial de la Universidad del País Vasco”. Bilbao 1994