

24
29/04



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

**MÉTODOS ESTOCÁSTICOS EN
CINÉTICA QUÍMICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

Presenta

Alberto Arturo Herrera Becerra

MEXICO, D. F.

1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	PAG. 2
CAPITULO I	
CINETICA DETERMINISTA	PAG. 4
CAPITULO II	
VARIABLES ALEATORIAS Y PROCESOS ESTOCASTICOS	PAG. 11
CAPITULO III	
TEORIA CINETICA ESTOCASTICA	PAG. 22
CAPITULO IV	
APLICACIONES	PAG. 38
APENDICE	
ESPECTROSCOPIA DE FLUCTUACIONES	PAG. 52
BIBLIOGRAFIA	PAG. 56

INTRODUCCION

La cinética química estudia la evolución temporal debida a procesos químicos que suceden en agregados o ensambles de moléculas. Esto es, estudia que tan rápido se producen las reacciones químicas y como las velocidades de reacción dependen del sistema reaccionante.

Existen tres niveles de estudio dentro de la cinética química (Van Kampen, 1981):

El nivel macroscópico, que estudia las características fenomenológicas de las reacciones y se le conoce como cinética macroscópica.

El nivel mesoscópico, que estudia las características aleatorias y discretas de las reacciones, se le conoce como teoría cinética estocástica.

El nivel microscópico, que estudia las características microscópicas de las reacciones y se le conoce como cinética teórica o microscópica.

Los niveles macroscópico y microscópico se denominan cinética determinista dentro del marco de la teoría cinética estocástica.

Este trabajo es una introducción al estudio de las reacciones químicas en el nivel mesoscópico.

En el nivel mesoscópico se deberán entender aquellos sistemas en los cuales sólo se estudia la evolución temporal del número de moléculas reaccionantes (población), en un volumen dado, sin tomar en cuenta gran parte de la información proveniente de las propiedades microscópicas de las moléculas involucradas (Guillespie, 1977; Van Kampen, 1981).

Una vez conocidas las poblaciones, se estudian las probabilidades de transición de una población dada a otra con un número mayor o menor de moléculas (según se trate de productos o de reactivos), por intervalo de tiempo.

Así, al conocer dichas probabilidades de transición por unidad de tiempo, se pueden calcular los valores medios para las poblaciones y sus fluctuaciones en función del tiempo, además de otros parámetros estadísticos (Mc Quarrie, 1967).

Las fluctuaciones se producen en los sistemas físicos y químicos debido al número muy alto de moléculas que contienen, provocando que las

interacciones entre ellas (cuyo efecto conjunto se manifiesta macroscópicamente), sean de carácter aleatorio. Las mediciones macroscópicas registran el valor medio de las interacciones, con pequeñas desviaciones de medición a medición; dichas desviaciones son precisamente las fluctuaciones. Las fluctuaciones aparecen como ruido, esto es, se manifiestan como procesos estocásticos (Mc Quarrie, 1967; Prigogine y Nicolis, 1977).

Este trabajo ha sido dividido en los siguientes capítulos:

En los capítulos I y II se presentan los conceptos básicos de la cinética determinista y de la teoría de los procesos estocásticos.

En el capítulo III se presenta la teoría cinética estocástica, mientras que en el capítulo IV se presentan algunos problemas tratados con dicha teoría. Por último, se añade un apéndice donde se presentan las bases físicas de los métodos experimentales de medición de ruido.

CAPITULO I

CINETICA DETERMINISTA

a.- Cinética Macroscópica

La llamada cinética macroscópica dentro de la cinética química engloba los resultados que han sido obtenidos de manera empírica.

La teoría clasifica las reacciones en dos tipos¹:

- 1.- Reacciones homogéneas, que suceden en una sola fase
- 2.- Reacciones heterogéneas, que suceden en dos o más fases.

Define la velocidad de reacción (los términos razón de velocidad, velocidad y rapidez se utilizan como sinónimos, siendo el primero el más recomendado²), como:

$$r = - \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_{\xi} \quad \text{ó} \quad r = \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_{\xi}$$

donde R y P son las concentraciones de un reactivo y de un producto respectivamente, mientras que el signo negativo asegura que la velocidad sea siempre una cantidad positiva; el símbolo ξ denota variables que puedan afectar las concentraciones por otros medios que no sean la creación o destrucción propias de la reacción bajo estudio. Así, por ejemplo, en sistemas cerrados dicha variable es el volumen V, con lo cual, el cambio en la concentración toma la forma¹:

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_V + \left(\frac{\partial R}{\partial V} \right) \frac{dV}{dt} = -r - \frac{n_R}{V} \frac{dV}{dt}$$

a presión constante y en donde n_R es el número de moles de R. En sistemas abiertos, las velocidades de flujo y las corrientes de difusión son las variables principales que producen cambios de concentración, por ejemplo, en el caso de que la reacción suceda dentro de un reactor tubular, el cambio neto en la cantidad n_R de materia de R dentro del elemento de volumen dV es^{2,4}:

$$\frac{dn_R}{dt} = rdV - udR$$

donde u es la velocidad lineal de R, mientras que, si en el sistema bajo estudio se presentan corrientes de difusión, la expresión para la velocidad de reacción

toma la forma:

$$r = - \frac{dR}{dt} - K \frac{\partial^2 R}{\partial x^2}$$

donde x es la dirección donde se considera la difusión y K es la constante de difusión.

Sin embargo, los experimentos generalmente se realizan de tal forma que dichos efectos sean despreciables; por tanto, se tiene:

$$\frac{dR}{dt} \approx \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)_v = -r$$

Se observa que la definición de velocidad de reacción involucra la concentración de un reactivo o de un producto en particular. Si la reacción involucra una estequiometría definida, dicha dependencia se elimina. Por ejemplo, sea la reacción:



Se introduce la concentración $\mu = \epsilon/v$, donde ϵ es la llamada extensión de reacción; por lo que se tiene entonces:

$$r = \left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \right)_v = - \frac{1}{a} \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_v = - \frac{1}{b} \left(\frac{\partial B}{\partial t} \right)_v = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_v = \frac{1}{d} \left(\frac{\partial D}{\partial t} \right)_v$$

con lo que la velocidad pierde el carácter ambiguo de la definición.

La velocidad de reacción r depende de las concentraciones de reactivos, productos γ/o catalizadores, denominándose a dicha dependencia la ley de velocidad.

Esta ley generalmente toma la forma¹:

$$r = k A^\alpha B^\beta C^\gamma$$

donde A , B y C son las concentraciones de reactivos, productos γ/o catalizadores; α , β , γ son valores, enteros o semienteros generalmente, que se denominan ordenes de reacción respecto a las especies A , B , C respectivamente; la suma $\alpha + \beta + \gamma$ se denomina orden total de la reacción; k es la constante de velocidad, la cual depende de la temperatura, del tiempo, de la concentración de los reactivos, de campos magnéticos y eléctricos y de la presión. Los cambios más notables los causan la temperatura y la presión².

El efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad está descrito por

la ecuación de Arrhenius¹:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

donde A es el llamado parámetro de frecuencia, de Arrhenius o pre-exponencial y E_a es la energía de activación.

La presión afecta la constante debido principalmente² a que la presión produce cambios de concentración de las sustancias reaccionantes o de los productos.

Una vez que ha sido determinada la ley de velocidad, a partir de ella se obtiene información (o por lo menos, en la mayoría de los casos), sobre lo que se denomina mecanismo de reacción (algunos autores prefieren denominarlo quimismo, del alemán chemismus, pero no se ha generalizado³). El mecanismo es la secuencia de reacciones elementales que dan origen a una reacción compleja⁴; siendo una reacción elemental aquella que sucede en un solo paso, conociéndose tres tipos:

Unimoleculares, que involucran a una sola molécula; bimoleculares, a dos; y trimoleculares, que involucran a tres.

El número de moléculas que interviene en una reacción elemental se denomina molecularidad. El número de veces que sucede una reacción elemental en el mecanismo de una reacción compleja se denomina número estequiométrico de la reacción elemental. La reacción elemental también recibe el nombre de etapa.

El progreso o evolución de una reacción elemental se entiende a través de dos conceptos¹:

La coordenada de reacción, que es una función de las coordenadas de las posiciones relativas en el espacio de los átomos que componen a las moléculas participantes en la reacción, al inicio y al final de la misma (no siempre se define de manera explícita); esta función da información sobre un posible camino para la reacción en base a energías potenciales.

El complejo activado, el cual se localiza donde la coordenada de reacción da un máximo de energía potencial. En este punto se tiene una configuración de repulsión mutua máxima para los reactivos. La diferencia entre este valor y el valor para la configuración de los reactivos se aproxima al valor de la energía de activación E_a de la ecuación de Arrhenius.

Se puede tener el caso que mecanismos distintos ajusten a la ley de velocidad de la reacción compleja.

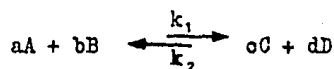
Una manera de seleccionar entre los posibles mecanismos se realiza por medio del principio de balance detallado^{1,2}. El principio dice que para sistemas reaccionantes en el equilibrio la velocidad de cada reacción elemental en el sistema debe igualar a la velocidad de la reacción inversa elemental.

Este principio trae dos consecuencias cualitativas inmediatas:

Para sistemas en el equilibrio no se deben proponer mecanismos que no incluyan la reacción inversa de cada etapa.

Para el mismo tipo de sistemas no se deben proponer etapas cuyas reacciones inversas son improbables.

También por medio del principio se puede establecer una conexión entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad de una etapa. Por ejemplo, sea la etapa en el equilibrio:



Las leyes de velocidad serán de la forma:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 A_{eq}^a B_{eq}^b \\ r_2 &= k_2 C_{eq}^c D_{eq}^d \end{aligned}$$

Ahora, por el principio de balance detallado, se tiene:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_2 \\ k_1 A_{eq}^a B_{eq}^b &= k_2 C_{eq}^c D_{eq}^d \\ y \quad \frac{k_1}{k_2} &= \frac{C_{eq}^c D_{eq}^d}{A_{eq}^a B_{eq}^b} \end{aligned}$$

siendo el miembro de la derecha de la última igualdad la constante de equilibrio de la etapa y, por tanto:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2}$$

Por lo general, el sistema de ecuaciones diferenciales que se obtiene del mecanismo de una reacción dada no puede ser resuelto de forma exacta, por lo que se realizan aproximaciones con el fin de obtener la ley de velocidad de la reacción. Las aproximaciones que más se utilizan son³:

Aproximación de la etapa de la velocidad determinante. Aquí se supone que el mecanismo consiste de una o más reacciones reversibles que permanecen cercanas al equilibrio, seguidas de una etapa relativamente lenta (que es la que determina la velocidad total), seguida por una o más reacciones rápidas.

Aproximación del estado estacionario. Aquí se supone la formación de una o más especies intermedias muy reactivas, por lo que no se presentan en el curso de la reacción en concentraciones altas o apreciables. Por lo tanto, se considera que el cambio en la concentración del o de los intermediarios con el tiempo es cero.

Por último cabe mencionar que cuando las reacciones se llevan a cabo en condiciones estáticas, el sistema alcanza con el transcurso del tiempo una situación de equilibrio que corresponde a un mínimo en la energía de Gibbs del sistema, a presión y temperatura constantes.

Sin embargo, para los sistemas con flujos no se alcanza una condición de equilibrio sino una condición en la que los flujos de alimentación y de salida son iguales, o condición de estado estacionario². Estos sistemas dan lugar a fenómenos peculiares cuando son inestables a pequeñas perturbaciones, formándose oscilaciones en la concentración de reactivos $\% / \circ$ productos o causando que el sistema oscile entre distintos estados estacionarios².

b.- Cinética teórica

La cinética teórica estudia las reacciones elementales con la finalidad de calcular sus constantes de velocidad, pues con ellas es posible deducir la constante de velocidad de la reacción total³.

Para lograr esto, la cinética teórica estudia como dos, o tal vez más, moléculas se aproximan, se reorganizan y se separan como especies distintas a las que inicialmente interaccionaron³.

A continuación se mencionan los cuatro principales modelos de estudio de la cinética teórica, enfocados al estudio de reacciones en fase gaseosa.

El primer modelo es la llamada teoría de colisiones de esferas rígidas, la cual hace las siguientes suposiciones:

Las moléculas son esferas rígidas, que al chocar entre sí, producen la reacción si la energía translacional relativa a lo largo de la línea que une los centros de las esferas es superior a una cierta energía umbral y la distribución de Boltzmann de las velocidades moleculares se mantiene durante toda la reacción.

Este modelo no hace buenas predicciones de la constante de velocidad debido principalmente al hecho de considerar las moléculas con geometría esférica³.

El segundo modelo se denomina teoría de superficies de energía potencial, en el cual se toman en consideración fuerzas intramoleculares e intermoleculares.

Este modelo supone que en el momento de la colisión se forma una entidad que es denominada supermolécula y calcula su energía potencial en función de las distancias nucleares y otros parámetros que indican las posibles vibraciones y rotaciones de la supermolécula. Sin embargo, el modelo no es usado para calcular las constantes de velocidad, se usa principalmente para determinar el llamado camino de reacción, esto es, la trayectoria de mínima energía de la superficie de potencial que va de reactivos a productos.

También hace estimaciones sobre la denominada altura de barrera, que es la diferencia de energía potencial entre el estado de transición (el máximo en la trayectoria de mínima energía), y los reactivos, la cual es casi idéntica a la energía de activación fenomenológica; también hace estimaciones sobre la estructura que posee la supermolécula en el estado de transición³.

El tercer modelo es la teoría de la dinámica molecular de reacción, la cual estudia lo que sucede en los niveles moleculares durante la reacción. El modelo se trabaja de la siguiente forma:

De los estados iniciales posibles se elige un par y con ellos se resuelven las ecuaciones de Newton, realizando correcciones cuánticas para especies reaccionantes ligeras, con lo cual se obtienen las trayectorias de las especies en la superficie de energía potencial. Así, con una serie de trayectorias y utilizando la distribución de Boltzmann, se calculan las frecuencias de

colisiones y posteriormente la constante de velocidad.

Obsérvese que este método sería la versión rigurosa del método de colisiones si los estados iniciales fuesen obtenidos al resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Las constantes de velocidad obtenidas concuerdan razonablemente con las obtenidas experimentalmente, siendo las fuentes de error los valores imprecisos de las superficies de energía potencial y el no considerar el efecto túnel³.

El cuarto modelo es la teoría del complejo activado o del estado de transición, la cual elimina la necesidad de cálculos de trayectorias y sólo requiere que la superficie de energía potencial sea conocida en la región de los reactivos y en la región del estado de transición.

El modelo localiza una superficie límite entre las regiones de productos y de reactivos, tal que toda supermolécula que la cruza desde el lado de reactivos da lugar a productos. La supermolécula es denominada ahora complejo activado si corresponde a algún punto de la superficie límite o cercano a la misma. Los resultados obtenidos indican que la teoría se cumple muy bien y sus desviaciones se deben principalmente en considerar la distribución de Boltzmann para las poblaciones del complejo activado³.

En el capítulo IV se hablará de las reacciones unimoleculares. Estas reacciones, de primer orden, presentan una paradoja, la energía de activación debe provenir de colisiones, sin embargo, la velocidad de reacción no depende de la frecuencia de colisiones. El modelo de Lindemann - Hinshelwood hace predicciones cualitativas para el problema, sin embargo, cuantitativamente es malo. El modelo RRKM salva esta dificultad y ha sido corroborado por los resultados experimentales^{2,3}.

Estos modelos suponen que las moléculas siguen la distribución de Boltzmann, en el capítulo IV se expondrá un modelo que estudia las desviaciones a dicha distribución de equilibrio. Se ha encontrado con modelos no estocásticos que tales desviaciones son despreciables cuando $E_{act} \geq 10kT$; el caso contrario es difícil de ser estudiado con dichos modelos, por problemas matemáticos y conceptuales¹⁸. El modelo estocástico permite obtener información cualitativa para tal situación

CAPITULO II

VARIABLES ALEATORIAS Y PROCESOS ESTOCASTICOS

A continuación se indican los conceptos básicos de la teoría de los procesos estocásticos que se utilizan en la teoría cinética estocástica.

El primer concepto que es necesario conocer es el de variable aleatoria. Una vez definida la variable aleatoria, se procede a presentar una definición no formal de proceso estocástico. Por último, se mencionan propiedades de un proceso estocástico espacial, el proceso de Markov, el cual es de suma importancia para el desarrollo de la teoría cinética estocástica.

La característica esencial de una variable aleatoria es que no se le conoce un valor preciso, sólo conocemos como obtener un conjunto de valores para ella, bajo condiciones fijas, estables y físicamente bien definidas'. Estas últimas características denotan lo que se conoce como un experimento. Por lo tanto, al realizar un experimento se obtiene un valor para la variable aleatoria que está definida en dicho experimento. Repitiendo el experimento se obtiene una gran cantidad de valores, formando lo que se denomina un ensamble. Los valores así obtenidos (realizaciones), son susceptibles de un análisis estadístico, esto es, podemos conocer las características estadísticas del ensamble.

Formalizando, una variable aleatoria X está especificada si se conoce:

- 1.- El conjunto de valores posibles que puede tomar (espacio muestral).
 - 2.- La distribución o densidad de probabilidad en dicho conjunto.
- Esta distribución $P(x)$, es una función no negativa y normalizable:

Una forma alternativa de caracterizar a una variable aleatoria es por medio de su función de distribución y de su función característica', esta última definida por:

$$G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int e^{ikx} P(x) dx$$

donde la integral se extiende a todo el espacio muestral.

Ahora, de la función característica se definen los momentos por:

$$m_n = \langle x^n \rangle = \left. \frac{1}{i^n} \frac{d^n G(k)}{dk^n} \right|_{k=0}$$

con lo cual la función característica se puede escribir como:

$$G(k) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} m_n$$

De una manera análoga, la función característica se puede escribir como:

$$G(k) = \exp \left[\sum_n \frac{(ik)^n}{n!} \kappa_n \right]$$

donde κ_n son los llamados cumulantes.

De las dos series se obtiene que los momentos y los cumulantes se relacionan por medio de fórmulas como:

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= m_1 \\ \kappa_2 &= m_2 - m_1^2 \\ \kappa_3 &= m_3 - 3m_1 m_2 + 2m_1^3 \\ &\text{etc.} \end{aligned}$$

lo cual indica que los cumulantes contienen la misma información respecto a la variable aleatoria que los momentos. Esta forma de caracterizar a la variable aleatoria es ventajosa en la medida de que sólo los primeros cuatro momentos y cumulantes son de importancia física, además son más fáciles de obtener que la distribución de probabilidad misma; la información que proporcionan dichos momentos y cumulantes es⁷:

El primer cumulante, igual al primer momento, es el valor medio o valor promedio de la variable aleatoria (la característica más importante); el segundo cumulante es la dispersión o variancia, que indica que tan exacto es nuestro conocimiento sobre la variable aleatoria (relacionado con las fluctuaciones); el tercer cumulante se relaciona con el sesgo o coeficiente de asimetría, que nos indica el grado de simetría de la distribución y el cuarto cumulante se relaciona con la kurtosis o coeficiente de exceso, que nos indica el grado de achatamiento de la distribución.

Cuando se trabaja con variables aleatorias n , que sólo toman valores enteros, es más conveniente trabajar con los momentos factoriales, definidos como:

$$\varphi_m = \langle n(n-1)(n-2)\dots(n-m+1) \rangle$$

para $m \geq 1$ y $\varphi_0 = 1$

generados también por la función generadora $F(z) = \langle z^n \rangle$ y por la serie:

$$F(1-x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-x)^m}{m!} \varphi_m$$

y de manera análoga se definen los cumulantes factoriales Θ_m por:

$$\log F(1-x) = \sum_m \frac{(-x)^m}{m!} \Theta_m$$

Los cumulantes factoriales están definidos pues, por las derivadas del logaritmo de la función generadora $F(z)$ en $z = 1$ y están relacionados con los momentos factoriales de manera similar a como se relacionan los momentos con los cumulantes; los momentos factoriales a su vez, están definidos por las derivadas de la función generadora en $z = 1$. La principal ventaja de los cumulantes factoriales es su aditividad para sistemas independientes.

Hasta ahora sólo se ha mencionado como caracterizar una sola variable aleatoria, sin embargo, también se pueden caracterizar dos o más variables aleatorias conjuntamente extendiendo las formas de caracterización ya mencionadas a una dimensión igual al número de variables involucradas.

Por ejemplo, nótese que para la función generadora $F(z)$, su extensión a m variables, m dimensional por tanto, toma la forma:

$$F(z_1, z_2, \dots, z_m) = \sum_{\{n_p\}=0}^{n_p} \prod_p z_p^{n_p} P(\{n_p\})$$

Esta función generadora es importante porque con ella se encuentra la relación:

$$\sigma_p = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \log F}{\partial z_p} \right)_{z_p=1} = \frac{\langle n_p \rangle}{\Omega}$$

siendo:

Ω el volumen del sistema considerado.

Esta relación nos da la concentración de la especie p .

Cuando se trabaja con varias variables aleatorias se observa en algunos casos que el conocer algunas de ellas nos permite obtener información sobre las restantes. Esta característica se conoce como correlación y puede expresarse en forma numérica por medio de las correlaciones múltiples.

Cuando se trabaja con dos variables aleatorias distintas, las correlaciones se agrupan en una matriz, cuyos elementos son de la forma:

$$\langle\langle X_i, X_j \rangle\rangle = \langle X_i, X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle$$

donde los elementos diagonales son las variancias y los no diagonales son las covariancias; se dice que las dos variables no están correlacionadas si sus covariancias son cero.

Las covariancias se pueden obtener de la función generadora, por ejemplo, para la función generadora $F(z_1, \dots, z_m)$ las covariancias se obtienen de las segundas derivadas de su logaritmo:

$$G_{pq} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 \log F}{\partial z_p \partial z_q} \right)_{z_p = z_q = 1} = \frac{1}{\Omega} \left[\langle \delta n_p \delta n_q \rangle - \langle n_p \rangle \delta_{pq} \right]$$

Como ejemplos de variables aleatorias, con sus funciones de distribución, se tiene:

Sea la variable aleatoria n , definida en el rango $n = 0, 1, 2, \dots$ y con función de distribución:

$$p_n = \frac{a^n}{n!} e^{-a}$$

conocida como distribución de Poisson. Para esta distribución, su función característica está dada por:

$$G(k) = e^{a(e^{ik} - 1)}$$

Ahora, el desarrollo en serie de Taylor del logaritmo natural de la función característica nos conduce a encontrar los cumulantes:

$$\log G(k) = a(e^{ik} - 1) = aik - \frac{k^2}{2!} a - i \frac{k^3}{3!} a + \frac{k^4}{4!} a + \dots$$

de donde: $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_3 = \dots = a$

y: $\kappa_1 = m_1 = a$, $\kappa_2 = \sigma^2 = m_2 - m_1^2$, siendo σ^2 la variancia; lo que conduce

a: $m_2 = a^2 + a$

Para encontrar los cumulantes factoriales se utiliza la función generadora:

$$F(1-x) = \langle (1-x)^n \rangle = \sum_n (1-x)^n p_n = e^{-ax}$$

y de manera análoga, el desarrollo en serie de Taylor de su logaritmo natural nos conduce a los cumulantes factoriales:

$$\log F(1-x) = -ax \quad y \quad \theta_1 = a, \quad \theta_2 = \theta_3 = \dots = 0$$

Obsérvese que, de manera general, los cumulantes factoriales, a excepción del primero, son nulos sí y solamente sí la función generadora es de la forma:

$$F(s_1, s_2, \dots) = \prod_p e^{\langle x_p \rangle (s_p - 1)}$$

lo que corresponde a una distribución multipoissoniana. Como se verá en el siguiente capítulo, tal distribución se realiza en el equilibrio termodinámico para un ensamble gran canónico, pero en general no para un ensamble canónico. Por otra parte G_{pq} toma un valor finito para las distribuciones no poissonianas, en donde las fluctuaciones son del orden de Ω^h , lo que es el caso común en sistemas alejados de puntos críticos. Los cumulantes factoriales constituyen pues un medio particularmente cómodo para el estudio de desviaciones al equilibrio poissoniano.

Sea ahora la variable aleatoria X definida en $-\infty < x < \infty$, con función de distribución:

$$P(x) = (2\pi)^{-1/2} e^{-1/2x^2}$$

la cual es conocida como distribución de Gauss o normal. Su función característica es:

$$G(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} P(x) dx = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{-1/2x^2} \cos kx dx = e^{-1/2k^2}$$

y los cumulantes estarán dados por:

$$\log G(k) = -1/2k^2 \quad y \quad \kappa_1 = 0, \quad \kappa_2 = 1, \quad \kappa_3 = \dots = 0$$

Para los momentos se tiene:

$$\begin{aligned} \langle x^{2n+1} \rangle &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-1/2x^2} dx = 0 \\ \langle x^{2n} \rangle &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-1/2x^2} dx = (2n-1)(2n-3)\dots 3 \cdot 1 = \\ &= (2n-1)!! \end{aligned}$$

Esta distribución es de gran utilidad en las aplicaciones físicas debido al siguiente teorema:

La distribución de la suma de n variables aleatorias independientes con distribuciones distintas, o con distribución común pero con segundo momento

finito, se aproxima a una distribución normal cuando $n \longrightarrow \infty$.

Este teorema se conoce como teorema del límite central.

Cuando a una realización de una variable aleatoria, de acuerdo a una regla, se le asigna una dependencia del tiempo y con algunas de las así posibles realizaciones formamos un ensamble, dicho ensamble se denominará proceso estocástico¹¹. Los procesos estocásticos se clasifican de acuerdo a las características del tiempo t y la variable aleatoria $X(t)$ o de sus realizaciones. Así se tiene, si X y t pueden tomar valores continuos, se tiene un proceso estocástico continuo. Si X toma valores discretos y t continuos, se tiene un proceso estocástico discreto. Si X toma valores continuos y t discretos se tiene una secuencia estocástica continua y cuando ambas variables son discretas, se tiene una secuencia aleatoria discreta. En la teoría cinética estocástica se utilizan procesos estocásticos discretos y aunque los conceptos de procesos estocásticos se han descrito para el caso continuo, su transformación al caso discreto es inmediata.

Por sus realizaciones se clasifican en procesos no determinísticos, si los valores futuros de las realizaciones no pueden ser predichos en forma exacta de valores pasados y procesos determinísticos, si sucede lo contrario.

Un proceso estocástico, a un tiempo determinado, es un ensamble de variables aleatorias y cada una de ellas se caracteriza como se mencionó anteriormente. Así, si al tiempo $t = t_1$, el proceso toma el valor $x_1 = X(t_1)$, la función de distribución toma la forma:

$$P_x(x_1, t_1)$$

esto es, es una función tanto de x_1 como de t_1 .

Un tipo especial de proceso estocástico es el denominado proceso de Markov. Este se caracteriza porque su última realización está influenciada por la penúltima realización, pero no por las restantes¹².

Todo proceso de Markov está caracterizado por la ecuación de Chapman - Kolmogorov:

$$P_{1,1,3}(x_1, x_3) = \int_{-\infty}^{\infty} P_{1,1,2}(x_1, x_2) P_{2,1,3}(x_2, x_3) dx_2$$

donde:

$$P_{i_1, i_2}(x_1, x_2) = P(X(t_1), X(t_2))$$

que se denomina probabilidad de transición.

Esta ecuación nos indica que un proceso que comienza en t_1 en el valor x_1 , llega a x_2 en el tiempo t_2 , por intermedio de todos los posibles valores x_2 al tiempo t_2 . Obsérvese que está es la única forma de construir un proceso que parta de x_1 a t_1 , y llegue a x_2 en t_2 , pues la propiedad de Markov hace que el proceso, una vez que sale de algún valor intermedio, se haya olvidado de donde partió.

Como ejemplos de procesos de Markov se tienen a las cadenas de Markov.

Una cadena de Markov es un proceso estocástico markoviano constituido por variables aleatorias Z con espacio muestral discreto^{9, 10} y supongamos que el tiempo también toma sólo valores discretos. Las probabilidades de transición se agrupan en una matriz de la forma:

$$P^{(n)} = (P_{ij}^{(n)})$$

donde:

$$P_{ij}^{(n)} = \text{prob}(Z_{m+n} = j; Z_m = i) = \text{probabilidad que al tiempo } t = m + n \text{ la variable aleatoria } Z \text{ tome el valor } j \text{ si al tiempo } t = m \text{ había tomado el valor } i$$

la cual se denomina matriz de transición de n pasos; la cual cumple con:

$$P_{ij}^{(n)} \geq 0$$

y

$$\sum_i P_{ij}^{(n)} = 1$$

Las matrices que cumplen lo anterior se denominan matrices estocásticas.

Nótese que la matriz que nos ocupa es independiente del tiempo. Por la propiedad de Markov y la independencia del tiempo se tiene:

$$P_{ij}^{(2)} = \text{prob}(Z_2 = j; Z_0 = i) = \sum_k \text{prob}(Z_1 = k; Z_0 = i) \text{prob}_k(Z_2 = j; Z_1 = k)$$

$$= \sum_k P_{ik} P_{kj}$$

donde:

$$\text{prob}_k(Z_2 = j; Z_1 = k) = \text{prob}(\{Z_2 = j; Z_1 = k\}; Z_0 = i)$$

y

$$P_{r,s} = P_{r,s}^{(1)}$$

Generalizando para $m + n$ pasos obtenemos:

$$P_{ij}^{(m+n)} = \sum_k P_{ik}^{(m)} P_{kj}^{(n)}$$

Expresando esta última igualdad en forma matricial se tiene:

$$P^{(m+n)} = P^{(m)} P^{(n)}$$

que es la forma discreta de la ecuación de Chapman - Kolmogorov. De esta forma:

$$P^{(0)} = J = (\delta_{ij})$$

Para una cadena de Markov con parámetro de tiempo continuo se tiene, como ejemplo, que las probabilidades de transición están dadas por:

$$P_{ij}(t) = \text{prob}(Z_{\tau+t} = j; Z_\tau = i) \quad \text{para } t, \tau \in [0, \infty)$$

Obsérvese que en este caso particular las probabilidades de transición también son independientes del tiempo. La matriz de transición es:

$$P(t) = (P_{ij}(t)) \quad \text{para } t \in [0, \infty)$$

donde:

$$P_{ij}(t) \geq 0 \quad \text{y} \quad \sum_i P_{ij}(t) = 1$$

y debe cumplir con la condición de continuidad:

$$P(t) \longrightarrow J \quad \text{conforme } t \longrightarrow 0$$

y con la ecuación de Chapman - Kolmogorov:

$$P(u+v) = P(u) \times P(v) \quad \text{con } u, v \in [0, \infty)$$

Si el espacio muestral para la cadena es finito, la ecuación de Chapman - Kolmogorov tiene una solución única:

$$P(u) = e^{uQ} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(uQ)^n}{n!}$$

donde Q es una matriz constante. Entonces, dada Q puede hallarse $P(t)$ y, dada $P(t)$ puede hallarse Q . De esta forma, Q puede representar también a la cadena.

Una forma de relacionar ambas matrices es por medio de las ecuaciones de Kolmogorov:

$$\frac{d \mathcal{F}(t)}{dt} = Q \mathcal{F}(t)$$

o ecuaciones hacia atrás, válidas de manera general, y:

$$\frac{d \mathcal{F}(t)}{dt} = \mathcal{F}(t) Q$$

o ecuaciones hacia adelante, no siempre válidas.

Como un ejemplo concreto de una cadena de Markov con parámetro de tiempo continuo se tiene:

Sea $Z_t = i$, el tamaño de una población al tiempo t , donde $t \in [0, \infty)$ e $i = 0, 1, 2, \dots$. Sea el intervalo de tiempo $(t, t + \Delta)$ de corta duración. En él, Z_t se puede incrementar en uno con probabilidad $\pi_i \Delta + o(\Delta)$, decrecer en uno con probabilidad $\mu_i \Delta + o(\Delta)$, no cambiar su población con probabilidad $1 - (\pi_i + \mu_i) \Delta + o(\Delta)$, con cualquier otro cambio sucediendo con probabilidad $o(\Delta)$. El término $o(\Delta)$ es tal que:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{o(\Delta)}{\Delta} = 0$$

Así, la matriz de transición toma la forma:

$$\mathcal{F}(\Delta) = (p_{ij}(\Delta)) \quad \text{donde} \quad p_{ij}(\Delta) = \begin{cases} \pi_i \Delta + o(\Delta) & j = i + 1 \\ 1 - (\pi_i + \mu_i) \Delta + o(\Delta) & j = i \\ \mu_i \Delta + o(\Delta) & j = i - 1 \\ o(\Delta) & \text{otros casos} \end{cases}$$

y la matriz Q toma la forma:

$$Q = \begin{matrix} & \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} & \begin{bmatrix} -\pi_0 & \pi_0 & 0 & 0 & \dots \\ \mu_1 & -(\mu_1 + \pi_1) & \pi_1 & 0 & \dots \\ 0 & \mu_2 & -(\mu_2 + \pi_2) & \pi_2 & \dots \\ 0 & 0 & \mu_3 & -(\mu_3 + \pi_3) & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Con esto, las ecuaciones hacia adelante de Kolmogorov toman la forma:

$$P'_{i_0} = -\pi_0 P_{i_0} + \mu_1 P_{i_1}$$

y

$$P'_{i_j} = \pi_{j-1} P_{i_{(j-1)}} - (\mu_j + \pi_j) P_{i_j} + \mu_{j+1} P_{i_{(j+1)}}$$

para $j = 1, 2, \dots$

donde:

$$P_{i_j} = P_{i_j}(t) \quad \text{y} \quad P'_{i_j} = \frac{d}{dt} P_{i_j}(t)$$

Los procesos de este tipo se denominan de nacimiento y muerte independientes del tiempo (con inmigración)⁸, pues en la matriz de transición, el primer término en la probabilidad de transición indica el nacimiento o arribo de un inmigrante, el segundo que no hay cambios en la población, el tercero indica la muerte o salida de un inmigrante y el último término indica que nacimientos o muertes de dos o más pobladores al mismo tiempo suceden con probabilidad muy pequeña. Estos procesos son de gran utilidad para el desarrollo de la teoría cinética estocástica.

Para procesos de Markov estacionarios, esto es, que sus probabilidades de transición sólo dependen de diferencias de tiempo, la ecuación de Chapman - Kolmogorov se puede transformar a una ecuación diferencial de menor complejidad:

$$\frac{\partial P_T(x_1, x_3)}{\partial \tau} = \int W(x_3; x_2) P_T(x_2, x_1) - W(x_2; x_3) P_T(x_3, x_1) dx_2$$

donde:

$$\tau = |t_1 - t_2| \quad \text{y} \quad W(x_j; x_i) \text{ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo de } x_i \text{ a } x_j$$

Esta ecuación se conoce como ecuación maestra. La ecuación maestra es una ecuación de ganancia - pérdida para la distribución de probabilidad en un estado dado⁹, donde el primer término indica las ganancias debidas a transiciones que provienen de un estado inicial y el segundo, las pérdidas debido a transiciones a otros estados.

Las cantidades $W(y; y')\Delta t$ son las probabilidades para una transición durante el intervalo de tiempo Δt , siendo específicas para cada sistema. Así, la ecuación maestra puede determinar la evolución del sistema durante periodos largos conociendo la evolución del mismo en periodos cortos.

Obsérvese que las ecuaciones de Kolmogorov de las cadenas de Markov son ecuaciones

maestras.

Un proceso de Markov también puede ser caracterizado por medio de la llamada ecuación estocástica o cinética⁷:

$$\frac{dP_1(x)}{dt} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^s \left[K_s(x) P_1(x) \right]$$

donde:

$$K_s(x) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{m_s(x)}{\tau} \quad \text{siendo} \quad m_s(x) = \langle (x(t+\tau) - x(t))^s \rangle$$

y se le conoce como coeficiente de intensidad.

La ecuación cinética se obtiene de la ecuación de Chapman - Kolmogorov al analizar el comportamiento de esta última en intervalos de tiempo cortos.

En el caso de un proceso de Markov con coeficientes de intensidad:

$$K_3 = K_4 = \dots = 0$$

la ecuación estocástica se reduce a:

$$\frac{dP_1(x)}{dt} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[K_1(x) P_1(x) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[K_2(x) P_1(x) \right]$$

que es conocida como ecuación de Fokker - Planck.

$K_1(x)$ se denomina término de arrastre o de transporte, $K_2(x)$ se denomina término de difusión o de fluctuación.

Si la ecuación de Fokker - Planck se escribe como:

$$\frac{\partial P_1(x)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x}$$

donde:

$$J(x, t) = K_1(x) P_1(x) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} K_2(x) P_1(x)$$

Entonces, la ecuación de Fokker - Planck es una ecuación de conservación para la cantidad $J(x, t)$, denominada flujo de probabilidad.

Cabe hacer notar que la ecuación de Fokker - Planck se puede visualizar como un caso particular de la ecuación maestra si las probabilidades de transición por unidad de tiempo toman la forma de operadores diferenciales⁸. Por esto, algunos autores utilizan la ecuación de Fokker - Planck como una aproximación a la ecuación maestra.

CAPITULO III

TEORIA CINETICA ESTOCASTICA

Aunque la cinética determinista es de gran valor e importancia, se encuentra que sus bases físicas no son del todo correctas¹⁹. La teoría supone que la evolución temporal de las poblaciones moleculares es continua y determinista. Sin embargo, la evolución temporal no es un proceso continuo porque los niveles microscópicos de la población sólo pueden cambiar en cantidades discretas; ni es un proceso determinista, porque es imposible predecir los niveles microscópicos exactos de la población puesto que no es posible conocer las posiciones y velocidades exactas de todas las moléculas.

Para muchos casos la cinética determinista puede describir, con una precisión alta, la evolución temporal de las poblaciones; sin embargo, su inhabilidad para describir las fluctuaciones en los niveles microscópicos de la población es una seria desventaja, sobre todo al tratar de describir sistemas biológicos microscópicos y sistemas no lineales. Aún más, los resultados obtenidos por la cinética determinista no describen el comportamiento promedio de los niveles, a excepción de los sistemas lineales simples.

Al estudiar la cinética química en el nivel mesoscópico (teoría cinética estocástica), se logra una mejor comprensión del fenómeno de reacción química.

En este capítulo se describe el método de la ecuación maestra para reacciones con una sola especie bajo estudio. Matemáticamente, las reacciones se tratarán como procesos de nacimiento y muerte.

Entonces, se describen las reacciones elementales unimoleculares por un conjunto de estados X , finito o infinito, donde cada miembro corresponde a un número específico de moléculas de una especie dada y por un conjunto de probabilidades de transición de los estados X a los estados $X \pm j$ ¹³.

De esta forma, para la reacción:



$X(t)$ es el número de moléculas de la especie A al tiempo t y las probabilidades de transición están dadas por:

- 1.- La probabilidad de transición del estado X al $X - 1$ en el intervalo de tiempo $[t, t + \Delta t]$ está dado por $kx t + o(\Delta t)$, donde k es una constante y $o(\Delta t)$ es tal que:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{o(\Delta t)}{\Delta t} = 0$$

- 2.- La probabilidad de transición del estado X al $X - j$ siendo $j > 1$ es $o(\Delta t)$ en el mismo intervalo de tiempo, esto es, se considera al intervalo lo suficientemente pequeño que sólo una molécula puede sufrir la transformación.
- 3.- La reacción inversa tiene probabilidad cero.

La ecuación maestra para este proceso toma entonces la forma:

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = k(x+1)P_{x+1}(t) - kxP_x(t)$$

donde:

$$P_x(t) = \text{prob}(X(t) = x)$$

El primer término en el lado derecho indica las posibles transiciones que terminan en el estado X , mientras que el segundo indica las transiciones que salen del estado X .

Por medio de la función generadora:

$$F(s, t) = \sum_{x=0}^{\infty} s^x P_x(t) \quad |s| < 1$$

la ecuación maestra se transforma en la ecuación en derivadas parciales:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = k(1-s) \frac{\partial F}{\partial s}$$

cuya solución es:

$$F(s, t) = [1 + (s-1)e^{-kt}]^{x_0}$$

sujeta a la condición inicial:

$$F(s, 0) = s^{x_0}$$

El valor medio está dado entonces por:

$$m_1(X(t)) = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{s=1} = x_0 e^{-kt}$$

y la variancia por:

$$\sigma^2(X(t)) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial s^2} \right)_{s=1} + \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{s=1} - \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{s=1}^2 = x_0 e^{-kt} (1 - e^{-kt})$$

donde:

x_0 es el número inicial de moléculas de A.

Se observa que el valor medio coincide con el resultado obtenido por la cinética macroscópica si la constante de la probabilidad de transición se hace coincidir con la constante de velocidad macroscópica¹³. Por lo tanto, el representar la reacción como un proceso de nacimiento y muerte no sólo nos reproduce el resultado obtenido por la cinética macroscópica, también nos proporciona información adicional, las fluctuaciones inherentes al sistema (variancia).

Bajo este esquema también se trata el caso reversible¹³:



De igual forma $X(t)$ denota el número de moléculas de A al tiempo t y la ecuación maestra tiene ahora la forma:

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = k_2(x_0 - x + 1)P_{x-1}(t) + k_1(x + 1)P_{x+1}(t) - [k_1x + k_2(x_0 - x)]P_x(t)$$

donde k_1 y k_2 son constantes y x_0 es el número total de moléculas.

Obsérvese que el primer término a la derecha corresponde a la reacción en el sentido de B a A y el segundo a la reacción inversa, ambos indicando transiciones hacia el estado X , mientras que el tercero indica las transiciones que salen de dicho estado para ambos sentidos de reacción.

De igual forma, por medio de la función generadora:

$$F(s, t) = \sum_x s^x P_x(t) \quad |s| < 1$$

la ecuación maestra se transforma en la ecuación:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = [k_1 + (k_2 - k_1)s - k_1s^2] \frac{\partial F}{\partial s} + x_0k_2(s - 1)F$$

cuya solución está dada por:

$$F(s, t) = \left[\frac{\lambda s^{-kt}(s-1) + \lambda - s}{\lambda} \right]$$

siendo:

$$\lambda = k_1/k_2 \quad \text{y} \quad k = k_1 + k_2$$

para la condición inicial:

$$F(s, 0) = s^{X_0}$$

El valor medio toma la forma:

$$m_1(X(t)) = \left(\frac{X_0}{k} \right) (k_1 e^{-kt} + k_2)$$

mientras que la variancia está dada por:

$$\sigma^2(X(t)) = \left[\frac{X_0 \omega}{(1 + \lambda)} \right] (1 - [\omega / (1 + \lambda)])$$

siendo:

$$\omega = \lambda e^{-kt} + 1$$

Al igual que en el caso anterior, el valor medio coincide con el valor obtenido de la cinética macroscópica si las constantes k_1 y k_2 son las constantes de velocidad macroscópicas de sentido izquierda-derecha y viceversa respectivamente.

I.G. Darvey y P.J. Staff¹⁴ han generalizado el esquema anterior a un sistema donde se tienen n especies, donde cada especie se convierte a, y es producida por las restantes especies, por medio de reacciones unimoleculares:



El sistema lo tratan de la siguiente manera:

Se generaliza la condición inicial de tal forma que sólo se tengan exactamente N moléculas de una sola especie:

$$\begin{aligned} X_i(0) &= N & i &= m & m &= 1, 2, \dots, n \\ &= 0 & i &\neq m \end{aligned}$$

donde:

$X(t)$ es el número de moléculas de la especie i al tiempo t .

Para este proceso, la ecuación maestra toma la forma:

$$\frac{dP(X_i, t)}{dt} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n k_{ij} (x_i + 1) P(x_1, \dots, x_i + 1, \dots, x_i - 1, \dots, x_n, t) +$$

$i \neq j$

donde:

$$- \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n k_{ij} x_i P(X, t)$$

$$P(X, t) = P(X_1(t), X_2(t), \dots, X_n(t))$$

Por medio de la función generadora:

donde:

$$G(S, t) = G(s_1, s_2, \dots, s_n, t) = \sum_{x_1} \dots \sum_{x_n} P(X, t) \prod_{i=1}^n s_i$$

$$x_i = 0, 1, \dots, N \quad \sum_{x=1}^N x_i = N \quad \text{y} \quad |s_i| < 1$$

los autores transforman la ecuación maestra a la ecuación en derivadas parciales:

$$\frac{\partial G(S, t)}{\partial t} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n k_{ij} (s_i - s_j) \frac{\partial G(S, t)}{\partial s_i}$$

la cual resuelven con la condición inicial:

$$G(S, 0) = s_m^N$$

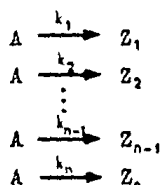
Los autores muestran que el valor medio de cualquier componente en particular es consistente con el valor predicho por el modelo determinista, si las constantes de las probabilidades de transición se interpretan como las constantes de velocidad del modelo determinista. McQuarrie¹³ hace notar que tal hecho se hace claro al tomar la ecuación maestra obtenida por Darvey y Staff y multiplicarla por x_m y después sumar sobre todas las x , obteniéndose así la ecuación:

$$\frac{dm_i(X_i(t))}{dt} = \sum_j k_{ji} m_j(X_j(t)) - \sum_j k_{ij} m_i(X_i(t))$$

$i = 1, 2, \dots, n \quad i \neq j$

que equivale a la ecuación determinista.

Otro sistema que se ha tratado de esta manera es el de dos reacciones paralelas unimoleculares irreversibles. A continuación se presenta la generalización a n reacciones de dicho sistema, desarrollado como ejercicio. Se tiene entonces el sistema:



Sea:

$X(t)$ el número de moléculas de A al tiempo t

$Y_i(t)$ el número de moléculas de Z_i al tiempo t

La probabilidad de encontrar x moléculas de A, y_i moléculas de Z_1, \dots, Z_{n-1} moléculas de Z_n , al tiempo $t + \Delta t$ está dada por:

$$P_{x, y_1, \dots, y_{n-1}}(t + \Delta t) = k_1(x+1)\Delta t P_{x+1, y_1-1, y_2, \dots, y_{n-1}}(t) + k_2(x+1)\Delta t \times \\ \times P_{x+1, y_1, y_2-1, \dots, y_{n-1}}(t) + \dots + k_n(x+1)\Delta t P_{x+1, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}}(t) + \\ + (1 - k_1x - k_2x - \dots - k_nx)\Delta t P_{x, y_1, \dots, y_{n-1}}(t) + o(\Delta t)$$

donde:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{o(\Delta t)}{\Delta t} = 0$$

La ecuación maestra toma la forma:

$$\frac{dP_{x, y_1, \dots, y_{n-1}}(t)}{dt} = k_1(x+1)P_{x+1, y_1-1, y_2, \dots, y_{n-1}}(t) + \dots + k_n(x+1) \times \\ \times P_{x+1, y_1, \dots, y_{n-1}}(t) - \left[\sum_{i=1}^n k_i \right] P_{x, y_1, \dots, y_{n-1}}(t)$$

Se introduce la función generadora:

$$F(r, s_1, s_2, \dots, s_{n-1}, t) = \sum_x \sum_{y_1} \dots \sum_{y_{n-1}} r^x s_1^{y_1} \dots s_{n-1}^{y_{n-1}} P_{x, y_1, \dots, y_{n-1}}(t)$$

la cual por medio de las igualdades:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \sum_x \dots \sum_{y_{n-1}} r^x s_1^{y_1} \dots s_{n-1}^{y_{n-1}} \frac{dP_{x, y_1, \dots, y_{n-1}}(t)}{dt} \quad y \\ \frac{\partial F}{\partial t} = \sum_x \dots \sum_{y_{n-1}} x r^{x-1} s_1^{y_1} \dots s_{n-1}^{y_{n-1}} P_{x, y_1, \dots, y_{n-1}}(t)$$

transforma la ecuación maestra en:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \left[s_1 k_1 + s_2 k_2 + \dots + s_{n-1} k_{n-1} \right] + k_n - \left[\sum_i k_i \right] r \quad \left. \frac{\partial F}{\partial r} \right]$$

ouya solución es:

$$F(r, s_1, \dots, s_{n-1}, t) = \left(\left[\sum_i k_i s_i \right] + k_n - \left[\sum_i k_i s_i \right] + k_n - \left[\sum_i k_i \right] r \right) \times \\ \times \exp \left[- \left[\sum_i k_i \right] t \right] \left[\sum_i k_i \right]^{x_0} \times s_1^{y_1^0} \dots s_{n-1}^{y_{n-1}^0}$$

sujeta a la condición inicial:

$$F(x, s_1, \dots, s_{n-1}, 0) = x^0 s_1^0 \dots s_{n-1}^0$$

Los promedios y variancias están dados por:

$$m_1(X(t)) = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1} = x^0 \exp[-[\sum_i k_i]t]$$

$$m_1(Y_i(t)) = \left(\frac{\partial F}{\partial s_i} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1} = y_i^0 + x^0 \left[k_i - k_i \exp[-[\sum_i k_i]t] \times \left[\sum_i k_i \right]^{-1} \right]$$

$$\sigma^2(X(t)) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1} + \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1} - \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1}^2 =$$

$$= x^0 \exp[-[\sum_i k_i]t] \left[1 - \exp[-[\sum_i k_i]t] \right]$$

$$\sigma^2(Y_i(t)) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial s_i^2} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1} + \left(\frac{\partial F}{\partial s_i} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1} - \left(\frac{\partial F}{\partial s_i} \right)_{r_1, s_1, \dots, s_{n-1}=1}^2 =$$

$$= \left(\frac{k_i x^0}{\sum_i k_i} \right) (1 - \exp[-[\sum_i k_i]t]) \left[1 - \frac{k_i}{\sum_i k_i} (1 - \exp[-[\sum_i k_i]t]) \right]$$

Nuestro resultado está en concordancia con el resultado obtenido por McQuarrie¹³ para el sistema de dos reacciones paralelas.

Para los procesos bimoleculares se consideran probabilidades de transición cuadráticamente dependientes de x , siendo una vez más $X(t)$ el número de moléculas de la especie a estudiar al tiempo t ¹³.

De esta forma para la reacción:



se tienen las siguientes suposiciones:

- 1.- La probabilidad de transición del estado $x + 2$ al estado x en el intervalo de tiempo $[t, t + \Delta t]$ es:

$$\frac{1}{2} k(x + 2)(x + 1)\Delta t + o(\Delta t)$$

siendo k una constante y $o(\Delta t)/\Delta t \longrightarrow 0$ cuando $\Delta t \longrightarrow 0$

- 2.- La probabilidad de transición de estados $x + j$, $j > 2$, al estado x es

$o(\Delta t)$ en el mismo intervalo de tiempo y la reacción inversa sucede con probabilidad cero.

De esta manera la ecuación maestra toma la forma:

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = \frac{1}{2}k(x+2)(x+1)P_{x+2}(t) - \frac{1}{2}kx(x-1)P_x(t)$$

donde:

$P_x(t) = \text{prob}(X(t) = 0, 2, 4, \dots, x_0)$ siendo x_0 el número inicial de moléculas de A.

El factor $1/2$ aparece porque se están considerando dos moléculas de A.

La ecuación en derivadas parciales para la función generadora toma la forma:

$$\frac{\partial F(s, t)}{\partial t} = \frac{k}{2}(1-s^2) \frac{\partial^2 F(s, t)}{\partial s^2}$$

cuya solución se obtiene por el método de separación de variables:

$$F(s, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n C_n^{-k}(s) T_n(t)$$

siendo:

$C_n^{-k}(s)$ los polinomios de Gegenbauer.

Al analizar el coeficiente de variación $CV(t)$, dado por:

$$CV(t) = \left[\frac{\sigma^2 X(t)}{m_1^2 X(t)} \right]^{1/2}$$

y que es una medida de las fluctuaciones relativas del sistema, se obtiene que el coeficiente decrece cuando x_0 aumenta. Este resultado era de esperarse, pues para sistemas grandes, las fluctuaciones son pequeñas.

Otro resultado interesante se obtiene al comparar la fracción de moléculas que han reaccionado como es obtenida por el método estocástico y por el determinista.

Los valores obtenidos por ambos métodos se aproximan mucho al aumentar x_0 , pero para valores pequeños de x_0 , se aproximan sólo al inicio de la reacción.

Esto quiere decir que el modelo determinista, obtenido a partir de la ley de acción de masas, es sólo aproximado¹³.

Para el sistema reaccionante:



$X(t)$ es el número de moléculas de A al tiempo t y $Y(t) = Z_0 + X(t)$ es el número de moléculas de B, siendo $Z_0 = Y(0) - X(0)$ para $Y(0) > X(0)$.

La ecuación maestra para este sistema es:

$$\frac{dP_x(t)}{dt} = k(x+1)(Z_0+x+1)P_{x+1}(t) - kx(Z_0+x)P_x(t)$$

y la ecuación para la función generadora es:

$$\frac{\partial F(s, t)}{\partial t} = ks(1-s) \frac{\partial^2 F(s, t)}{\partial s^2} + k(Z_0+1)(1-s) \frac{\partial F(s, t)}{\partial s}$$

cuya solución está dada por:

$$F(s, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n S_n(s) T_n(t)$$

donde:

$S_n(s)$ son los polinomios de Jacobi.

Para este sistema se obtuvo que el coeficiente de variación y el valor promedio se comportan de manera similar al anterior¹³. Además se obtuvo que al hacer Z_0 muy grande el sistema se comporta como unimolecular, esto es, se obtuvo un pseudo proceso de primer orden, tal como era de esperarse.

Para sistemas más complicados, procesos bimoleculares reversibles y procesos termoleculares, las ecuaciones maestras que se obtienen son muy complejas y se requieren métodos aproximados para su solución¹³.

Prigogine y Nicolis¹⁵ han generalizado todo el tratamiento anterior de manera sistemática para reacciones de cualquier orden, de la manera siguiente:

Las variables aleatorias $\{X_i, i = 1, \dots, n\}$ corresponden al número de partículas de las n especies que intervienen en la secuencia de reacciones a estudiar. Así, un paso particular de la secuencia produce un incremento en algunas componentes del conjunto de variables aleatorias que caracteriza a dicha secuencia y decrementa algunas de las restantes componentes.

Las probabilidades de transición del proceso $W(k; l)$ dependen de un conjunto de números enteros $r_{i\rho}$, que describen el cambio de x_i debido a la reacción ρ .

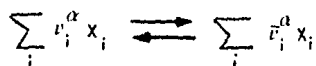
Con esto, la ecuación maestra toma la forma:

$$\frac{dP(\{x_i\}, t)}{dt} = \sum_{\rho} W(\{x_i\}; \{x_i - r_{i\rho}\}) P(\{x_i - r_{i\rho}\}, t) +$$

$$- \sum_{\rho} W([x_i + r_{i\rho}]; [x_i]) P([x_i], t)$$

Las probabilidades de transición están, por tanto, relacionadas con la frecuencia de colisiones reactivas entre las especies.

El entero $r_{i\rho}$ está relacionado con el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción ρ :



Así, si los coeficientes estequiométricos del lado izquierdo de todos los reactivos son 0, -1 ó +1, las probabilidades de transición toman la forma:

$$W([x_i]; [x_i - r_{i\rho}]) = k_{\rho} \prod_i (x_i - r_{i\rho}) \quad r_{i\rho} = -1, 0, +1$$

siendo k_{ρ} una constante; el producto se toma para todas las especies que participan en el mecanismo de colisión que se considera.

Cuando los coeficientes estequiométricos no coinciden con -1, 0, +1, entonces se tiene que expresar el número de formas en que dicho número de moléculas puede ser seleccionado de las $x_i - r_{i\rho}$ presentes, conduciendo por tanto a que la probabilidad de transición tome la forma:

$$W(x_i, [x_j]; x_i - r_{i\rho}, [x_j]) = k_{\rho} \frac{(x_i - r_{i\rho}) \cdots (x_i - r_{i\rho} - \bar{\nu}_{i\rho} + 1)}{\bar{\nu}_{i\rho}!}$$

siendo:

$\bar{\nu}_{i\rho}$ el coeficiente estequiométrico en cuestión.

Esto ya nos da una manera sistemática de calcular las probabilidades de transición para cualquier tipo de reacción y se ha mostrado¹⁵ que ellas son únicas y conducen a una distribución poissoniana en el equilibrio, en concordancia con la mecánica estadística.

El método de solución para la ecuación maestra que con mayor frecuencia se utiliza, como hemos visto en los anteriores ejemplos, es el llamado de la función generadora. Este método consiste en transformar la ecuación maestra a una ecuación en derivadas parciales para la función generadora; esta última ecuación toma la forma:

$$\frac{\partial F([s_i], t)}{\partial t} = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \left(\prod_i s_i^{\bar{\nu}_i^{\alpha}} - \prod_i s_i^{\nu_i^{\alpha}} \right) \frac{\partial^{v_1 + \cdots + \bar{v}_{m\rho}}}{\partial s_1^{v_1} \cdots \partial s_m^{v_m}} + \sum_{\alpha} \bar{k}_{\alpha} \left(\prod_i s_i^{\nu_i^{\alpha}} - \prod_i s_i^{\bar{\nu}_i^{\alpha}} \right) \frac{\partial^{\bar{v}_1 + \cdots + \bar{v}_{m\rho}}}{\partial s_1^{\bar{v}_1} \cdots \partial s_m^{\bar{v}_m}}$$

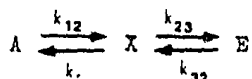
para la función generadora definida como:

$$P(\{s_i\}, t) = \sum_{\{x_i\}=0}^{\infty} \prod_i s_i^{x_i} P(\{x_i\}, t)$$

De la solución de dicha ecuación se puede calcular la distribución de probabilidad o directamente los momentos.

Prigogine y Nicolis¹⁵ analizan con este formalismo el comportamiento de sistemas reaccionantes abiertos unimoleculares y bimoleculares.

Así, sea el sistema reaccionante:



y supóngase que el sistema X está en contacto con dos depósitos de materia que contienen A y E , los cuales tienen el propósito de hacer que se mantenga constante la concentración de dichas especies.

La ecuación maestra del sistema toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dP(A, X, E, t)}{dt} = & k_{12}(A+1)P(A+1, X-1, E, t) - k_{12}AP(A, X, E, t) + \\ & + k_{21}(X+1)P(A-1, X+1, E, t) - k_{21}XP(A, X, E, t) + k_{23}(X+1)P(A, X+1, \\ & E-1, t) - k_{23}XP(A, X, E, t) + k_{32}(E+1)P(A, X-1, E+1, t) - k_{32}EP(A, X, \\ & E, t) \end{aligned}$$

y usando la función generadora:

$$P(s_A, s_X, s_E, t) = \sum_{A, X, E=0}^{\infty} s_A^A s_X^X s_E^E P(A, X, E, t)$$

se transforma en la ecuación:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = k_{12}(s_X - s_A) \frac{\partial P}{\partial s_A} + k_{21}(s_A - s_X) \frac{\partial P}{\partial s_X} + k_{23}(s_E - s_X) \frac{\partial P}{\partial s_X} + k_{32}(s_X - s_E) \frac{\partial P}{\partial s_E}$$

Sin embargo, esta última ecuación no refleja el carácter de sistema abierto.

Por lo tanto, se introduce la distribución de probabilidad marginal:

$$P(X, t) = \sum_{A, E=0}^{\infty} P(A, X, E, t)$$

y:

$$f(s, t) = \sum_{X, A, E=0}^{\infty} s^X P(A, X, E, t)$$

con lo que la ecuación maestra se transforma en la ecuación:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = k_{12}(s-1) \sum_X s^X \left(\sum_{A,E} AP \right) + k_{32}(s-1) \sum_X s^X \left(\sum_{A,E} EP \right) + (k_{21} + k_{23})(1-s) \frac{\partial f}{\partial s}$$

Ahora, los depósitos [A] y [E] cambian más lentamente que el sistema [X] y, por tanto, las cantidades:

$$\sum_{A,E} AP \quad \text{y} \quad \sum_{A,E} EP$$

no dependen del estado [X]. Con esto se tiene:

$$\sum_{A,E} AP \approx \langle A \rangle \sum_{A,E} P = \langle A \rangle P(X, t)$$

y de esta forma, la ecuación anterior toma ahora la forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = (1-s) \left[(k_{23} + k_{21}) \frac{\partial f}{\partial s} - (k_{12}A + k_{32}E)f \right]$$

donde:

$$A = \langle A \rangle \quad \text{y} \quad E = \langle E \rangle$$

La solución en el estado estacionario de esta ecuación toma la forma:

$$f(s) = \exp(s-1) \left[\frac{k_{12}A + k_{32}E}{k_{21} + k_{23}} \right]$$

y:

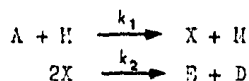
$$m_1([X]) = \left(\frac{\partial f}{\partial s} \right)_{s=1} = \frac{k_{12}A + k_{32}E}{k_{21} + k_{23}}$$

en el que este último valor coincide con el valor obtenido por el modelo determinista en el límite $t \rightarrow \infty$ y,

$$v^2([X]) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial s^2} \right)_{s=1} + \left(\frac{\partial f}{\partial s} \right)_{s=1} - \left(\frac{\partial f}{\partial s} \right)_{s=1}^2 = m_1([X])$$

Los autores utilizan estos resultados para su trabajo sobre los sistemas de no-equilibrio.

Sea ahora el sistema bimolecular:



donde el sistema [X] es, una vez más, abierto a los depósitos A, M, E, D. La ecuación maestra de este sistema se escribe ahora ya en términos de la

distribución de probabilidad marginal:

$$P(X, t) = \sum_{A, M, E, D=0}^{\infty} P(A, M, X, E, D, t)$$

y toma la forma:

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = k_1 AMP(X-1, t) - k_1 AMP(X, t) + k_2/2 (X+1)(X+2) P(X+2, t) - k_2/2 (X-1)XP(X, t)$$

y se transforma en:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = k_1 AM(s-1)f + k_2/2 (1-s^2) \frac{\partial^2 f}{\partial s^2}$$

al usar la función generadora $f(s, t)$ con suposiciones análogas al caso anterior. La solución de esta última ecuación en el estado estacionario involucra funciones de Bessel de argumento imaginario. El valor promedio y la variancia toman la forma:

$$m_1([X]) = X_0 \left(1 + \frac{1}{8X_0} + o\left(\frac{1}{X_0^2}\right) \right)$$

y:

$$\sigma^2([X]) = \frac{3}{4} m_1([X]) + o(1)$$

donde X_0 es la solución obtenida por el método determinista. El valor medio obtenido nos dice que el resultado de la teoría macroscópica es válido sólo hasta términos de orden uno.

Haken¹⁶ ha estudiado sistemas de reacción que son espacialmente no homogéneos. Para ello, divide el volumen total del sistema en pequeñas celdas de volumen v . Distingue cada celda con un índice l e indica el número de moléculas en dicha celda por N_l . Así, investiga los cambios temporales para la distribución conjunta:

$$P(\dots, N_l, N_{l+\sigma}, \dots, t)$$

De esta forma, los cambios debidos a la difusión de las moléculas entre una celda dada y sus celdas vecinas son tratados como procesos de nacimiento y muerte y, la ecuación maestra para la difusión es de la forma general:

$$\dot{P}(\dots, N_l, \dots) \Big|_{\text{dif}} = \sum_{l,\sigma} D' (N_{l+\sigma} + 1) P(\dots, N_l - 1, N_{l+\sigma} + 1, \dots) + N_l P(\dots, N_l, N_{l+\sigma}, \dots)$$

y la ecuación maestra del fenómeno total toma la forma:

$$\dot{P} = \dot{P}|_{dif} + \dot{P}|_{reac}$$

donde:

$\dot{P}|_{reac}$ indica los lados derechos de las ecuaciones maestras tratadas anteriormente.

Por último, Gillespie¹⁹, presenta las bases físicas del modelo que se ha estudiado y como derivar la ecuación maestra a partir de ellas, en concordancia con el trabajo de Prigogine y Nicolis.

Una reacción química ocurre cuando dos o más moléculas del tipo apropiado chocan de un modo apropiado. La teoría cinética estocástica se basa en que las colisiones en un sistema de moléculas en equilibrio térmico ocurren de manera aleatoria.

Así, las bases físicas de la teoría cinética estocástica se formulan de la manera siguiente:

Se considera un sistema compuesto de una mezcla de dos especies moleculares S_1 y S_2 en fase gaseosa y en equilibrio térmico en un cierto volumen V . Se supone que las especies S_1 y S_2 son esferas rígidas de radios r_1 y r_2 por simplicidad. Entonces, una colisión entre un par de las especies 1-2 ocurrirá cuando la distancia entre los centros de ambas moléculas sea menor a $r_{12} = r_1 + r_2$. Ahora, se necesita calcular la probabilidad de ocurrencia de dichas colisiones en el volumen V . Si v_{12} es la velocidad relativa de la molécula 1 a la molécula 2, entonces en el siguiente intervalo pequeño de tiempo δt , la molécula 1 barrera relativo a la molécula 2 un volumen de colisión δV_{col} , dado por:

$$\delta V_{col} = \pi r_{12}^2 v_{12} \delta t$$

tal que si el centro de la molécula 2 cae dentro de δV_{col} en el tiempo t , una colisión entre 1-2 ocurrirá en el intervalo $(t, t + \delta t)$.

Ahora, debido a que el sistema se encuentra en equilibrio térmico, las moléculas estarán distribuidas aleatoriamente y uniformemente a través de todo el volumen V . Por tanto, la probabilidad de que el centro de una cierta molécula 2 se encuentre dentro de δV_{col} al tiempo t está dada por $\delta V_{col}/V$.

Si al tiempo t en V se encuentran x_1 moléculas de la especie S_1 y x_2 moléculas de

la especie S_2 , un total de $x_1 x_2$ pares moleculares 1-2 distintos se tendrán, entonces la probabilidad de colisión en el intervalo infinitesimal $(t, t + dt)$ está dada por:

$$x_1 x_2 V^{-1} \pi r_{12}^2 \bar{v}_{12} dt$$

siendo:

\bar{v}_{12} la velocidad promedio relativa de la molécula 1 a la 2.

Obsérvese que esta probabilidad es de la forma:

$$x_1 x_2 c_i dt$$

donde la constante c_i depende sólo de las propiedades de las dos moléculas y de la temperatura del sistema.

Así, al generalizar para que el volumen V contenga una mezcla de x_i moléculas de la especie S_i ($i = 1, 2, \dots, N$) y que las N especies pueden reaccionar por M canales específicos R_μ ($\mu = 1, 2, \dots, M$), concluimos que existen M constantes c_μ ($\mu = 1, 2, \dots, M$), que dependen de las propiedades físicas de las moléculas y de la temperatura del sistema, tales que:

$c_\mu dt$ = probabilidad promedio de que una combinación particular de R_μ moléculas reactivas reaccionarán en el intervalo infinitesimal siguiente dt .

entendiéndose por promedio que si multiplicamos $c_\mu dt$ por el número total de las distintas combinaciones de las R_μ moléculas reactivas en V al tiempo t , se obtendrá la probabilidad de que una reacción R_μ ocurrirá dentro de V en el intervalo $(t, t + dt)$.

Esta es la hipótesis fundamental de la teoría cinética estocástica.

c_μ se interpreta como una probabilidad de reacción por unidad de tiempo en lugar de la constante de reacción de la teoría determinista. Desde un punto de vista numérico ambas constantes difieren por dos factores constantes a lo más, siendo uno de ellos alguna potencia del volumen V .

Así, el formalismo de la ecuación maestra puede ser derivado de la hipótesis fundamental de la siguiente manera:

La ecuación maestra es la descripción matemática de la evolución temporal de

la función:

$$P(x_1, x_2, \dots, x_N; t)$$

que constituye la probabilidad de que en V al tiempo t se encuentren x_1 moléculas de la especie S_1 , ..., x_N moléculas de la especie S_N .

Se deriva de la hipótesis fundamental al escribir:

$$P(x_1, \dots, x_N; t + dt)$$

como la suma de las probabilidades de las $1 + M$ diferentes formas en las que el sistema puede llegar al estado (x_1, \dots, x_N) en el tiempo $t + dt$:

$$P(x_1, \dots, x_N; t + dt) = P(x_1, \dots, x_N; t) \left[1 - \sum_{\mu}^M a_{\mu} dt \right] + \sum_{\mu}^M B_{\mu} dt$$

donde:

$$a_{\mu} dt = c_{\mu} dt \quad \text{el número de las distintas combinaciones moleculares } R \text{ en el estado } (x_1, \dots, x_N) .$$

constituyendo entonces, la probabilidad de que una reacción R_{μ} ocurra en V en $(t, t + dt)$, dado que el sistema está en el estado (x_1, \dots, x_N) en el tiempo t . Por lo tanto, el primer término es la probabilidad de que el sistema estará en el estado (x_1, \dots, x_N) al tiempo t y permanecerá ahí en el tiempo $(t, t + dt)$.

La cantidad $B_{\mu} dt$ indica la probabilidad de que el sistema sufra una reacción R_{μ} en $(t, t + dt)$, por lo que dicho término es el producto de P en el estado con la R_{μ} removida al tiempo t por c_{μ} por el número de combinaciones moleculares reactivas de R_{μ} disponibles en el estado sin R_{μ} .

De esta forma se obtiene la ecuación maestra como ha sido manejada antes:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_1, \dots, x_N; t) = \sum_{\mu}^M \left[B_{\mu} - a_{\mu} P(x_1, \dots, x_N; t) \right]$$

El formalismo de la ecuación maestra es limitado¹³, pues al tratar al sistema entero por medio de variables "colectivas" hace que las fluctuaciones calculadas no contengan información sobre su tamaño, rango de extensión y longitud de correlación. Se menciona¹³ que este problema se remedia de manera natural al realizar consideraciones como las hechas por Haken y es sobre este camino en el que se trabaja actualmente en la teoría cinética estocástica.

CAPITULO IV

APLICACIONES

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos por la teoría cinética estocástica al tratar los problemas de la cinética de copolimerización y de la descomposición unimolecular. El capítulo finaliza con la presentación de un algoritmo para simular de manera numérica problemas cinéticos.

La cinética de copolimerización puede ser descrita por medio de cadenas de Markov, las que por su forma matricial, hacen de este método particularmente útil para su programación en computadoras¹⁷.

El método permite obtener la distribución del grado de polimerización, la distribución de composición y las relaciones de composición-concentración para una copolimerización de n monómeros.

El método siguiente, formulado por Frensdorff y Parisier¹⁷, consiste en:

Se supone que la última unidad monomérica en la cadena en crecimiento afecta la velocidad de adición de la siguiente unidad monomérica (es por esto que el proceso se considera como markoviano); entonces, se dice que la cadena se encuentra en el estado i si su última unidad es un monómero i y sufre una transición al estado j si adiciona un monómero j .

Las probabilidades de transición están dadas por:

$$P_{ij} = k_{ij} [M_j] \left(k_{i1} + \sum_j k_{ij} [M_j] \right)^{-1}$$

donde:

k_{ij} es la constante de velocidad de la adición de un monómero j a una cadena en crecimiento que termina en un monómero i .

k_{i1} es la constante de velocidad para la reacción de terminación de una cadena que termina en un monómero i .

$[M_j]$ es la concentración del j -ésimo monómero.

Para encontrar la distribución del grado de polimerización, las probabilidades de transición se agrupan en una matriz:

$$Q = \begin{pmatrix} 0 & 0 & I_1 & I_2 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \\ 0 & T_1 & P_{11} & P_{12} & \\ 0 & T_2 & P_{21} & P_{22} & \\ \vdots & & & & \end{pmatrix}$$

donde se incluyen los estados para los procesos de iniciación I y de terminación T; por lo que I_i es la probabilidad de que el iniciador reaccione con un monómero i y T_i es la probabilidad de terminación de reacción cuando la cadena termina en un monómero i . En este tratamiento la terminación es un proceso que involucra a una sola cadena, como desproporción o transferencia de cadena. Ahora, el elemento $P_{i\Gamma}^{(n)}$ de Q^n representa la probabilidad de ir del estado I al T en exactamente n pasos, además, obsérvese que incluye todas las secuencias de $n - 1$ o menos unidades monoméricas. Así, la distribución del grado de polimerización está dada por:

$$F(n) = P_{i\Gamma}^{(n+1)} - P_{i\Gamma}^{(n)}$$

esto es, la fracción molar de n -meros en el copolímero.

Ahora, Q^n se puede expresar como:

$$Q^n = \sum_i \alpha_i^n A_i$$

donde α_i son los $m + 2$ valores propios de Q y $A = |q_i\rangle\langle q_i|$ siendo $|q_i\rangle$ y $\langle q_i|$ los vectores propios derecho e izquierdo respectivamente de Q :

$$Q|q_i\rangle = \alpha_i|q_i\rangle$$

$$\langle q_i|Q = \alpha_i\langle q_i|$$

$$\langle q_i|q_i\rangle = 1$$

Obsérvese que los valores propios 0 y 1 pueden ser factorizados del determinante secular. Sin embargo, estos valores no contribuyen a la solución y el problema se ha reducido a encontrar los valores propios de la submatriz:

$$P = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & \dots \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & \\ \vdots & & & \end{pmatrix}$$

Así, el elemento $A_{i\bar{i}}^{(1)}$ de A, está dado por:

$$A_{i\bar{i}}^{(1)} = - \left[\frac{1}{\alpha_i (1 - \alpha_i)} \right] \langle i | p_i \rangle \langle p_i | t \rangle$$

donde:

$\langle i |$ es un vector renglón con elementos I_1, I_2, \dots, I_m

$| t \rangle$ es un vector columna con elementos T_1, T_2, \dots, T_m

α_i son los m valores propios de la submatriz P

y $| p_i \rangle, \langle p_i |$ son los vectores propios derecho e izquierdo de P.

Ahora, se debe cumplir:

$$T_i = 1 - \sum_j P_{ji}$$

con lo que:

$$\langle p_i | t \rangle = (1 - \alpha_i) \langle p_i | l \rangle$$

donde:

$| l \rangle$ es un vector columna unitario de orden m .

Con todo esto, la distribución del grado de polimerización toma la forma:

$$F(n) = \sum_i (1 - \alpha_i) \alpha_i^{n-1} \langle i | p_i \rangle \langle p_i | l \rangle$$

con la suma extendiéndose a las m raíces de P.

Nótese que la distribución es una combinación de m distribuciones binomiales.

Para obtener las relaciones de composición del copolímero, se colocan todas las moléculas en una sola cadena de Markov con una matriz de transición:

$$R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & I_1 & I_2 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & T_1 & P_{11} & P_{12} & \\ 0 & T_2 & P_{21} & P_{22} & \\ \vdots & & & & \end{pmatrix}$$

y se considera ahora la probabilidad de encontrar un determinado tipo de monómero al hacer la cadena infinitamente larga.

Al utilizar el desarrollo de R^n , cuando n tiende al infinito todos los términos del desarrollo se hacen cero a excepción del término para $\alpha = 1$. Además, se obtiene:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} R_{ij}^{(n)} = r_j \quad \text{para todo } i$$

siendo r_j el elemento correspondiente del vector propio izquierdo $\langle r_i$ para el valor propio $\alpha = 1$. Esto significa que la probabilidad de encontrar el estado j es independiente del estado inicial.

Con esto, las relaciones de composición toman la forma:

$$\frac{X_i}{X_j} = \frac{r_i}{r_j}$$

donde los r_i provienen de la solución a:

$$\langle r_i | (R - J) = 0 \quad J \text{ es la matriz identidad}$$

Así, las soluciones toman la forma:

$$\frac{X_1}{X_2} = \begin{array}{c|cccc} & I_1 & P_{21} & P_{31} & \dots \\ I_2 & & (P_{22} - 1) & P_{32} & \\ I_3 & & P_{23} & (P_{33} - 1) & \\ \vdots & & & & \\ \hline & (P_{11} - 1) & I_1 & P_{31} & \dots \\ & P_{12} & I_2 & P_{32} & \\ & P_{13} & I_3 & (P_{33} - 1) & \\ & \vdots & & & \end{array}$$

Para la distribución de composición se describe cuantas moléculas del copolímero con un grado de polimerización n contienen un cierto número de unidades de alguno de los m monómeros en particular.

Así, se construye como ejemplo la función generadora para la distribución del monómero 1. Para esto, la matriz Q es multiplicada por la variable muda s en la columna con subíndice 1, obteniéndose así la matriz Qs . Entonces, el elemento $P_{IT}^{(n)}$ de Qs^n constituye la probabilidad de ir del estado I al estado T por un camino específico multiplicado por una potencia de s , que nos dice el número de veces que el estado 1 ha sido cruzado. Siguiendo el tratamiento para la distribución del grado de polimerización se obtiene:

$$G(s, n) = [F(n)]^{-1} \sum_i \alpha_{s,i}^{n-1} \langle i, | P_{s,i} \rangle \langle P_{s,i} | t \rangle$$

donde $|p_{s,i}\rangle$ y $\langle p_{s,i}|$ son los vectores propios correspondientes a los valores propios $\alpha_{s,i}$ de la submatriz:

$$P_s = \begin{pmatrix} sP_{11} & P_{12} & P_{13} & \dots \\ sP_{21} & P_{22} & P_{23} & \\ sP_{31} & P_{32} & P_{33} & \\ \vdots & & & \end{pmatrix}$$

$|t\rangle$ es un vector columna con elementos T_1, T_2, \dots, T_m ; $\langle i, |$ es un vector renglón con elementos sI_1, I_2, \dots, I_m y $[F(n)]^{-1}$ es un factor de normalización para $G(1, n) = 1$.

Frensdorff y Pariser¹⁷ aplicaron este formalismo a la copolimerización de dos monómeros obteniendo los mismos resultados que la teoría determinista; sin embargo, su método, por su característica matricial, evita mucho cálculo algebraico y permite además una rápida extensión para tratar sistemas de tres, cuatro o más monómeros.

Para tratar la descomposición unimolecular, Montroll y Shuler¹⁸ han procedido de la siguiente manera:

Se considera un ensamble de moléculas reactivas con niveles de energía cuantizados inmerso en un gran exceso de un gas químicamente inerte que actúa como un baño de calor a temperatura constante a lo largo de la reacción¹⁸.

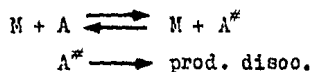
Como el baño se encuentra a una temperatura constante, se implica que la concentración de moléculas reactivas es mucho menor que la concentración de las moléculas que forman el baño.

Las moléculas reactivas están inicialmente distribuidas según la distribución de Boltzmann a una temperatura T_0 menor que la temperatura T del baño.

Entonces, por colisiones con las moléculas del baño, las moléculas reactivas son excitadas, en procesos de un paso, a sus niveles energéticos más altos hasta que alcanzan el nivel $(N + 1)$ donde son removidas del sistema de manera irreversible. Las probabilidades de transición por unidad de tiempo debido a las colisiones $W_{m,n}$ gobiernan la velocidad de transición de las moléculas reactivas de la energía E_n a la energía E_m y son funciones de los números cuánticos n y m .

En principio pueden ser calculadas en términos de las interacciones de las moléculas reactivas con el baño.

Este modelo corresponde a una activación unimolecular seguida por una disociación de la forma:



siendo:

- M moléculas del baño
- A moléculas reactivas
- A* moléculas con energía mayor a E_N

Este modelo se hace corresponder con una caminata aleatoria unidimensional con una barrera absorbente. Con esto, las probabilidades de transición por unidad de tiempo de un paso del nivel n al m son dependientes de la distancia al origen $n = 0$.

Las moléculas reactivas seguirán una distribución dependiente del tiempo, esto es, se distribuirán según dicha distribución, sobre los niveles energéticos $n = 0, 1, 2, \dots, N$ y que estará dada por la fracción de moléculas $X_n(t)$ en el nivel n al tiempo t . La energía de activación será inversamente proporcional al tiempo promedio de primer paso, el que además indicará el tiempo de retraso para la activación del ensamble.

El cálculo de las probabilidades de transición por unidad de tiempo no es sencillo, sin embargo es posible obtener información valiosa al realizar las siguientes simplificaciones:

Las moléculas reactivas se tratan como osciladores armónicos simples y sólo se tratan interacciones débiles entre los osciladores y las moléculas del baño. De esta forma, las probabilidades de transición para un sistema de estas características toman la forma; según Landau y Teller:

$$P_{m,n} = [(m+1)\delta_{n-1,m} + m\delta_{n+1,m}]P_{1,0} = P_{n,m}$$

donde:

$P_{1,0}$ es la probabilidad de transición del estado 0 al 1

$\delta_{N,M}$ es la delta de Kronecker

y las probabilidades de transición por unidad de tiempo toman la forma:

$$W_{n+1,n} = Z^* N^* e^{-\theta} P_{n,n+1}$$

$$W_{n,n+1} = Z^* N^* P_{n+1,n}$$

La cantidad Z^* es el número de colisiones por unidad de tiempo sufridas por el oscilador cuando la densidad del gas es una molécula por unidad de volumen, N^* es la concentración total de moléculas del baño y $\theta = h\nu/kT$, ν frecuencia natural del oscilador.

Ahora, la energía potencial para la disociación de una molécula reactiva es un oscilador armónico truncoado con un número finito de niveles de energía igualmente espaciados, siendo el nivel N el último nivel discreto y la energía E_{N+1} la energía de activación de la reacción y la energía de disociación.

Analizemos ahora las propiedades estocásticas de un sistema con las propiedades arriba mencionadas. Los resultados obtenidos serán usados posteriormente con una forma analítica para la probabilidad de transición. Así, cualquier molécula que en su caminata aleatoria alcance el nivel energético $(N + 1)$ será absorbida, esto es, sufrirá reacción. Entonces, al alcanzar dicho nivel por primera vez en la caminata se tendrá la velocidad de la reacción. Esto nos lleva a calcular el tiempo promedio de primer paso para el nivel N del sistema, esto es, el tiempo promedio para pasar el nivel N por primera vez. Si la fracción de moléculas que no han alcanzado el nivel $N + 1$ en el intervalo de tiempo $(0, t)$ es:

$$F(t) = \sum_{n=0}^N X_n(t)$$

la fracción de moléculas que se disocian en el intervalo de tiempo infinitesimal $(t, t + \delta t)$ es:

$$- \left(\frac{dF}{dt} \right) \delta t$$

El número de moléculas que pasan N en el intervalo $(t, t + \delta t)$ es $P(t)\delta t$, si $P(t)$ es la distribución para las transiciones pasando el nivel N . Sin embargo, dichas moléculas serán absorbidas por la barrera en $(N + 1)$ y:

$$P(t) = - \frac{dF}{dt} = - \frac{d}{dt} \sum_{n=0}^N X_n(t)$$

y el tiempo promedio para el primer paso será:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t P(t) dt = - \int_0^{\infty} t \frac{d}{dt} \sum_{n=0}^N X_n(t) dt = \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^N X_n(t) dt$$

Las ecuaciones maestras para este sistema tienen la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dX_0}{dt} &= -W_{10} X_0 + W_{01} X_1 \\ \frac{dX_j}{dt} &= W_{j,j-1} X_{j-1} - (W_{j-1,j} + W_{j+1,j}) X_j + W_{j,j+1} X_{j+1} \\ &\text{para } j = 1, 2, \dots, (N-1) \\ \text{y } \frac{dX_N}{dt} &= W_{N,N-1} X_{N-1} - (W_{N-1,N} + W_{N+1,N}) X_N \end{aligned}$$

y al sumar todas estas ecuaciones obtenemos:

$$P(t) = -\frac{d}{dt} \sum_n^N X_n(t) = W_{N+1,N} X_N(t)$$

y el tiempo promedio del primer paso toma la forma:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tP(t)dt = W_{N+1,N} \int_0^{\infty} tX_N(t)dt$$

para transiciones entre niveles vecinos. Estas fórmulas pueden ser generalizadas para admitir otro tipo de transiciones.

Obsérvese que las ecuaciones maestras son de la forma:

$$\frac{dX(t)}{dt} = AX(t)$$

donde $X(t)$ es un vector con componentes $X_0(t)$, $X_1(t)$, ..., $X_N(t)$ y A es la matriz de probabilidades de transición. La solución a dicha ecuación toma la forma:

$$X(t) = e^{At} X(0)$$

donde $X(0)$ es el vector de la concentración inicial.

Si la matriz exponencial es expresada como una combinación lineal de las matrices propias de A :

$$Af_j(A) = \alpha_j f_j(A) \quad j = 0, 1, 2, \dots, N$$

tal que:

$$f_k(A)f_j(A) = \delta_{kj} f_j(A) \quad \text{y} \quad \sum_{j=0}^N f_j(A) = J$$

siendo J la matriz identidad y α_j los valores propios de A . Estas igualdades implican:

$$G(A)f_j(A) = G(\alpha_j)f_j(A)$$

por lo que se debe cumplir:

$$e^{At} J = e^{At} \sum_j^N f_j(A) = \sum_j^N e^{At} f_j(A) = \sum_j^N e^{\alpha_j t} f_j(A)$$

con lo que:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} X(t) dt &= \sum_j^N \left(\int_0^{\infty} e^{\alpha_j t} dt \right) f_j(A) X(0) = - \sum_j^N \alpha_j^{-1} f_j(A) X(0) = \\ &= - \sum_j^N A^{-1} f_j(A) X(0) = - A^{-1} X(0) = \\ &= \frac{(-)^{N+1}}{\det A} \left(a_N J + a_{N-1} A + \dots + A^N \right) X(0) \end{aligned}$$

donde los a_j son los coeficientes de la ecuación secular de A .

Entonces, el tiempo promedio de primer paso desde un estado inicial j es:

$$\bar{t} = \sum_{n=0}^N X_n(t) dt = - \sum_{i=0}^N \langle i | A^{-1} | j \rangle$$

donde $\langle i | A^{-1} | j \rangle$ es el elemento (i, j) de la matriz A^{-1} .

Se puede demostrar que cuando todas las moléculas se encuentran inicialmente en el estado base la ecuación anterior se reduce a:

$$\bar{t} = - \text{traza } A^{-1}$$

Ahora, se aplican estos resultados conjuntamente con las probabilidades de transición mecánico-cuánticas encontradas por Landau y Teller, con lo que se obtienen las ecuaciones maestras:

$$\frac{dX_n}{dt} = K (n e^{-\theta} X_{n-1} - [n + (n+1)e^{-\theta}] X_n + (n+1) X_{n+1})$$

$$\text{con } n = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$$

$$\frac{dX_N}{dt} = K (N e^{-\theta} X_{N-1} - [N + (N+1)e^{-\theta}] X_N)$$

siendo:

$K = P_{10}$, la cual depende únicamente del acoplamiento entre las moléculas reactivas y las moléculas del baño.

$$\theta = h \nu / kT$$

Al simetrizar las ecuaciones por medio de:

$$y_n = X_n \exp\left(\frac{1}{2} n \theta\right)$$

se obtienen ecuaciones de la forma:

$$\frac{dY}{dt} = BY$$

siendo B una matriz simétrica.

Montroll y Shuler muestran que el tiempo promedio del primer paso toma entonces la forma:

$$K\bar{t} = -\text{traza } B^{-1} = e^{(N+1)\theta} \sum_{k=0}^N e^{k\theta} \left[\frac{1}{N+1} + \frac{1}{N} + \dots + \frac{1}{N+1-k} \right]$$

obteniendo también para el límite $N \rightarrow \infty$

$$K\bar{t} = -K\text{traza } B^{-1} = \frac{e^{(N+1)\theta}}{(N+1)(e^{-\theta} - 1)^2} \left[1 + \frac{e^{-\theta}}{N(1 - e^{-\theta})} + \frac{e^{-2\theta}}{2N(N-1)(1 - e^{-\theta})^2} + o(N^{-3}) \right]$$

Este último resultado corresponde a la teoría de equilibrio de tiempos de primer paso.

Montroll y Shuler¹⁸ encuentran que son necesarias correcciones a dicha teoría cuando el segundo término en el producto de arriba no es despreciable. Encuentran que el tiempo promedio de primer paso y la velocidad de activación, que es proporcional a \bar{t}^{-1} , se desvían de su valor de equilibrio por más del 10% cuando:

$$N(1 - e^{-\theta}) < 10e^{-\theta} \quad \delta \quad E_{act}/kT < 10$$

Los autores además encontraron que la velocidad de activación es mayor por varios órdenes de magnitud a la calculada según su modelo. De ello concluyen que un proceso involucrando sólo transiciones de un paso e interacciones débiles es inadecuado a la situación real.

El número de problemas para los que la ecuación maestra puede ser resuelta de manera analítica es reducido, aún menor que el número de problemas para los que su ecuación determinista puede ser resuelta analíticamente. Por otro lado, la ecuación maestra no es susceptible de soluciones numéricas por el número y naturaleza de sus variables independientes. Se ha tratado de derivar, de la ecuación maestra, ecuaciones trabajables para los primeros

momentos; esto sólo ha sido posible y fructífero, como ya hemos visto, en el caso de reacciones monomoleculares sencillas.

Gillespie¹⁹, por otro lado, ha desarrollado un algoritmo para simular estocásticamente la evolución temporal de un sistema reaccionante homogéneo. Su algoritmo se basa en:

Introduce la llamada función de densidad de probabilidad de reacción:

$$P(\Omega, II)d\Omega$$

que indica la probabilidad de que un sistema reaccionante en el estado (X_1, \dots, X_N) al tiempo t sufra una reacción R_{II} en el volumen V en el intervalo de tiempo siguiente $(t + \Omega, t + \Omega + d\Omega)$.

Adicionalmente define para cada reacción R_{II} la función h_{II} que constituye el número de las distintas R_{II} combinaciones de moléculas reactivas disponibles en el estado (X_1, X_2, \dots, X_N) , para $II = 1, \dots, M$.

Con estas funciones y haciendo uso de la hipótesis fundamental de la teoría cinética estocástica, se obtiene la probabilidad de que una reacción R_{II} ocurra en el volumen V en $(t, t + dt)$ dado que el sistema está en el estado (X_1, \dots, X_N) al tiempo t :

$$a_{II}dt = h_{II}c_{II}dt \quad \text{para } II = 1, \dots, M$$

Así, la función de densidad inicialmente definida toma la forma:

$$P(\Omega, II)d\Omega = P_0(\Omega) a_{II}d\Omega$$

siendo $P_0(\Omega)$ la probabilidad de que si el sistema se encuentra en el estado (X_1, \dots, X_N) al tiempo t , no ocurra reacción en el intervalo de tiempo $(t, t + \Omega)$ y $a_{II}d\Omega$ representa la probabilidad de que una reacción R_{II} ocurra en el intervalo $(t + \Omega, t + \Omega + d\Omega)$.

La función $P_0(\Omega)$ es de la forma:

$$P_0(\Omega) = \exp\left(-\sum_{II=1}^M a_{II}\Omega\right)$$

con la cual, la función de densidad de probabilidad toma la forma final:

$$P(\Omega, II) = \begin{cases} a_{II}\exp(-a_0\Omega) & \text{si } 0 \leq \Omega < \infty \\ & \text{y } II = 1, \dots, M \\ 0 & \text{cualquier otro caso} \end{cases}$$

donde:

$$a_{II} = h_{II} c_{II} \quad \text{y} \quad a_0 = \sum_{v=1}^M a_v = \sum_{v=1}^M h_v c_v \quad II = 1, \dots, M$$

A continuación, se necesita conocer, al simular la evolución temporal del sistema, alguna forma de especificar cual será la siguiente reacción que ocurrirá en el sistema y el tipo de reacción que será. Esto se consigue al generar un par (Ω, II) de un conjunto de pares aleatorios cuya densidad de probabilidad sea $P(\Omega, II)$, de la manera siguiente:

Se generan dos números aleatorios r_1, r_2 con distribución uniforme en un intervalo unitario y se toma:

$$\Omega = (1/a_0) \ln(1/r_1)$$

$$\sum_{v=1}^{II-1} a_v < r_2 a_0 \leq \sum_{v=1}^{II} a_v$$

con lo que se ha generado un número aleatorio Ω con distribución:

$$P_1(\Omega) = a_0 \exp(-a_0 \Omega)$$

y un número aleatorio II con distribución:

$$P_2(II) = a_{II}/a_0$$

de donde:

$$P(\Omega, II) = P_1(\Omega) P_2(II)$$

Una vez hecho lo anterior, los siguientes pasos de la simulación son:

- I.- Se alimentan los valores para las M constantes de reacción c_1, c_2, \dots, c_M y las N poblaciones moleculares iniciales X_1, \dots, X_N . Se ajustan contadores para el tiempo t y el número de reacciones n en cero. Se escoge algún número para generar los números aleatorios (iniciador).
- II.- Se calculan y se almacenan las cantidades $a_1 = h_1 c_1, a_2 = h_2 c_2, \dots, a_M = h_M c_M$; también se calcula a_0 .
- III.- Se generan los números aleatorios r_1 y r_2 y se calculan Ω y II .
- IV.- Se incrementa t por Ω y se ajustan los niveles de población molecular para reflejar el suceso de una reacción R_{II} .

Se incrementa el contador n en 1 y se regresa al paso I.

Si se desean calcular cualquiera de los momentos $X_i^{(k)}(t)$ será entonces necesario realizar varias corridas de la simulación del tiempo 0 a algún tiempo t , todas idénticas con excepción del iniciador. Entonces, cualquier momento $X_i^{(k)}(t)$ será estimado como la potencia k -ésima de los números X_i encontrados al tiempo t para cada corrida. De manera similar se procede para calcular las correlaciones cruzadas.

Gillespie¹⁹ ha encontrado las siguientes ventajas en su método:

- 1.- El algoritmo toma en cuenta todas las fluctuaciones y correlaciones implicadas por la hipótesis fundamental.
- 2.- El algoritmo evita el uso de intervalos finitos de tiempo.
- 3.- Es fácilmente programable y requiere poca memoria en la máquina.
- 4.- Provee información temporal sobre un ensamble de miembros individuales, que se complementa con la información sobre un ensamble estadístico de sistemas de la ecuación maestra.
- 5.- Provee un medio para calcular promedios del ensamble cuando la ecuación maestra no puede ser resuelta.

y las siguientes limitaciones:

- 1.- Requiere mucho tiempo de máquina, dependiendo de la velocidad de la misma.
- 2.- Por lo anterior, el algoritmo se restringe para sistemas donde el número de moléculas y de reacciones son proporcionales a las limitaciones de tiempo.
- 3.- Se necesita un buen programa para generar números aleatorios.
- 4.- El número de corridas que se necesitan para calcular los promedios puede ser alto, dependiendo del sistema.

Gillespie¹⁹ ha empleado su algoritmo para tratar sistemas reaccionantes homogéneos, tanto sencillos como complejos, obteniendo muy buenos resultados. Concluye que, debido a dichos buenos resultados con el método, este se debe tratar de extender para acomodar sistemas no homogéneos.

Como conclusión, en este trabajo se han revisado algunos de los resultados obtenidos al aplicar los métodos de la teoría cinética estocástica.

Como hemos visto, la cinética química se enriquece al estudiarla en el nivel mesoscópico. Las fluctuaciones nos dan una nueva perspectiva de las reacciones químicas al acercarnos más a la realidad física del fenómeno.

Otros problemas que han sido tratados con la teoría cinética estocástica son:

Degradación de polímeros, reacciones en zonas aisladas, teoría de la nucleación, cinética de macromoléculas biológicas, termodinámica estadística, redes de reacciones.

La teoría cinética estocástica se trabaja actualmente en los siguientes puntos:

- a.- Extenderla a sistemas no homogéneos, sistemas que involucran varias variables aleatorias (sistemas no lineales), tanto homogéneos como no homogéneos y en problemas de redes complejas de reacciones (como las que se tienen en sistemas biológicos), e inestabilidades químicas.
- b.- Otros métodos de estudio, como las ecuaciones de Langevin y la ecuación de Fokker - Planck, así como de relacionar los distintos métodos.
- c.- Estudiar las bases físicas de la teoría y su relación con la cinética determinista y la termodinámica de procesos irreversibles.
- d.- La medición del ruido y la simulación del mismo para casos complejos de difícil medición.

APENDICE

ESPECTROSCOPIA DE FLUCTUACIONES

En este apéndice se resumen las bases físicas de los procedimientos utilizados en el laboratorio para registrar y analizar las fluctuaciones en sistemas de interés físico, químico y biológico.

Las fluctuaciones, o ruido, son inevitables en los sistemas físicos. Cuando un sistema particular o varios sistemas similarmente preparados son registrados durante un intervalo de tiempo, la mayoría de las cantidades medibles (señales), tomarán valores dentro de un cierto intervalo.

El carácter discreto de la materia, así como también sus propiedades termodinámicas fundamentales, hacen que en principio no se puedan eliminar todas las fuentes de ruido en un sistema. Además, existen fuentes de ruido tanto en el equilibrio termodinámico como en los fenómenos de transporte, donde para estos últimos, el ruido depende de las propiedades del transporte, incluidas en ellos las reacciones químicas²⁰.

Al realizar un experimento se trata de eliminar las fuentes de ruido, tanto como sea posible; por ejemplo, se diseña el experimento de tal forma que el ruido debido a los fenómenos de transporte sea bajo, de preferencia más bajo que el ruido de equilibrio, el cual nunca se puede eliminar. Por otro lado, se puede aprovechar que el ruido depende de las propiedades del tipo de transporte involucrado, para que al estudiar el ruido se pueda obtener información sobre el transporte.

La espectroscopia de fluctuaciones engloba los procedimientos que se encargan de registrar el ruido de una o varias variables en función del tiempo y que obtienen información de las diferencias entre los valores registrados²¹.

Cuando en un sistema químico estacionario ocurre una fluctuación en la concentración del estado estacionario de los reactivos, el sistema responde a tal fluctuación decayendo hacia el estado estacionario inicial. Este comportamiento no debe confundirse con el principio de Le Chatelier, el cual

concierno a esfuerzos externos aplicados al sistema ²⁰.

Por ejemplo, para el caso de un proceso de nacimiento y muerte, sin migración, se tiene que el decaimiento o relajamiento es de carácter exponencial, decreciendo del valor inicial de la fluctuación hacia cero con el tiempo. La información que se obtiene de esto es el tiempo de relajamiento, que junto con el valor de la constante de equilibrio del sistema, nos permite conocer los valores de las constantes de velocidad involucradas ²⁰.

Además, las fluctuaciones no sólo muestran una dependencia temporal, también muestran, en promedio, el carácter de una serie de ondas, de tal forma que existe una dependencia de las fluctuaciones con la frecuencia. De esta manera, las fluctuaciones que exhiben relajamiento lento se observan en la zona de bajas frecuencias, sucediendo lo contrario para relajamientos rápidos.

Obsérvese que sólo estamos interesados en las propiedades estadísticas del ruido, puesto que estamos realizando repetidas mediciones sobre el sistema. El promedio medido a un sistema estacionario nos permite correlacionar la magnitud del ruido medido a dos tiempos diferentes, con lo cual se tiene una medida de la cantidad de información remanente al final del intervalo de tiempo que duró la medición. Las magnitudes relativas de las fluctuaciones dependerán además del tamaño del sistema.

Al registrar dos o más variables del sistema (distintos ruidos), en una misma medición, estamos además en posibilidad de correlacionar todas las variables, cada una de ellas con las restantes, obteniendo lo que se conoce como correlaciones cruzadas.

Matemáticamente, las propiedades que se han mencionado se expresan por medio de la función de autocorrelación $G(t')$ y el espectro $S(f)$. La función de autocorrelación de una variable aleatoria $Q(t)$ es:

$$G(t') = \langle Q(t)Q(t - t') \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q(t)Q(t - t')(T - t')^{-1} dt$$

Obsérvese que $G(0)$ es $\langle Q^2 \rangle$. Ahora, para señales cuya variación en el tiempo es aleatoria $G(t')$ se aproxima a $\langle Q^2 \rangle$ para $|t'|$ grandes, esto es, $Q(t)$ se olvida del carácter aleatorio de $Q(t - t')$ para t' grandes, con lo que:

$$\langle \delta Q(t)\delta Q(t - t') \rangle \longrightarrow 0 \quad \text{siendo } \delta Q = Q - \langle Q \rangle$$

La forma de la función de autocorrelación indica la memoria de la variable aleatoria, además cumple la siguiente igualdad:

$$J(0) - Q(\infty) = \langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 = \langle (\delta Q)^2 \rangle$$

El espectro se determina al expresar $Q(t)$ como un desarrollo de Fourier:

$$Q(t) = a_0 + \sum_n^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi n t}{T} + b_n \sin \frac{2\pi n t}{T} \right)$$

siendo:

T el intervalo donde se realizó la medición.

Cuando se obtienen espectros razonablemente suaves, se puede encontrar T tal que:

$$T \gg (1/\Delta f)$$

siendo Δf el ancho de banda de frecuencia más pequeña sobre la que el espectro varia. Bajo estas condiciones se define $S(f)$ como:

$$T \langle a_n^2 + b_n^2 \rangle / 2 \quad \text{con } n \approx fT$$

Ahora, debido a que los valores a_n y b_n son aleatorios, se hace imposible determinar $S(f)$ en Δf sin registrar datos por un intervalo de tiempo mayor a $1/\Delta f$. Con esto, el error máximo al determinar $S(f)$ es $\sim \sqrt{(\Delta f)T}$. Esto es conocido como el teorema de muestreo²¹. De aquí se observa porque es necesario registrar las fluctuaciones repetidas veces, sólo así se puede asegurar la precisión en las propiedades que interesan.

Ambas funciones están relacionadas por:

$$Q(t') = \int_0^{\infty} S(f) \cos(2\pi f t') df$$

y

$$S(f) = 4 \int_0^{\infty} Q(t') \cos(2\pi f t') dt'$$

esto es, son transformadas la una de la otra y por tanto, contienen la misma información. Generalmente sólo se mide una porción de $Q(t')$ o de $S(f)$ y porciones de una función no necesariamente proporcionan la misma información que las mismas porciones de la otra función. De aquí se desprende el hecho de que según el tipo de experimento que se este llevando a cabo es la función que se elegirá para analizar los datos.

Quando se están midiendo dos variables aleatorias, las correlaciones y los espectros cruzados toman la forma:

$$G_{12}(t') = \langle Q_1(t)Q_2(t-t') \rangle$$

y

$$S_{12}(f) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i2\pi ft'} G_{12}(t') dt'$$

La generalización a más variables es inmediata.

Feher y Weissman²² determinaron parámetros cinéticos de la disociación del sulfato de berilio al estudiar el espectro de las fluctuaciones de conductividad del electrolito. Como dicha reacción ha sido estudiada ampliamente por métodos de relajamiento, se utilizó para comprobar los métodos de la espectroscopía de fluctuaciones.

Los resultados obtenidos por los autores concordaron bastante bien con los resultados obtenidos por los métodos de relajamiento. Además observaron También analizaron otras fuentes de ruido en el sistema, obteniendo información extra sobre el sistema. Esta información extra se relaciona con el número de moléculas reaccionantes en el sistema; esto representa una ventaja para los métodos de la espectroscopía de fluctuaciones, las fluctuaciones son consecuencia del carácter discreto de la materia.

Concluyeron que estos métodos presentan ventajas sobre otros métodos, como los métodos de relajamiento, principalmente en que no se requiere perturbar al sistema por analizar.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Fried; V., Hamaka; H. P. and Blukis; U., Physical chemistry, Mc. Millan Publishing Co., New York (1977).
- 2.- Moore; W. J., Physical chemistry, 4th ed., Prentice - Hall, New Jersey (1972).
- 3.- Levine; I. N., Fisicoquímica, Mc. Graw - Hill, México (1981).
- 4.- Gerasimov; YA. et al., Curso de química física, Tomo II, 2da. ed., Ed. MIR, Moscú (1977).
- 5.- Bradley; R. S. y Munro; D. C., La química de la alta presión, Ed. Alhambra, Madrid (1967).
- 6.- Boudart; M., Cinética de procesos químicos, Ed. Alhambra, Madrid (1974).
- 7.- Stratonovich; R. L., Topics in the theory of random noise, Vol. I, Gordon and Breach, New York (1963).
- 8.- Van Kampen; N. G., Stochastic processes in physics and chemistry, North - Holland Pub. Co., Amsterdam (1981).
- 9.- Coleman; R., Procesos estocásticos, Ed. Limusa, México (1976).
- 10.- Hernández L.; O., Procesos estocásticos: introducción a la teoría de colas, 2do. coloquio del dpto. de matemáticas, CINVESTAV - IPN, México (1981).
- 11.- Peebles Jr.; P. Z., Probability, random variables and random signals principles, Mc. Graw - Hill, Tokyo (1980).
- 12.- Maisel; L., Probabilidad y estadística, Fondo Educativo Interamericano, Bogotá (1973).
- 13.- Mc. Quarrie; D. A., Stochastic approach to chemical kinetics, Methuen's monographs on applied probability and statistics, 3 (1967).
- 14.- Darvey; I. G. and Staff; P. J., Stochastic approach to first order chemical

- reactions kinetics, J. Chem. Phys. 44 [3] 990 - 7 (1966).
- 15.- Prigogine; I. and Nicolis; G., Self - organization in non - equilibrium systems, John Wiley and Sons, New York (1977).
- 16.- Haken; H., Synergetics, 2nd ed., Springer - Verlag, Heilderberg (1980).
- 17.- Frensdorff; H. K. and Pariser; R., Copolymerization as a markov chain, J. Chem. Phys. 39 [9] 2303 - 9 (1963).
- 18.- Montroll; E. W. and Shuler; K. E., The application of the theory of stochastic processes to chemical kinetics, Adv. Chem. Phys. 1 361 - 99 (1958).
- 19.- Gillespie; D. T., Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions, J. Phys. Chem. 81 [25] 2340 - 61 (1977).
- 20.- Green; M. E., Chemical applications of fluctuation spectroscopy, J. Chem. Ed. 61 [7] 600 - 5 (1984).
- 21.- Weissman; M. B., Fluctuation spectroscopy, Ann. Rev. Phys. Chem. 32 205 - 32 (1981).
- 22.- Feher; G. and Weissman; M., Fluctuation spectroscopy: determination of chemical reaction kinetics from the frequency spectrum of fluctuations, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70 [3] 870 - 5 (1973).