



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**DESCRIPCION ESTOCASTICA DE FENOMENOS
DE AGREGACION**

**Tesis que presenta:
M. EN C. ELIZABETH SALINAS BARRIOS**

Para obtener el grado de :

DOCTOR EN CIENCIAS

Asesor

DR. ROSALIO RODRIGUEZ ZEPEDA

Rosalio Rodríguez Zepeda
México, D.F., febrero de 1992.

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y la Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D.F., Tel.: 724-4600, Telefax: (5) 612-0885

A ROSALIO CON AMOR

**A MIS HIJAS LISI Y LUCY
CON CARIÑO**

**A MIS PADRES Y HERMANOS
A MIS SUEGROS**

A MIS AMIGOS

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Rosalío Rodríguez por la dirección y apoyo que me brindó durante la elaboración de este trabajo, así como también por su paciencia y comprensión.

También agradezco a los Drs. Leopoldo García - Colín, Luis Mier y Terán, José Luis del Río y Mariano López de Haro por sus valiosos comentarios sobre el trabajo. Así como al M. en C. Juan Manuel Zamora por su apoyo en el análisis numérico.

DESCRIPCION ESTOCASTICA DE FENOMENOS DE AGREGACION

INTRODUCCION GENERAL	1
CAPITULO I. ECUACION MAESTRA PARA PROCESOS DE AGREGACION	10
1.1. FORMULACIÓN DEL MODELO ESTOCÁSTICO	
1.1.1. Coagulación	
1.2.1. Fragmentación	
1.3.1. Agregación limitada por reacción y por difusión	
1.2. Ecuaciones para los momentos	
1.2.1. Desarrollo sistemático de la ecuación maestra	
1.2.2. Primeros Momentos de la distribución de probabilidad	
1.2.3. Momentos de la distribución de tamaños	
1.3. Solución de equilibrio	
CAPITULO 2. EFECTOS ESPACIALES EN LAS FLUCTUACIONES	26
2.1. Método de los Momentos Compuestos	
2.2. Límite continuo	
2.3. Fluctuaciones y Funciones de correlación	
CAPITULO 3. DESCRIPCION ESTOCASTICA DE UN AEROSOL LIQUIDO	38
3.1. Eventos elementales y ecuación maestra	
3.1.1. Ecuación para la distribución de tamaños, $Q(N,t)$	

- 3.1.2. Modelo generalizado
- 3.2. Momentos de la distribución $Q(N,t)$
- 3.3. Fluctuaciones en el límite continuo
- 3.4. Factor de Estructura
- 3.5. Efectos térmicos en un reactor nuclear
- 3.6. Discusión

CAPITULO 4. COAGULACION Y FRAGMENTACION EN EL MODELO DE FLORY-STOCKMAYER 60

- 4.1. Modelo de Flory-Stockmayer
- 4.2. Proceso de reacción
- 4.3. Coagulación Pure
 - 4.3.1. Funciones de correlación a tiempos iguales
 - 4.3.2. Funciones de correlación a dos tiempos
- 4.4. Fragmentación Pura
 - 4.4.1. Momentos de la distribución de tamaños
 - 4.4.2. Proceso de Difusión
- 4.5. Solución en equilibrio
- 4.6. Resultados y discusión

CAPITULO 5. AGREGACION REVERSIBLE EN EL MODELO DIAGONAL 85

- 5.1. Modelo Diagonal
- 5.2. Ecuación para $C_k(t)$
- 5.3. Momentos de $C_k(t)$
- 5.4. Funciones de Correlación
- 5.5. Exponentes Críticos
 - 5.5.1. Proceso Irreversible
 - 5.5.2. Proceso Reversible

CONCLUSIONES 113

REFERENCIAS 116

APENDICE 121

Deducción heurística de la ecuación de Smoluchowski

INTRODUCCION GENERAL

Los fenómenos de agregación ocurren en campos muy diversos de la ciencia y la tecnología. Ejemplos de ellos pueden encontrarse en fenómenos físicos como el crecimiento dendrítico [1], las propiedades de aerosoles [2,3] o en la cinética de polimerización y depolimerización [4,5,6]. En la química se presentan en la formación de geles [7,8] y en la floculación de coloides [9]; en la meteorología y ecología, intervienen en fenómenos como la formación de nubes [10], la coalescencia de partículas de humo [11, 12] y contaminación [2, 13, 14]. En ingeniería con frecuencia se encuentran los procesos de evaporación, nucleación y combustión de aerosoles que se desarrollan en turbinas, hornos y máquinas de combustión interna [15]. En medicina aparecen en el crecimiento de tumores [16], aglutinación anticuerpo-antígeno [17, 18], inmunología y agregación de eritrocitos [19], entre otros.

Dada la diversidad de situaciones en que ocurren los fenómenos de agregación es evidente que pueden ser analizados desde puntos de vista muy diferentes. Así por ejemplo, la conexión que existe entre la estadística de polímeros [20], percolación y los fenómenos críticos [21], los caracteriza en términos de leyes de escalamiento y universalidad. En este caso se estudian los sistemas de agregación considerando la evolución temporal de la distribución de tamaños de las partículas que se agregan para formar cúmulos más grandes o que se fragmentan para dar lugar a otros más pequeños. Por otra parte, la teoría de fractales [22,23], los describe en términos puramente geométricos, considerando que no es necesario describir el sistema en términos de un hamiltoniano, es decir, usando la mecánica estadística.

Los procesos de agregación han sido estudiados básicamente desde dos puntos de vista. Uno es exclusivamente geométrico y su principal objetivo es la investigación de la estructura fractal de los agregados [45,46]; el otro es macroscópico en donde se pretende describir la evolución temporal de los diferentes momentos de la distribución de tamaños, C_k [47,48,58,59]. Sin embargo, el tratamiento teórico usual de

éstos fenómenos es macroscópico y determinista. Se basa en ideas de campo medio y supone que las unidades se agregan independientemente de su distancia mutua. El problema fundamental es entonces describir la evolución temporal de la distribución de tamaño de cúmulos, $C_k(t)$, $k = (1, 2, \dots)$. Esta distribución describe la concentración de cúmulos de tamaño k que al tiempo t se han formado como consecuencia de los procesos de agregación que ocurren en el sistema. El primer sistema de ecuaciones macroscópicas que describen la dinámica de $C_k(t)$ fue propuesto por Smoluchowski en 1916 [24], y sigue siendo válido y usado. En esencia, von Smoluchowski reconoció que los fenómenos de crecimiento de cúmulos son procesos de reacción-difusión. Describió únicamente los procesos de agregación irreversible en términos de un conjunto infinito de ecuaciones cinéticas no lineales de primer orden para $C_k(t)$, de la forma

$$d_t C_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} C_i C_j - C_k \sum_j K_{kj} C_j, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Aquí $K_{ij} \equiv K(i, j)$ es el coeficiente o tasa de coagulación de cúmulos de tamaños i y j . La ecuación (1), describe las posibles reacciones de coalescencia entre cúmulos de tamaño finito y se le llama ecuación de coagulación de Smoluchowski. Esta ecuación puede generalizarse para incluir también el proceso inverso a la coagulación, a saber, la fragmentación [25, 26, 27]. Una deducción heurística de esta generalización se presenta en el apéndice y conduce a la ecuación de Smoluchowski para procesos de agregación reversible:

$$d_t C_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} (K_{j, k-j} C_j C_{k-j} - F_{j, k-j} C_k) - \sum_{j=1}^{\infty} (K_{kj} C_k C_j - F_{kj} C_{k+j}), \quad k = 2, 3, \dots$$

$$d_t C_1(t) = - \sum_{j=1}^{\infty} (K_{1j} C_1 C_j - F_{1j} C_{1+j}) \quad (2)$$

En esta ecuación $F_{ij} \equiv F(i, j)$ es el coeficiente o tasa de fragmentación de cúmulos de tamaño $i+j$ en cúmulos de tamaños i y j , respectivamente. Este sistema de ecuaciones no lineales que describen las posibles reacciones de

coagulación y de fragmentación entre cúmulos de tamaño finito (partículas sol), es en realidad una ecuación de balance para la concentración $C_k(t)$. Los dos primeros términos del miembro derecho representan la formación de un cúmulo grande de tamaño k a partir de cúmulos más pequeños y el rompimiento de un cúmulo tamaño k en otros de tamaño menor. Los términos restantes representan el cambio debido a la coagulación de cúmulos de tamaño k con otros cúmulos y el rompimiento de cúmulos grandes en cúmulos de tamaño k . Los coeficientes de coagulación, K_{ij} , y de fragmentación, F_{ij} , representan, respectivamente, la rapidez temporal de cambio o tasa con que los cúmulos i y j coalescen y con que un cúmulo de tamaño $i+j$ se rompe. La forma específica de éstas cantidades depende del mecanismo particular de agregación y de fragmentación de los cúmulos. Algunos ejemplos de éstos coeficientes que se usan con frecuencia en la literatura se presentan en la Tabla 1.

La ecuación de Smoluchowski (2) es una ecuación determinista, formulada bajo la aproximación de campo medio en donde las partículas reaccionan independientemente de la distancia que las separa. Esto es, ignora totalmente la dependencia espacial de C_k así como las correlaciones entre las posiciones de las partículas que reaccionan, por lo tanto, no toma en cuenta las fluctuaciones en la concentración. Estrictamente, las fluctuaciones sólo pueden ignorarse si el volumen V o la masa M del sistema son infinitamente grandes. Sin embargo, en muchos sistemas reales e importantes, como puede ser un reactor químico de polimerización, el número de unidades básicas (monómeros) así como el volumen que ocupan es finito, y las fluctuaciones pueden ser no sólo importantes, sino esenciales. Es en ellas en donde se encuentra escondida mucha información de interés como es la producción, dispersión y disipación de correlaciones o efectos de memoria y sus efectos sobre diversas propiedades de transporte. Por otra parte, es importante tomarlas en cuenta porque son una medida de la validez de la misma teoría de campo promedio, la cual sólo se justifica cuando las fluctuaciones son despreciables.

Cualquier evento que tenga como consecuencia la creación de partículas, o la aniquilación de partículas existentes, es estrictamente hablando un evento probabilístico. Por lo tanto, una descripción completa de sistemas de agregación sólo es posible en términos de distribuciones de probabilidad y ecuaciones estocásticas. Ahora bien, aunque en la mayoría de los casos las fluctuaciones son y permanecen pequeñas, en algunas situaciones pueden aumentar considerablemente. Este es el caso, por ejemplo, de un sistema coagulante que se encuentra cerca de la transición de gelación [41] o cuando un sistema alcanza un estado inestable en donde pueden desarrollarse estructuras macroscópicas en la distribución espacial

de los reactantes [91]. En consecuencia, puesto que la magnitud de las fluctuaciones es una medida de la validez de la teoría de campo medio, es de interés tanto teórico como práctico el estudiar las fluctuaciones espaciales alrededor del enfoque de campo medio de Smoluchowski.

PROCESO	F_{ij}	K_{ij}
COAGULACION BROWNIANA EN EL REGIMEN CONTINUO [13,14]	-	$(i^{1/3}+j^{1/3})(i^{-1/3}+j^{-1/3})$
COAGULACION BROWNIANA EN FLUJO MOLECULAR LIBRE [13]	-	$(i^{1/3}+j^{1/3})^2(i^{-1}+j^{-1})^{1/2}$
COAGULACION POR SEDIMENTACION GRAVITACIONAL [11]	-	$ i^{1/3}-j^{1/3} (i^{1/3}+j^{1/3})^2$
COAGULACION EN FLUJO CORTANTE [12]	-	$(i^{1/3}+j^{1/3})^3$
POLIMERO RAMIFICADO CON UNIONES A-A [28]	ij	ij
POLIMERO RAMIFICADO CON UNIONES A-B [28,29]	$i + j$	$i + j$
MODELO DE POLIMERO LINEAL [28]	1	1
MODELO MATEMATICO [30,31]	$j\delta_{ij}$	$j\delta_{ij}$
MODELO DIAGONAL [32]	$d_i\delta_{ij}$	$r_i\delta_{ij}$
MODELO MATEMATICO [33]	$(i + j)^\alpha$ $\alpha > -1$	$(i + j)^\alpha$ $\alpha > -1$

TABLA 1. MODELOS PARA LOS KERNELES DE COAGULACION K_{ij} Y DE FRAGMENTACION F_{ij} , PARA DIVERSOS PROCESOS DE AGREGACION

Más aún, como es bien sabido, en la vecindad de las transiciones de fase las fluctuaciones se amplifican y pueden ser el factor dominante en la dinámica del sistema. En los procesos de agregación, dependiendo de la forma explícita de K_{ij} y F_{ij} , la teoría macroscópica predice una transición de fase: para un valor bien definido de la concentración se forma un cúmulo de tamaño infinito; a este fenómeno se le llama gelación. Para cierta clase de coeficientes de coagulación y para condiciones iniciales particulares de (1), esta transición puede caracterizarse por ciertos exponentes críticos, los cuales pueden ser calculados. De hecho existen diversos tratamientos para el estudio de la gelación en los que pueden calcularse los exponentes críticos y otras propiedades tales como la dimensión fractal de los cúmulos [34,35]. Estas características y analogías ya sugieren desarrollar una descripción estocástica más completa de los procesos de agregación.

La contribución principal de este trabajo es ofrecer un punto de vista alternativo a los métodos geométrico y macroscópico mencionados anteriormente para describir la dinámica de fenómenos de agregación. Se desarrolla una descripción estocástica para los casos de agregación tanto reversible como irreversible, que permita analizar la influencia de las fluctuaciones y de las inhomogeneidades espaciales sobre algunas propiedades dinámicas de diversos procesos de agregación. Debe mencionarse que aunque el caso de agregación irreversible ha sido analizado recientemente con métodos similares por van Dongen y Ernst [36,37], su análisis sólo es aplicable a procesos de agregación irreversible y para un sólo kernel de coagulación particular.

La idea básica de nuestro método consiste en suponer que los procesos de coagulación, fragmentación y evaporación que ocurren en una gran variedad de fenómenos de agregación, son procesos estocásticos Markovianos, cuya dinámica se describe en términos de la ecuación maestra de Pauli. Mostramos que la descripción determinista usual basada en la ecuación de Smoluchowski, Ec.(2), para la distribución de tamaños $C_k(t)$, se obtiene como un caso particular de nuestra descripción estocástica, a saber: $C_k(t)$ es sólo el primer momento de la distribución de probabilidad conjunta $P(m,t)$ que obedece la ecuación maestra. Por lo tanto, esta descripción mesoscópica además de que contiene a la descripción macroscópica usual permite extraer, en principio, toda la información adicional contenida en momentos de orden superior de $P(m,t)$. Es importante señalar que este método permite analizar cualquier tipo de fenómeno de agregación con tal de que pueda modelarse mediante un proceso estocástico Markoviano. La validez de esta hipótesis sólo puede compararse a posteriori en términos de la comparación de los resultados experimentales.

Sin embargo, como bajo esta hipótesis de Markovicidad se recupera la descripción de Smoluchowski como un caso particular, y ya que esta descripción ha sido exitosa para describir muchos procesos de agregación, estos resultados proporcionan una base razonable a la hipótesis Markoviana.

Como se ha dicho anteriormente, esta descripción estocástica es general en el sentido que puede usarse para analizar cualquier proceso que satisfaga la hipótesis Markoviana. Para ilustrar este método consideraremos cuatro aplicaciones originales de modelos específicos de agregación, los cuales representan situaciones físicas muy distintas. Consideramos un aerosol líquido, un modelo de reactor nuclear subcrítico, un modelo de reactor de polimerización linealizado y el modelo diagonal reversible. En estos dos últimos modelos se calculan otras cantidades físicas importantes susceptibles de ser medidas experimentalmente, como son diversos momentos de la distribución de tamaños que describen el tamaño y volumen medio de los cúmulos así como la dispersión total de luz. Para el modelo diagonal de agregación reversible se obtiene además el exponente crítico que describe el comportamiento de la distribución de tamaños en la vecindad del punto de gelación.

Para este propósito organizamos este trabajo de la siguiente manera. En el capítulo 1 analizamos los eventos elementales que dan lugar a los procesos de agregación reversible (coagulación y fragmentación) y construimos explícitamente la ecuación maestra para la función de distribución de probabilidad conjunta asociada. Puesto que para la mayoría de los kernels de agregación (Tabla 1) la ecuación maestra resulta ser no lineal, en este capítulo también hacemos el desarrollo sistemático de esta ecuación en potencias inversas del volumen V ocupado por el sistema utilizando el método de van Kampen [36]. Usando este método mostramos que a orden dominante, $V^{1/2}$, la ecuación maestra genera la ecuación de Smoluchowski, Ec.(2). Al siguiente orden, V^0 , la ecuación maestra se reduce a una ecuación de Fokker-Planck lineal multivariada cuyos coeficientes de arrastre y de difusión están dados explícitamente en función de los kernels de agregación K_{ij} y F_{ij} . De esta manera se obtienen a su vez ecuaciones para los momentos de la distribución condicional de probabilidad y en términos de estas ecuaciones construimos ecuaciones para los cumulantes factoriales. En este capítulo también definimos los momentos de $C_k(t)$ e indicamos su relación con cantidades físicas como son el tamaño medio de cúmulos y la dispersión total de luz. Finalmente discutimos las condiciones bajo las cuales existe una solución de equilibrio de la ecuación maestra para agregación reversible.

En el capítulo 2 usamos el método de los momentos compuestos [36] que permite obtener en el límite continuo las ecuaciones discretas anteriores, introduciendo de esta manera efectos espaciales en las ecuaciones para los momentos y cumulantes factoriales obtenidas en el capítulo 1 [38]. A pesar de que las inhomogeneidades espaciales pueden incorporarse de diferentes maneras a una descripción estocástica [67-69], este método tiene la gran ventaja de que no es necesario definir explícitamente una densidad de probabilidad en un espacio funcional de probabilidades. En este capítulo deducimos a partir de las ecuaciones para los cumulantes factoriales obtenidas en el capítulo 1 las ecuaciones para las funciones de correlación a un tiempo y a dos tiempos en dos puntos espaciales distintos en el límite continuo.

En el capítulo 3 estudiamos un modelo de aerosol en el cual pueden ocurrir los procesos de evaporación, condensación y fragmentación. Calculamos las ecuaciones para los cumulantes factoriales en el límite continuo. Posteriormente, para el caso particular en el que el proceso de evaporación domine a la fragmentación y a la coagulación, se obtiene analíticamente la función de correlación de densidades en equilibrio y el factor de estructura dinámico.

Otro caso particular estudiado en este capítulo es un aerosol en un reactor nuclear en el cual el único fenómeno de agregación considerado es la fisión (fragmentación). Pero en este caso se considera no sólo al número de partículas como variable estocástica, sino también a la temperatura. Para este modelo de aerosol se obtienen analíticamente las fluctuaciones en equilibrio y las funciones de correlación densidad-densidad, densidad-temperatura y temperatura-temperatura en equilibrio.

En el capítulo 4 ejemplificamos el método descrito en los capítulos 1 y 2, considerando un tipo especial de kernels de coagulación y fragmentación que describen diversos procesos físico-biológicos [39], el modelo estilizado de Flory-Stockmayer. El caso irreversible en donde sólo se considera fragmentación, es particularmente apropiado para estudiar depolimerización, puesto que la degradación de las ligaduras en los polímeros produce fragmentación [29,41]. Analizamos primero el proceso de coagulación y obtenemos la función de correlación de densidades en el límite continuo a tiempos iguales y a dos tiempos. Posteriormente, estudiamos el proceso de fragmentación, y para este caso deducimos una ecuación para el primer momento de la correspondiente función de distribución de probabilidad. Después resolvemos esta ecuación analíticamente para condiciones iniciales arbitrarias y obtenemos la función de distribución de tamaño de partícula, $C_k(t)$. A través de los

momentos de esta distribución evaluamos numéricamente el número promedio de cúmulos de tamaño k y la dispersión total de luz. Posteriormente tomamos el límite continuo de las ecuaciones discretas para el primer y segundo momento de la función de distribución de probabilidad y calculamos numéricamente las mismas cantidades mencionadas anteriormente con el propósito de exhibir el efecto de las inhomogeneidades espaciales sobre propiedades medibles del sistema. Obtenemos las ecuaciones para las funciones de correlación densidad-densidad a tiempos iguales y a tiempos diferentes para condiciones iniciales arbitrarias. Evaluamos numéricamente la primera y encontramos que las fluctuaciones permanecen siempre pequeñas. Esto era de esperarse puesto que durante todo el proceso de fragmentación el sistema es estable y no se acerca a ningún punto inestable asociado con transiciones de fase. Por último consideramos simultáneamente los dos fenómenos de agregación, analizamos como el efecto de fragmentación inhibe a la coagulación y obtenemos la solución estacionaria de la distribución de probabilidad de los efectos espaciales en ambos casos.

En el capítulo 5 presentamos el modelo diagonal generalizado para el cual puede demostrarse rigurosamente que exhibe gelación. Obtenemos las ecuaciones para las fluctuaciones en la densidad de cúmulos en el límite continuo y resolvemos numéricamente el sistema de ecuaciones en función del tiempo y para diferentes condiciones iniciales. Estos resultados numéricos muestran explícitamente cómo crecen las fluctuaciones en la vecindad del punto de gelación. Finalmente proponemos un método para determinar analíticamente en el caso homogéneo, los exponentes críticos que describen el comportamiento de $C_k(t)$ en la vecindad del punto de gelación tanto para el caso irreversible como en el reversible.

En las conclusiones hacemos un análisis crítico de los resultados obtenidos e indicamos algunas posibilidades de extensión de este trabajo.

Es importante señalar nuevamente que este método estocástico es válido en el caso en que las fluctuaciones son y se mantienen pequeñas, entonces sería útil poder comparar los resultados obtenidos en los capítulos 3 - 5 con datos experimentales. Sin embargo, no disponemos ni de resultados experimentales de dispersión de luz para el modelo estilizado de Flory-Stockmayer ni tampoco de monitoreo de correlaciones densidad-temperatura o autocorrelación de temperatura en un reactor nuclear. Pero como ya se ha dicho el primer momento de la distribución de probabilidad es la distribución de tamaños, cantidad macroscópica que ya ha sido completamente comprobada tanto analítica como experimentalmente, lo que da

certeza de que este tipo de análisis es válido para estudiar fenómenos de agregación. Además para el modelo diagonal se comprueba numéricamente que el segundo momento de la distribución de probabilidad se mantiene finito, condición necesaria para que sea aplicable el método de van Kampen. Por último es importante señalar que el programa numérico utilizado es general en el sentido de que es posible incorporar cualquier kernel de agregación deseado y así poder estudiar diversos sistemas físicos de interés.

CAPITULO 1.

ECUACION MAESTRA PARA PROCESOS DE AGREGACION

Un proceso de agregación reversible arbitrario puede ser representado esquemáticamente por el siguiente mecanismo de reacción:



en donde A_i denota un cúmulo que contiene i unidades elementales (monómeros, partículas, gotas,...) y F_{ij} , K_{ij} representan los coeficientes o tasas (kerneles) de fragmentación y coagulación, respectivamente. Sin embargo, como se mencionó en la introducción, el tratamiento usual de estos fenómenos es exclusivamente determinista, está basado en teorías de campo promedio e ignora totalmente las fluctuaciones espaciales y temporales en la distribución de tamaños, así como las correlaciones que existen entre las posiciones de las partículas que reaccionan.

En este capítulo consideraremos a la coagulación y a la fragmentación espontánea de partículas como procesos estocásticos Markovianos y desarrollaremos una descripción basada en la ecuación maestra [36]. Por simplicidad, construiremos primero la contribución del proceso de coagulación, T_c , a la ecuación maestra y posteriormente obtendremos la contribución debida a la fragmentación, T_f . Agrupando los resultados obtendremos la ecuación maestra para la distribución de probabilidad $P(\mathbf{m}, t)$ del número de cúmulos de tamaño k al tiempo t :

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = T_c + T_f \quad (1.2)$$

También haremos un análisis de los fenómenos de agregación limitados por difusión (DLA) y los limitados por reacción (RLA) para así identificar qué tipo de procesos estudiaremos. Mostraremos que la ecuación de Smoluchowski, Ec.(2), se obtiene como un caso particular de nuestro formalismo al hacer un desarrollo sistemático de la ecuación maestra.

También obtendremos las ecuaciones para los momentos de $P(\mathbf{m}, t)$ para cualquier clase de kernels de coagulación y fragmentación.

1.1. Formulación del modelo estocástico

Consideremos un sistema cerrado, espacialmente homogéneo y confinado en un volumen V . El sistema consta de N unidades y en cada instante de tiempo está caracterizado por una distribución de tamaños $\{m_k\}$, en donde m_k denota el número de cúmulos que contienen k -unidades (k -meros), con $k = 1, 2, \dots, N$. A un nivel mesoscópico identificaremos un estado del sistema con cada realización de esta distribución de tamaños, la cual se denotará por el vector $\mathbf{m} = \{m_k\}$. Claramente, \mathbf{m} es entonces una variable estocástica a la que es necesario asociar una cierta probabilidad $P(\mathbf{m}, t)$, la cual, debido a la homogeneidad espacial del sistema, no depende de las coordenadas \mathbf{r} . En consecuencia $P(\mathbf{m}, t)$ representa la probabilidad de que el número de cúmulos de tamaño k al tiempo t esté dado por m_k . Las probabilidades de transición entre diferentes estados del sistema están determinadas por los coeficientes o tasas de coagulación K_{ij} y de fragmentación F_{ij} que, en general, son funciones de \mathbf{m} . La dependencia explícita se debe a las características específicas del proceso de agregación, como ya se ha mencionado en la Introducción (ver Tabla 1).

Suponiendo que los procesos físicos de coagulación y fragmentación sean procesos Markovianos, la evolución temporal de $P(\mathbf{m}, t)$ estará descrita por una ecuación maestra [36,37]. Aquí nos referiremos a esta ecuación en su sentido original, a saber, como la forma diferencial de la ecuación de Chapman-Kolmogorov la cual representa una condición necesaria para que un proceso estocástico sea Markoviano y expresa el balance de probabilidad para $P(\mathbf{m}, t)$:

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = \sum_{\mathbf{m}'} [W_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} P(\mathbf{m}', t) - W_{\mathbf{m}'\mathbf{m}} P(\mathbf{m}, t)] \quad (1.1.1)$$

El primer término es la ganancia debida a las transiciones de otros estados \mathbf{m}' , y el segundo término es la pérdida debido a las transiciones hacia otros estados. Las probabilidades de transición por unidad de tiempo $W_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$ y $W_{\mathbf{m}'\mathbf{m}}$ son positivas y es en ellas en donde se encuentra la física del sistema. En principio éstas cantidades pueden calcularse a partir de tratamientos más fundamentales como la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo (Regla de Oro de Fermi), o a partir de análisis cinéticos para diferentes valores del número de Knudsen. En este trabajo nos limitaremos a modelarlos fenomenológicamente y no daremos una interpretación molecular de los mismos.

Debe hacerse notar que en la ecuación maestra existen de hecho dos escalas temporales. Una asociada con los eventos elementales que dan lugar a la forma explícita de W_{mm} , y que ocurren en tiempos muy cortos comparados con la otra escala que es la de evolución de $P(m,t)$. Para un proceso Markoviano estas dos escalas están bien separadas.

1.1.1. Coagulación.

Supongamos que al tiempo $t+\Delta t$ el sistema se encuentra en el estado $[m_1, m_2, \dots, m_N]$. Δt se escoge lo suficientemente pequeño de manera que en el intervalo $(t, t+\Delta t)$ sólo exista en todo el sistema a lo más una coalescencia. Esto es equivalente a considerar a la coagulación como un proceso estocástico de un sólo paso [42,43]. Nótese que el proceso de coalescencia de dos cúmulos durante el intervalo de tiempo Δt está asociado a los siguientes eventos elementales excluyentes:

- i) coagulación entre cúmulos del mismo tamaño,
- ii) coagulación entre cúmulos de diferente tamaño,
- iii) ausencia de coagulación.

Ahora calcularemos las probabilidades de cada evento elemental. Si el proceso de coagulación es de un solo paso, sólo son posibles transiciones entre estados m_c definidos como

$$m_c = (m_1, m_2, \dots, m_i+1, \dots, m_j+1, \dots, m_{i+j}-1, \dots), \quad (1.1.2)$$

y la probabilidad asociada con ellos es $P(m_c, t)$. La probabilidad de que dos partículas coagulen en el intervalo $(t, t+\Delta t)$ es inversamente proporcional al volumen V , puesto que hemos supuesto que los cúmulos se encuentran distribuidos uniformemente en V . Ahora bien, la probabilidad de que dos partículas del mismo tamaño coagulen es proporcional al número de combinaciones posibles de cúmulos de tamaño (m_i+2) tomados de dos en dos, esto es, $(m_i+2)(m_i+1)$. Entonces la probabilidad asociada al evento i) está dada por $V^{-1}(m_i+2)(m_i+1) K_{i,i} \Delta t$. Por otro lado, la probabilidad de que coagulen dos partículas de diferente tamaño en Δt debe ser proporcional al número de cúmulos presentes $(m_i+1)(m_j+1)$. En consecuencia, la probabilidad correspondiente al evento ii) es $V^{-1}(m_i+1)(m_j+1) K_{i,j} \Delta t$. Sumando ambas probabilidades el sistema pasará del estado m_c al estado deseado en Δt con la probabilidad

$$1/2 V^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{i,j} P(m_c, t) [(m_i+1+\delta_{i,j})(m_j+1)] \Delta t. \quad (1.1.3)$$

Finalmente, la probabilidad de que no ocurra coagulación en el intervalo Δt está dada por

$$\sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} P(\mathbf{m}, t) [1 - 1/2 V^{-1} (m_j - \delta_{ij}) m_i] \Delta t. \quad (1.1.4)$$

en donde el segundo término de la ecuación anterior representa la probabilidad de que dos partículas coagulen independientemente de su tamaño.

Como las probabilidades de los eventos elementales son mutuamente excluyentes, la probabilidad $P(\mathbf{m}, t + \Delta t)$ de tener al sistema en el estado \mathbf{m} al tiempo $t + \Delta t$, resulta ser

$$\begin{aligned} P(\mathbf{m}, t + \Delta t) = & 1/2 V^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} P(\mathbf{m}_c, t) [(m_i + 1 + \delta_{ij})(m_j + 1)] \Delta t + \\ & + \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} P(\mathbf{m}, t) [1 - 1/2 V^{-1} (m_j - \delta_{ij}) m_i] \Delta t. \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

De esta ecuación se sigue que

$$\begin{aligned} \frac{P(\mathbf{m}, t + \Delta t) - P(\mathbf{m}, t)}{\Delta t} = & 1/2 V^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} [P(\mathbf{m}_c, t) [(m_i + 1 + \delta_{ij})(m_j + 1)] + \\ & + P(\mathbf{m}, t) (m_j - \delta_{ij}) m_i] \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

y cuando $\Delta t \rightarrow 0$ obtenemos la ecuación diferencial

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{m}, t) = & 1/2 V^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} [P(\mathbf{m}_c, t) (m_i + 1 + \delta_{ij})(m_j + 1) + \\ & + P(\mathbf{m}, t) (m_j - \delta_{ij}) m_i], \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

Definiendo el operador

$$\Delta_{ij} f(\mathbf{m}) \equiv f[\{m_k + (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k})\}] - f(\mathbf{m}) \quad (1.1.8)$$

la ecuación anterior se reescribe en forma más compacta como

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = T_c \equiv 1/2 V^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij} [P(\mathbf{m}, t) (m_j - \delta_{ij}) m_i] \quad (1.1.9)$$

Dada una condición inicial $P(\mathbf{m},0)$, esta ecuación describe la evolución temporal de la probabilidad condicional $P(\mathbf{m},t)$ asociada con el proceso de coagulación.

1.1.2. Fragmentación

Los eventos elementales asociados con la fragmentación [38] pueden describirse de la siguiente manera: en un intervalo de tiempo Δt , cualquier $(i+j)$ -mero puede fragmentarse en un i -mero y un j -mero con probabilidad $F_{ij}\Delta t$. Si suponemos que al tiempo $t+\Delta t$ tenemos el estado $\mathbf{m} = \{m_k\}$ y hacemos Δt lo suficientemente pequeño para que sólo ocurra una fragmentación durante el intervalo $(t,t+\Delta t)$, existen dos eventos elementales diferentes por los cuales este estado inicial puede evolucionar en el tiempo.

- i) la fragmentación de un $(i+j)$ -mero dando lugar a un i -mero y un j -mero,
- ii) no ocurre fragmentación.

Consideremos cada uno de ellos separadamente. Si el sistema alcanza el estado deseado a través del primer tipo de evento, se encontrará al tiempo t en el estado

$$\mathbf{m}_f = \{m_1, m_2, \dots, m_i-1, \dots, m_j-1, \dots, m_{i+j}+1, \dots, m_N\}.$$

La probabilidad condicional asociada con esta distribución es $P(\mathbf{m}_f, t)$. Por otra parte, la probabilidad de que un $(i+j)$ -mero se fragmente en un i -mero y un j -mero en el intervalo $(t,t+\Delta t)$ es $(m_{i+j}+1) F_{ij} \Delta t$ y por lo tanto la probabilidad asociada a este evento será

$$1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} (m_{i+j} + 1) P(\mathbf{m}_f, t) \Delta t. \quad (1.1.10)$$

Finalmente, si no ocurre ninguna fragmentación, la probabilidad asociada durante el intervalo $(t,t+\Delta t)$ está dada por

$$P(\mathbf{m}, t) [1 - \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta t] \quad (1.1.11)$$

Agrupando estas dos probabilidades mutuamente excluyentes, obtenemos la probabilidad $P(\mathbf{m}, t+\Delta t)$ de encontrar al sistema en el estado \mathbf{m} al tiempo $t+\Delta t$. Tomando el límite $\Delta t \rightarrow 0$ obtenemos la ecuación

diferencial:

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = 1/2 \sum_{i+j=1}^{\infty} F_{ij} [P(\mathbf{m}_f, t)(m_{i+j}+1) - P(\mathbf{m}, t)m_{i+j}] \quad (1.1.12)$$

Nuevamente, introduciendo el operador

$$\Delta_{ij}^* f(\mathbf{m}) \equiv f[\{m_k - (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k})\}] - f(\mathbf{m}) \quad (1.1.13)$$

la ecuación anterior se reescribe como

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = T_f \equiv 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij}^* [m_{i+j} P(\mathbf{m}, t)]. \quad (1.1.14)$$

Esta es la contribución a la ecuación maestra asociada al proceso de fragmentación.

Sumando las Ecs. (1.1.9) y (1.1.14) obtenemos la ecuación maestra general para un proceso de agregación reversible:

$$\begin{aligned} \partial_t P(\mathbf{m}, t) = 1/2 V^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij} [P(\mathbf{m}, t) (m_j - \delta_{ij}) m_i] + \\ + 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij}^* [m_{i+j} P(\mathbf{m}, t)]. \end{aligned} \quad (1.1.15)$$

Esta ecuación hay que resolverla para condiciones iniciales determinadas. En este trabajo consideraremos condiciones monodispersas y polidispersas, las cuales se especificarán en el análisis de cada modelo.

Por último, en esta sección haremos un análisis de los diferentes tipos de agregación que pueden ocurrir, para de acuerdo con esto especificar el fenómeno de agregación que introduciremos a través de diversos kernels en este trabajo.

1.1.3. Agregación limitada por reacción y por difusión

En los sistemas de reacción-difusión los reactantes pueden ser transportados por difusión. Entonces podemos distinguir dos escalas de tiempo fundamentales: el tiempo de difusión, t_D , y el tiempo de reacción, t_R . El primero es el tiempo necesario para que dos cúmulos entren

en contacto vía difusión y t_R es el tiempo que tardan en reaccionar al aproximarse entre sí y formar una unión química. Si el tiempo de reacción es mucho mayor que el tiempo de difusión, $t_D \ll t_R$, se dice que el proceso está limitado por reacción (RLA). Por otro lado, si la escala temporal de reacción es despreciable comparada con la de difusión, $t_R \ll t_D$, decimos que el proceso está limitado por difusión (DLA) [44]. Un ejemplo típico de un proceso DLA es la coagulación Browniana que ocurre en aerosoles. Ejemplos de procesos RLA son las reacciones que ocurren en un tanque de polimerización agitado, en el cual el proceso de difusión es eliminado por la agitación. Otros ejemplos son reacciones de polimerización para las cuales Flory [29] estimó que la probabilidad de que ocurra una reacción de coagulación es del orden de 10^{-9} para reacciones cúmulo-monómero y de 10^{-13} para reacciones cúmulo-cúmulo.

En este trabajo nos restringiremos a los procesos limitados por reacción, RLA. Para entender su comportamiento cualitativo, definimos como P_0 a la probabilidad de que al entrar en contacto dos cúmulos reaccionen dando lugar a un cúmulo más grande el cual continuará difundiendo, chocando y agregándose con otros. Esta probabilidad de reacción es muy pequeña, dando lugar a una tasa muy lenta de agregación. Este tipo de procesos está caracterizado por la estructura del cúmulo, la evolución temporal de la agregación y el tiempo de evolución de la distribución de masa del cúmulo.

1.2. Ecuaciones para los momentos

Si K_{ij} y F_{ij} son funciones arbitrarias de m , la ecuación maestra se dice que es no-lineal y en muy pocos casos es posible resolverla analíticamente en forma exacta para condiciones iniciales arbitrarias. Por esta razón es importante desarrollar métodos de aproximación. Con esta idea van Kampen [43] elaboró un método de desarrollo sistemático de la ecuación maestra en potencias del inverso de un parámetro pequeño Ω , que mide el tamaño del sistema y que controla la magnitud de las fluctuaciones. En nuestro caso, este parámetro es el volumen V del sistema. La hipótesis básica en la que se apoya este método es que para sistemas grandes las fluctuaciones son pequeñas comparadas con los valores promedio. De acuerdo con lo anterior, para un sistema de tamaño V , las fluctuaciones serán de orden $V^{1/2}$ y su efecto en las propiedades macroscópicas será entonces de orden $V^{-1/2}$. En consecuencia, el tamaño del sistema es un parámetro que mide la importancia relativa de las fluctuaciones.

1.2.1. Desarrollo sistemático de la ecuación maestra

Siguiendo el método de van Kampen, supondremos que en nuestro sistema la variable $m_k(t)$ contiene una parte macroscópica $V\phi_k(t)$ de orden V , y una parte fluctuante $V^{1/2}\xi_k(t)$ de orden $V^{1/2}$, esto es,

$$m_k(t) \equiv V\phi_k(t) + V^{1/2}\xi_k(t) \quad (1.2.1)$$

La distribución de probabilidad $P(\mathbf{m},t)$ se reemplaza entonces por una distribución $\Pi(\xi,t)$ para las fluctuaciones $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots)$, de modo que

$$P(\mathbf{m},t) = V^{-1/2}\Pi(\xi,t) \quad , \quad (1.2.2)$$

en donde el factor $V^{-1/2}$ se ha introducido para normalizar a $\Pi(\xi,t)$ dado que $P(\mathbf{m},t)$ está normalizada. Los operadores de diferencias Δ_{ij} y Δ_{ij}^* definidos por la Ecs.(1.1.8) y (1.1.13) se reescriben como operadores diferenciales con la ayuda de la Ec.(1.2.1), en términos de las nuevas variables ξ_k de la siguiente forma,

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} &= \exp \left[V^{-1/2} \sum_{k=1}^{\infty} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \frac{\partial}{\partial m_k} \right] - 1 \\ &= \exp (V^{-1/2} D_{ij}) - 1 \quad , \end{aligned} \quad (1.2.3a)$$

$$\Delta_{ij}^* = \exp (V^{-1/2} D_{ij}^*) - 1 \quad , \quad (1.2.3b)$$

en donde

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^{\infty} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \frac{\partial}{\partial \xi_k} \quad , \quad D_{ij}^* = -D_{ij} \quad . \quad (1.2.4)$$

Cuando $V \rightarrow \infty$, puede hacerse un desarrollo en serie de Taylor de las Ecs.(1.2.3) obteniendo las siguientes expresiones

$$\Delta_{ij} = V^{-1/2} D_{ij} + \frac{1}{2} V^{-1} D_{ij}^2 + \theta(V^{-3/2}) \quad , \quad (1.2.5a)$$

$$\Delta_{ij}^* = V^{-1/2} D_{ij}^* + \frac{1}{2} V^{-1} D_{ij}^{*2} + \theta(V^{-3/2}) \quad . \quad (1.2.5b)$$

De acuerdo con la definición (1.2.1) encontramos que el miembro izquierdo de la ecuación maestra (1.1.15) se reescribe como

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{m}, t) = V^{-1/2} \frac{\partial \Pi}{\partial t} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial \Pi}{\partial \xi_k} \frac{\partial \xi_k}{\partial t} \quad , \quad (1.2.6)$$

en donde se ha usado de acuerdo con la Ec. (1.2.1) que

$$\frac{\partial \xi_k}{\partial t} = - V^{1/2} \frac{\partial \phi}{\partial t^k} \quad (1.2.7)$$

puesto que $P(\mathbf{m}, t)$ se calcula con m_k constante.

Para obtener una ecuación para la distribución de probabilidad $\Pi(\xi, t)$ sustituimos las Ecs. (1.2.1)-(1.2.7) en la Ec. (1.1.15) con el resultado

$$\begin{aligned} V^0 \frac{\partial \Pi}{\partial t} - V^{1/2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial \Pi}{\partial \xi_k} \frac{\partial \phi}{\partial t^k} &= 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \{V^0 (D_{ij}^2 \phi_{i+j} + D_{ij} \xi_{i+j}) + \\ &+ V^{1/2} (D_{ij} \phi_{i+j})\} \Pi + \\ &+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \{V^{1/2} (\phi_i \phi_j D_{ij})\} \Pi + \\ &+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} V^0 \{D_{ij} (\phi_i \xi_j + \phi_j \xi_i) + \\ &+ \phi_i \phi_j D_{ij}^2\} \Pi + O(V^{-1/2}) \quad (1.2.8) \end{aligned}$$

A orden V^0 , el desarrollo anterior se reduce

$$\begin{aligned} V^0: \quad \frac{\partial \Pi}{\partial t} &= 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \{D_{ij}^2 \phi_{i+j} + D_{ij} \xi_{i+j}\} \Pi \\ &+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \{D_{ij} (\phi_i \xi_j + \phi_j \xi_i) + 1/2 \phi_i \phi_j D_{ij}^2\} \Pi \quad (1.2.9a) \end{aligned}$$

y al orden dominante $V^{1/2}$ obtenemos la ecuación

$$\begin{aligned} V^{1/2}: \quad \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial \Pi}{\partial \xi_k} \frac{\partial \phi}{\partial t^k} &= - 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} D_{ij} \phi_{i+j} \Pi \\ &+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} (\phi_i \phi_j D_{ij}) \Pi \quad . \quad (1.2.9b) \end{aligned}$$

Usando la definición de D_{ij} , Ecs.(1.2.4), obtenemos que la Ec. (1.2.9a) se reescribe como

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Pi}{\partial t} = & 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \left\{ - \sum_{k=1}^{\infty} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \frac{\partial}{\partial \xi_k} \xi_{i+j} + \right. \\
& + \phi_{i+j} \sum_{k,s=1}^{\infty} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) (\delta_{is} + \delta_{js} - \delta_{i+j,s}) \frac{\partial^2}{\partial \xi_k \partial \xi_s} \left. \right\} \Pi \\
& + \sum_{k,j=1}^{\infty} \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} K_{ij} \phi_i (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \frac{\partial}{\partial \xi_k} (\xi_j \Pi) + \right. \\
& + 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} \sum_{k,s=1}^{\infty} K_{ij} \phi_i \phi_j (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) (\delta_{is} + \delta_{js} - \delta_{i+j,s}) \frac{\partial}{\partial \xi_k} \frac{\partial}{\partial \xi_s} \left. \right\} \Pi
\end{aligned} \tag{1.2.10}$$

Esta es una ecuación de Fokker-Planck lineal multivariada para $\Pi(\xi, t)$ en la que los coeficientes de arrastre y de difusión dependen explícitamente de los kernels K_{ij} y F_{ij} . Gobierna la evolución de las fluctuaciones en la concentración alrededor de su valor medio.

Por otro lado, al sustituir la Ec.(1.2.4) en (1.2.9b) obtenemos la ecuación de evolución para la parte sistemática de la concentración, es decir, la ecuación macroscópica asociada con el sistema

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \phi_k}{\partial t} = & 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \phi_{i+j} - \\
& - 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \phi_i \phi_j (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k})
\end{aligned} \tag{1.2.11a}$$

la cual desarrollando las deltas de kronecker, se reescribe como

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \phi_k}{\partial t} = & \sum_{i=1}^{\infty} F_{ik} \phi_{i+k} - 1/2 \phi_k \sum_{i=1}^{k-1} F_{i, k-i} + \\
& + 1/2 \sum_{i+j=k} K_{ij} \phi_i \phi_j - \phi_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} \phi_j
\end{aligned} \tag{1.2.11b}$$

Nótese que si identificamos la función ϕ_k con C_k , esta ecuación coincide exactamente con la ecuación de Smoluchowski, Ec.(2). Esto es, al hacer el desarrollo en Ω de la ecuación maestra recuperamos a orden dominante la ecuación macroscópica. Esto muestra que de nuestra descripción estocástica se deduce la descripción macroscópica usual. Además de esto, la

descripción estocástica tiene la ventaja de incorporar también las fluctuaciones alrededor de la parte macroscópica a través de la ecuación de Fokker-Planck (1.2.10).

1.2.2. Primeros momentos

De la ecuación de Fokker-Planck, Ec.(1.2.10), pueden obtenerse ecuaciones para los promedios y las covarianzas, definidos respectivamente como

$$\langle \xi_k(t) \rangle \equiv \sum_{\{\xi_k\}} \xi_k \Pi(\xi, t) , \quad (1.2.12)$$

$$\langle \langle \xi_k \xi_s \rangle \rangle = \langle \xi_k \xi_s \rangle - \langle \xi_s \rangle \langle \xi_k \rangle , \quad (1.2.13)$$

Las contribuciones a la ecuación para el primer momento debido a las reacciones puede obtenerse al multiplicar la Ec.(1.2.10), por $\xi_k(t)$ y sumando sobre todos los valores posibles. El resultado es

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \xi_k(t) \rangle &= \partial_t \langle \xi_k(t) \rangle_c + \partial_t \langle \xi_k(t) \rangle_f \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} A_{kj}(t) \langle \xi_j \rangle + \sum_{i,j=1}^{\infty} B_{i+j,k} \langle \xi_{i+j} \rangle \end{aligned} \quad (1.2.14)$$

en donde

$$A_{kj}(t) = \sum_{i=1}^{\infty} K_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) C_i(t) \quad (1.2.15)$$

$$B_{i+j,k} = F_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \quad (1.2.16)$$

De la misma manera pueden obtenerse ecuaciones para las covarianzas, multiplicando la Ec.(1.2.10) por $\xi_k \xi_s$ y sumando sobre todos los valores de ξ , con el resultado

$$\partial_t \langle \langle \xi_k \xi_s \rangle \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} A_{kj} \langle \langle \xi_j \xi_s \rangle \rangle + 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} B_{i+j,s} \langle \langle \xi_{i+j} \xi_k \rangle \rangle \quad (1.2.17)$$

Por otra parte, se obtienen ecuaciones más sencillas si se introduce la

definición de cumulante factorial, dada por

$$[\xi_k \xi_s] \equiv \langle\langle \xi_k \xi_s \rangle\rangle - \delta_{ks} \langle \xi_k \rangle \quad (1.2.18)$$

De acuerdo con esta expresión, obtenemos de (1.2.14) y (1.2.17) las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} d_t [\xi_k \xi_s] &= \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{kj} [\xi_j \xi_s] + A_{sj} [\xi_k \xi_j]\} - K_{ks} C_k C_s + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} \{B_{i+j,s} \langle\langle \xi_{i+j} \xi_k \rangle\rangle + B_{i+j,k} \langle\langle \xi_{i+j} \xi_s \rangle\rangle\} \\ &- F_{ks} C_{k+s} . \end{aligned} \quad (1.2.19)$$

Estas son las ecuaciones para los cumulantes factoriales y en el siguiente capítulo obtendremos a partir de ellas las funciones de correlación para algunos modelos de las tasas de coagulación y fragmentación.

Es importante señalar que las Ecs.(1.2.14), (1.2.17) y (1.2.19) obtenidas de la ecuación de Fokker-Planck, nos dan información acerca de las fluctuaciones en m_k , sin embargo no contienen aún una dependencia espacial. Esto se discutirá en el capítulo siguiente.

1.2.3. Momentos de la distribución de tamaños

De acuerdo con los resultados de la sección anterior, la función de distribución de tamaños $C_k(t)$ es sólo el primer momento de $P(\mathbf{m}, t)$. Sin embargo, los primeros momentos de $C_k(t)$ son cantidades que contienen información física del sistema y lo que es más importante, pueden medirse experimentalmente [27,57]. Empezaremos por definir el momento de orden ν de $C_k(t)$,

$$M^{(\nu)}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} k^\nu C_k(t) . \quad (1.2.20)$$

La concentración total de cúmulos en la dispersión como función del tiempo está dada por el momento cero,

$$M^{(0)}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k(t) = N_0 \quad (1.2.21)$$

Cuando se divide el primer momento,

$$M^{(1)}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} k C_k(t) , \quad (1.2.22)$$

entre el momento cero, se obtiene el tamaño promedio del cúmulo:

$$\bar{d} = M^{(1)}(t)/M^{(0)}(t) . \quad (1.2.23)$$

El segundo momento es proporcional al área superficial de las partículas que componen el sistema disperso

$$\pi M^{(2)}(t) = \pi \sum_{k=1}^{\infty} k^2 C_k(t) = A , \quad (1.2.24a)$$

en donde A es el área superficial total por unidad de volumen del fluido en el sistema disperso. El área superficial por partícula está dada por

$$\pi M^{(2)}(t)/M^{(0)}(t) = A/N_0 . \quad (1.2.24b)$$

El tercer momento es proporcional al volumen total de las partículas

$$\pi M^{(3)}(t)/6 = \pi \sum_{k=1}^{\infty} k^3 C_k(t)/6 = V \quad (1.2.25a)$$

en donde V es la fracción de volumen de material dispersado en el fluido. Si la densidad de partículas es independiente del tamaño, el tercer momento es proporcional a la concentración de masa del material. El volumen promedio está definido por

$$\bar{v} = V/N_0 = [\pi M^{(3)}(t)]/[6M^{(0)}(t)] . \quad (1.2.25b)$$

El cuarto momento es proporcional al área superficial total del material que se sedimenta en un fluido estacionario. Para partículas esféricas mayores que 1 μm , la velocidad terminal está dada por $c_s = \rho d^2 g / 18\mu$ en donde ρ es la densidad de la partícula, g es la magnitud de la aceleración de la gravedad y μ es la viscosidad del fluido. De acuerdo con lo anterior se encuentra [2] que la razón a la cual una superficie horizontal se cubre con material sedimentado está dada por $\pi \rho g M^{(4)}(t) / 72\mu$.

El quinto momento es proporcional al flujo de masa de material sedimentado y el sexto momento es proporcional a la luz total dispersada, b_{scat} , por las partículas cuando son mucho menores que la longitud de onda

(λ) de la radiación incidente [8]. Esto significa que nos encontramos en el límite de dispersión de Rayleigh. Entonces, la dispersión total de luz por un aerosol compuesto de partículas muy pequeñas, se obtiene de sumar la dispersión de las partículas individuales sobre todos los tamaños e índices de refracción, m , dando como resultado:

$$b_{\text{scat}}/I = (2\pi^5/3\lambda^4)[(m^2-1)(m^2+2)]^2 M^{(6)}(t) . \quad (1.2.26)$$

Aquí I es la intensidad de la onda dispersada cuando los cúmulos son mucho menores que λ . Para el caso de partículas cuyo tamaño sea del orden de la longitud de luz incidente, es necesario considerar leyes de dispersión más complejas a través de la teoría de Mie [56].

En los capítulos 4 y 5 calcularemos explícitamente algunas de estas propiedades para casos particulares de kernels de fragmentación y coagulación, el modelo estilizado de Flory-Stockmayer [41,49] y el modelo diagonal generalizado [32].

1.3. Solución en Equilibrio

Existe una gran variedad de situaciones en las cuales las reacciones reversibles, Ec.(1.1), son importantes [36,58,59], puesto que según aumentan de tamaño los cúmulos, su probabilidad de rompimiento es mayor. En este tipo de reacciones existen dos procesos competitivos que afectan la evolución temporal de la distribución de tamaño de cúmulos y sus momentos. La razón de coagulación K_{ij} disminuye el número de cúmulos en tanto que la razón de fragmentación F_{ij} los incrementa. Por lo tanto es de esperarse que para algunas clases de kernels exista un tiempo τ , tal que para tiempos $t \gg \tau$, se establece un balance entre los dos procesos llevando al sistema a un estado estacionario en el cual la distribución de tamaños de cúmulo y sus momentos no dependen del tiempo. Esto es, una característica importante de los procesos reversibles es la existencia de una solución estacionaria a diferencia de los fenómenos de agregación irreversible en donde se tiene una evolución temporal permanente y el número de cúmulo siempre decrece.

En este caso el sistema tiende a un estado único de equilibrio para el cual $\partial_t P = 0$, y que denotaremos como $P^e(m)$. Para calcular esta distribución de probabilidad es necesario hacer notar que los sistemas bajo consideración son sistemas físicos, finitos, cerrados y aislados. Aquí "físico" significa que existe una descripción microscópica en términos de un hamiltoniano; "cerrado" implica que no hay intercambio de materia con el exterior. El término "aislado" significa que no existen

fuerzas externas dependientes del tiempo actuando sobre el sistema. De acuerdo con la mecánica estadística de equilibrio, para este tipo de sistemas el sistema puede tener una distribución de equilibrio. Como los procesos involucrados se originan por interacciones físicas o químicas, para este tipo de sistemas también se satisface el principio de balance detallado que nos indica que para cada estado del sistema las transiciones al estado o fuera de él, deben equilibrarse entre sí [25,60]. Para la Ec. (1.1.15) esta condición se expresa como

$$V^{-1} K_{ij} \Delta_{ij} [(m_j - \delta_{ij}) m_i P^{eq}(\mathbf{m})] = F_{ij} m_{i+j} P^{eq}(\mathbf{m}) \quad (1.3.1)$$

para todos los pares (i,j) ; y en donde $P^{eq}(\mathbf{m})$ no es unívoca. Esto significa que los procesos reversibles, Ec. (1.1), se compensan exactamente en equilibrio y para cada pareja de valores (i,j) , cada término en el miembro derecho de la Ec. (1.1.15) se anula separadamente. En este trabajo sólo consideraremos modelos de kernels K_{ij} y F_{ij} que satisfagan la condición anterior.

La condición de balance detallado puede considerarse como un conjunto de relaciones de recurrencia para el cual puede calcularse $P^{eq}(\mathbf{m})$ a partir de una $P^{eq}(\mathbf{m}_0)$, en donde \mathbf{m}_0 es el estado que contiene M monómeros libres. $P^{eq}(\mathbf{m})$ debe de estar normalizada a la unidad. Una condición necesaria para la existencia de esta solución puede deducirse de la siguiente manera: consideremos un estado \mathbf{m}_b que contiene dos cúmulos menos que otro estado \mathbf{m}_a . Debe notarse que existen muchas trayectorias posibles que conecten estos dos estados en el espacio de estados, por lo tanto la solución está sobre determinada y sólo existirá para ciertas relaciones entre los kernels K_{ij} y F_{ij} . Por ejemplo, supongamos que \mathbf{m}_b contiene un cúmulo m_{i+j+k} y \mathbf{m}_a contiene tres cúmulos m_i, m_j, m_k . Por lo tanto sólo existen tres formas posibles de conectar estos estados, a saber,

$$m_b = \Delta_{i+j,k} \Delta_{ij} m_a = \Delta_{i+k,j} \Delta_{ik} m_a = \Delta_{j+k,i} \Delta_{jk} m_a \quad (1.3.2)$$

De acuerdo con la expresión anterior podemos expresar la condición de balance detallado para $P^{eq}(\mathbf{m}_a)$ y $P^{eq}(\mathbf{m}_b)$ en tres formas diferentes, dadas por

$$\begin{aligned} [K_{i+j,k} K_{ij}] / [F_{i+j,k} F_{ij}] &= [K_{i+k,j} K_{ik}] / [F_{i+k,j} F_{ik}] = \\ &= [K_{j+k,i} K_{jk}] / [F_{j+k,i} F_{jk}] \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

esta es una condición necesaria para que exista una solución de la ecuación (1.3.1). Esta última ecuación solo se satisface cuando los

kerneles K_{ij} y F_{ij} obedecen la siguiente relación

$$B_{ij} \equiv F_{ij}/K_{ij} = \lambda a_i a_j / a_{i+j} \quad (1.3.4a)$$

en donde $\{a_k\}$ está definido por

$$a_1 = 1, \quad a_k = \lambda^{k-1} \left(\prod_{j=1}^{k-1} B_{1j} \right)^{-1} \quad (1.3.4b)$$

Se tendría una pequeña complicación si para algún valor de k , supongamos que para $k = n$, $B_{1k} = 0$. Esto significaría que $K_{1n} = 0$ y $F_{1n} \neq 0$ pero debido a que se satisface balance detallado, no deben existir cúmulos de tamaño $(1+n)$ en el estado de equilibrio. Entonces para evitar esto, simplemente omitimos el número $(1+n)$ de nuestro conjunto de índices.

Puede demostrarse [45,65] que la condición (1.3.4) es suficiente para que exista una solución única de (1.3.1), a saber,

$$P^{eq}(\mathbf{m}) = [Z(\lambda, V, M)]^{-1} \prod_{k=1}^M [(\lambda V a_k)^{m_k}] / m_k! \quad (1.3.5)$$

aquí la constante $Z(\lambda, V, M)$ es tal que se satisface la condición de normalización de la función de distribución. Esta ecuación únicamente tiene sentido para aquellos estados para los cuales se satisface la conservación de la masa o bien el número total de unidades monoméricas. Entonces, para todo tiempo se satisface que

$$\sum_k k m_k = M, \quad (1.3.6)$$

Por convención se escoge la unidad de volumen tal que $M = V$, esto es, se selecciona la densidad de masa igual a la unidad.

Siendo $P^{eq}(\mathbf{m})$ una distribución de probabilidad, contiene información detallada acerca de las fluctuaciones y por eso es de interés conocerla. En el capítulo 4 se calculará explícitamente esta función de distribución de equilibrio para un modelo particular.

CAPITULO 2

EFFECTOS ESPACIALES EN LAS FLUCTUACIONES

En este capítulo obtendremos las ecuaciones que describen a las fluctuaciones espaciales en la densidad así como las funciones de correlación densidad-densidad de cúmulos a dos tiempos y en dos posiciones diferentes. Para esto se considera el número de partículas, N , como una cantidad aleatoria continua, lo cual equivale a describir al sistema en términos de un conjunto infinito de variables estocásticas. A pesar de que esto puede realizarse de diversas formas [67-69], aquí usaremos el método de los momentos compuestos introducido por van Kampen [36,70,71]. A diferencia de otros métodos, éste tiene la gran ventaja de no tener que definir explícitamente una densidad de probabilidad en un espacio funcional. Además, este método es más simple y matemáticamente consistente y conduce a resultados físicos correctos.

2.1 Método de los momentos compuestos

Este método se implementa en dos etapas. Primero se discretiza el espacio, esto es, se divide el volumen total V accesible al sistema en celdas de volumen v . Este debe ser tal que en cada celda el sistema pueda suponerse espacialmente homogéneo y por lo tanto que pueda ser descrito por la ecuación maestra espacialmente homogénea. Sea m_k el número de partículas de tamaño k en cada celda. Si cada celda se identifica por el índice λ , la distribución de probabilidad conjunta de todas las $m_{k\lambda}$ al tiempo t está dada por $P(\{m_{k\lambda}\}, t)$. Después de un tiempo dt esta probabilidad puede cambiar a través de dos mecanismos. Primero, las $m_{k\lambda}$ dentro de cada celda cambian por un proceso de reacción (coagulación y fragmentación). En consecuencia el término de reacción T_R ya no estará dado por la Ec. (1.1.15), sino por

$$T_R = T_c + T_f =$$

$$T_R = 1/2 v^{-1} \sum_{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij\lambda} [P(\{m_{k\lambda}\}, t) (m_{j\lambda} - \delta_{ij}) m_{i\lambda}] +$$

$$+ 1/2 \sum_{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij\lambda}^* [m_{i+j,\lambda} P(\{m_{k\lambda}\}, t)] , \quad (2.1.1)$$

en donde los operadores $\Delta_{ij\lambda}$ y $\Delta_{ij\lambda}^*$ ahora incluyen el índice λ y están definidos por

$$\Delta_{ij\lambda} f(\mathbf{m}) \equiv f[\{m_{k\lambda} + (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k})\} \delta_{\alpha\lambda}] - f(\mathbf{m}) , \quad (2.1.2a)$$

$$\Delta_{ij\lambda}^* f(\mathbf{m}) \equiv f[\{m_{k\lambda} - (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k})\} \delta_{\alpha\lambda}] - f(\mathbf{m}) , \quad (2.1.2b)$$

en vez de los operadores definidos para una sólo celda, Ecs. (1.1.8) y (1.1.13).

La segunda etapa del método consiste en suponer que $P(\{m_{k\lambda}\}, t)$ también cambia debido a que los cúmulos pueden difundirse de una celda a otra. Si definimos $W_{\mu\lambda}^{(k)}$ como la probabilidad de transición por unidad de tiempo de que un k -mero pase de la celda λ a la μ , hay dos eventos posibles: que un k -mero se mueva de la celda λ a la μ , esto es,

$$v \sum_{\lambda, \mu} \sum_{k=1}^{\infty} W_{\mu\lambda}^{(k)} (m_{k\lambda} + 1) P(\{m_{D\lambda}\}, t) \Delta t , \quad (2.1.3a)$$

o bien, que no exista difusión

$$\sum_{\lambda, \mu} \sum_{k=1}^{\infty} [1 - v W_{\mu\lambda}^{(k)} m_{k\lambda} \Delta t] P(\{m_{D\lambda}\}, t) . \quad (2.1.3b)$$

Aquí hemos definido el estado \mathbf{m}_D como

$$\mathbf{m}_{D\lambda} \equiv (\dots, m_{i\lambda} + 1 \dots, m_{i\mu} - 1, \dots) . \quad (2.1.4)$$

La contribución difusiva total a la ecuación maestra, se obtiene sumando las Ecs. (2.1.3) y tomando el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$,

$$T_D = v \sum_{\lambda, \mu} \sum_{k=1}^{\infty} W_{\mu\lambda}^{(k)} [(m_{k\lambda} + 1) P(\{m_{D\lambda}\}, t) - m_{k\lambda} P(\{m_{k\lambda}\}, t)] . \quad (2.1.5)$$

Como consecuencia de lo anterior, el cambio total de $P(\{m_{k\lambda}\}, t)$ es la suma de la contribución reactiva T_R , Ec.(2.1.1), y la difusiva T_D , Ec.(2.1.5). La ecuación maestra resultante tiene entonces la forma general

$$\partial_t P(\{m_{k\lambda}\}, t) = T_R + T_D = T_c + T_f + T_D \quad , \quad (2.1.6a)$$

o más explícitamente,

$$\begin{aligned} \partial_t P(\{m_{k\lambda}\}, t) = & 1/2 v^{-1} \sum_{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij\lambda} [P(\{m_{k\lambda}\}, t) (m_{j\lambda} - \delta_{ij}) m_{i\lambda}] + \\ & + 1/2 \sum_{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij\lambda}^* [m_{i+j,\lambda} P(\{m_{k\lambda}\}, t)] \\ & + v \sum_{\lambda, \mu} \sum_{k=1}^{\infty} W_{\mu\lambda}^{(k)} [(m_{k\lambda} + 1)P(\{m_{k\lambda}\}, t) - m_{k\lambda} P(\{m_{k\lambda}\}, t)]. \end{aligned} \quad (2.1.6b)$$

Aunque esta ecuación maestra contiene toda la información necesaria para calcular las fluctuaciones locales en el número de partículas del sistema, es poco satisfactoria puesto que un sistema real no puede dividirse en un número infinito de celdas ni puede describirse en términos de un número infinito de variables. Por esta razón es deseable reescribir las Ecs.(2.1.6) usando coordenadas espaciales continuas en vez de los subíndices discretos λ . Es decir, es necesario introducir una formulación continua de la ecuación maestra.

Para este propósito reemplazamos el modelo de celda por una representación continua haciendo las siguientes identificaciones:

$$\lim_{v \rightarrow 0} m_{k\lambda} / v \rightarrow \rho_k(\mathbf{r}) \quad , \quad (k = 0, 1, 2, \dots), \quad (2.1.7a)$$

$$v \sum_{\lambda} \rightarrow \int d\mathbf{r} \quad , \quad (2.1.7b)$$

$$\delta_{ik} / v \rightarrow \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (2.1.7c)$$

$$v \sum_{\lambda} W_{\mu\lambda}^{(k)} \longrightarrow \int dr' W_k(r|r') . \quad (2.1.7d)$$

Estas relaciones equivalen a reemplazar el conjunto de números $m_{k\lambda}$ por una función densidad de cúmulos $\rho(r,t)$, en donde r es la posición espacial de la celda correspondiente. Las integrales se evalúan sobre todo el espacio accesible al sistema y se ha sustituido la delta de Kronecker δ_{ik} por la delta de Dirac $\delta(r-r')$.

Nótese que de esta manera en la Ec. (2.1.7d) se ha reemplazado $W_{\mu\lambda}^{(k)}$ por las probabilidades de transición $W_k(r|r')$. Con objeto de simplificar más esta última ecuación haremos dos hipótesis adicionales. Primero supondremos que la magnitud del salto $R = |r-r'|$ debe ser pequeña comparada con las distancias en las cuales los valores medios y las funciones de correlación varían apreciablemente. Segundo, consideraremos que el sistema es homogéneo e isotrópico, de manera que $W_k(r|r')$ depende únicamente de la magnitud R . Esto garantiza que $W_k(r|r')$ decrece rápidamente al incrementarse $|r-r'|$ y por lo tanto la probabilidad de transición por unidad de tiempo puede reescribirse como $W_k(r|r') \equiv W_k(r|r-r')$ y desarrollarse en potencias de R . Bajo estas hipótesis, la condición (2.1.7d) puede ser reemplazada por el operador de difusión

$$v \sum_{\lambda} W_{\mu\lambda}^{(k)} \longrightarrow \int dr' W_k(r|r') \longrightarrow D_k \nabla^2 , \quad (2.1.8)$$

en donde la constante de difusión está relacionada con la probabilidad de transición por medio de

$$D_k = (1/2d) \int dR R^2 W_k(R) , \quad (2.1.9)$$

en donde d representa la dimensionalidad del sistema.

Definiendo el límite continuo de esta manera la distribución de probabilidad $P(\{m_{k\lambda}\}, t)$ se transforma en una funcional de $\rho(r,t)$, $P([\rho(r,t)], t)$. A partir de esta funcional de probabilidad pueden obtenerse expresiones explícitas para sus momentos y funciones de correlación. Sin embargo, una manera más directa consiste en deducir ecuaciones para estos momentos a partir de la formulación discreta de la ecuación maestra, y subsecuentemente expresarlas como funciones continuas en el espacio a partir de las Ecs. (2.1.7).

2.2. Límite continuo

En esta sección deduciremos las ecuaciones para los primeros momentos a partir de la ecuación maestra discreta, Ec.(2.1.6), con ambas contribuciones, la de reacción y la de difusión [38,72]. Empezaremos por considerar la contribución debida a las reacciones en el primer momento $\langle m_{k\alpha} \rangle \equiv \sum_{\mathbf{m}} m_{k\alpha} P(\{m_{k\lambda}\}, t)$. Esta se obtiene multiplicando la ecuación maestra discreta Ec. (2.1.1) por $m_{k\alpha}$ y sumando sobre todos los valores posibles de \mathbf{m} . Para coagulación se obtiene

$$\partial_t \langle m_{k\alpha}(t) \rangle_c = -1/2 v^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \langle m_{i\alpha}(m_{j\alpha} - \delta_{ij}) \rangle (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \quad (2.2.1)$$

y para fragmentación

$$\partial_t \langle m_{k\alpha}(t) \rangle_f = 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \langle m_{i+j,\alpha} \rangle \quad (2.2.2b)$$

Nótese que este sistema de ecuaciones no es cerrado para

$$\langle m_{k\alpha}(t) \rangle_R = \langle m_{k\alpha}(t) \rangle_c + \langle m_{k\alpha}(t) \rangle_f \quad (2.2.3)$$

puesto que aparecen los segundos momentos $\langle m_{i\alpha}(t)m_{j\alpha}(t) \rangle$. Sin embargo, utilizando el desarrollo sistemático de la ecuación maestra discutido en el capítulo 1 puede obtenerse una ecuación cerrada. Así encontramos que la contribución reactiva a la ecuación para el primer momento está dada por

$$\begin{aligned} \partial_t \langle m_{k\alpha}(t) \rangle_R &= \partial_t \langle m_{k\alpha}(t) \rangle_c + \partial_t \langle m_{k\alpha}(t) \rangle_f \\ &= 1/2 \sum_{j=1}^{\infty} A_{kj}^{\alpha}(t) \langle m_{j\alpha} \rangle + 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} B_{i+j,k}^{\alpha}(t) \langle m_{i+j,\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

en donde

$$A_{kj}^{\alpha}(t) = -v^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} K_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \langle m_{i\alpha} \rangle \quad (2.2.5a)$$

$$B_{i+j,k}^{\alpha}(t) = F_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \quad (2.2.5b)$$

En estas ecuaciones hemos cambiado ligeramente la notación con respecto al capítulo 1. La parte macroscópica de $m_{k\alpha}$, de orden v , la hemos denotado por $\langle m_{k\alpha} \rangle$ en vez del símbolo ϕ_k usado en la Ec. (1.2.1).

Es necesario señalar que para realizar este procedimiento, cada celda debe satisfacer las siguientes dos condiciones. Por un lado debe ser grande, esto es, debe contener muchos cúmulos, para poder realizar el desarrollo sistemático de van Kampen. Por otro lado deben ser pequeñas comparadas con el volumen promedio que atraviesa un cúmulo durante su vida media, para así poder justificar la hipótesis de campo promedio en cada celda. Estas dos condiciones se cumplen si se supone que los cúmulos viajan grandes distancias y chocan muchas veces antes de reaccionar, esto es, si el proceso está limitado por reacción.

Ahora consideraremos la contribución de la parte difusiva a la ecuación para el primer momento de $P(\{m_{k\lambda}\}, t)$. Para esto reescribimos la Ec. (2.1.5) en términos de los operadores de ascenso y descenso $E_{\mu}^{\mp 1}$, los cuales están definidos, respectivamente, como

$$E_{\mu}^{\mp 1} f(\mathbf{m}) = f(m_k \mp 1) \quad (2.2.6)$$

El resultado es

$$T_D(\mathbf{m}, t) = v \sum_{\lambda, \mu} \sum_{k=1}^{\infty} W_{\mu\lambda}^{(k)} (E_{\mu}^{-1} E_{\lambda}^{+1} - 1) [m_{k\lambda} P(\{m_{k\lambda}\}, t)] \quad (2.2.7)$$

Si ahora multiplicamos esta última ecuación por $m_{k\lambda}$ y sumamos sobre todos los valores de \mathbf{m} y λ , obtenemos la ecuación

$$\partial_t \langle m_{k\alpha} \rangle_D = v \sum_{\lambda} \hat{W}_{\alpha\lambda}^{(k)} \langle m_{k\alpha} \rangle \quad (2.2.8a)$$

Aquí la matriz $\hat{W}_{\alpha\lambda}^{(k)}$ está relacionada con las probabilidades de salto $W_{\alpha\lambda}^{(k)}$ por

$$\hat{W}_{\alpha\lambda}^{(k)} \langle m_{k\alpha} \rangle = W_{\alpha\lambda}^{(k)} \langle m_{k\lambda} \rangle - W_{\lambda\alpha}^{(k)} \langle m_{k\alpha} \rangle \quad (2.2.8b)$$

Para escribir las ecuaciones para la parte reactiva y difusiva para el primer momento en el límite continuo, sustituimos las Ecs. (2.1.7) en las ecuaciones Ec. (2.2.4) y Ec. (2.2.8), obteniendo el resultado

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \rho_k(\mathbf{r}, t) \rangle_R &= 1/2 \sum_{j=1}^{\infty} A_{kj}(\mathbf{r}, t) \langle \rho_j(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} B_{i+j,k} \langle \rho_{i+j}(\mathbf{r}, t) \rangle \end{aligned} \quad (2.2.9a)$$

$$\partial_t \langle \rho_k(\mathbf{r}, t) \rangle_D = D_k \nabla^2 \langle \rho_k(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (2.2.9b)$$

Aquí

$$A_{kj}(t) = - \sum_{i=1}^{\infty} K_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \langle \rho_i \rangle \quad (2.2.10a)$$

$$B_{i+j,k}(t) = F_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \quad (2.2.10b)$$

Sumando las ecuaciones (2.2.9.a) y (2.2.9.b) obtenemos finalmente la ecuación para el primer momento en el límite continuo dada por

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \rho_k(\mathbf{r}, t) \rangle &= 1/2 \sum_{j=1}^{\infty} A_{kj}(\mathbf{r}, t) \langle \rho_j(\mathbf{r}, t) \rangle + \\ &+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} B_{i+j,k}(t) \langle \rho_{i+j}(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &+ D_k \nabla^2 \langle \rho_k(\mathbf{r}, t) \rangle \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

2.3 Fluctuaciones y funciones de correlación

Siguiendo un procedimiento análogo al de la sección anterior, al multiplicar la Ec.(2.1.6b) por $m_{k\alpha} m_{s\beta}$ y sumar sobre todos los valores de m , λ y μ , es posible obtener ecuaciones para los segundos momentos de $P(\{m_{k\lambda}\}, t)$. Sin embargo, para definir posteriormente las funciones de correlación, es más conveniente deducir ecuaciones para dos cantidades definidas en función de los segundos momentos, a saber, las covarianzas

$$\langle\langle m_{i\alpha} m_{j\alpha} \rangle\rangle \equiv \langle m_{i\alpha} m_{j\alpha} \rangle - \langle m_{i\alpha} \rangle \langle m_{j\alpha} \rangle \quad (2.3.1a)$$

y los cumulantes factoriales

$$[m_{k\alpha} m_{s\beta}] \equiv \langle\langle m_{k\alpha} m_{s\beta} \rangle\rangle - \delta_{ks} \delta_{\alpha\beta} \langle m_{k\alpha} \rangle \quad (2.3.1b)$$

Estos últimos obedecen una ecuación más simple que la de las covarianzas y se obtiene de la siguiente manera. Primero usamos el ansatz (1.2.1), que para los segundos momentos se expresa como

$$\langle m_{i\alpha} m_{j\alpha} \rangle \equiv \langle m_{i\alpha} \rangle \langle m_{j\alpha} \rangle + \langle \Delta m_{i\alpha} \Delta m_{j\alpha} \rangle \quad (2.3.1a)$$

Aquí $\Delta m_{i\alpha}$ denota la parte fluctuante de $m_{i\alpha}$ en el ansatz (1.2.1), que es de orden $v^{1/2}$. Segundo, deduciendo de la ecuación maestra (2.1.6) ecuaciones para los segundos momentos $\langle m_{k\alpha} m_{s\beta} \rangle$ y restando las ecuaciones para $\langle m_{k\alpha} \rangle \partial_t \langle m_{s\beta} \rangle$, $\langle m_{s\beta} \rangle \partial_t \langle m_{k\alpha} \rangle$, y $\delta_{ks} \delta_{\alpha\beta} \partial_t \langle m_{k\alpha} \rangle$, encontramos que hasta orden v^2 la parte reactiva para los cumulantes factoriales resulta ser

$$\begin{aligned} \partial_t [m_{k\alpha} m_{s\beta}]_R &= \sum_{j=1}^{\infty} \{ A_{kj}^{\alpha}(t) [m_{j\alpha} m_{s\beta}] + A_{sj}^{\beta}(t) [m_{k\alpha} m_{j\beta}] \} \\ &+ \sum_{i,j=1}^{\infty} \{ B_{i+j,k}^{\alpha}(t) [m_{i+j,\alpha} m_{s\beta}] + \\ &+ B_{i+j,k}^{\beta}(t) [m_{i+j,\beta} m_{k\alpha}] \} + \\ &+ Q_{ks}^{\alpha}(t) \delta_{\alpha\beta} + R_{ks}^{\alpha}(t) \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

en donde

$$Q_{ks}^{\alpha}(t) = -v^{-2} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \langle m_k \rangle \langle m_s \rangle \quad (2.3.3a)$$

$$R_{ks}^{\alpha}(t) = -v^{-1} \sum_{i,j=1}^{\infty} \delta_{ik} \delta_{js} \langle m_{i+j} \rangle F_{ij} \quad (2.3.3b)$$

Análogamente, para la parte difusiva obtenemos

$$\partial_t [m_{k\alpha} m_{s\beta}]_D = v \sum_{\lambda} (\hat{W}_{\beta\lambda}^{(s)} [m_{k\alpha} m_{s\lambda}] + \hat{W}_{\alpha\lambda}^{(k)} [m_{k\lambda} m_{s\beta}]) \quad (2.3.4)$$

Sumando las Ecs.(2.3.2) y (2.3.4) obtenemos la ecuación discreta de evolución para los cumulantes factoriales.

Para obtener el límite continuo de esta ecuación usamos las Ecs. (2.1.7) en (2.3.2) y (2.3.4) obteniendo así una ecuación para los cumulantes factoriales $E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ definidos como

$$E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv [\rho_k(\mathbf{r}_1)\rho_s(\mathbf{r}_2)] \gg , \quad (2.3.5)$$

la cual está dada por

$$\begin{aligned} \partial_t E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{kj}(t)E_{js}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + A_{sj}(t)E_{kj}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\} + \\ & + 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} \{B_{i+j,k}(t)E_{i+j,s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + B_{i+j,s}(t)E_{i+j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\} + \\ & + \delta(\mathbf{r}) \{Q_{ks}(t) + R_{ks}(t)\} + (D_k + D_s) \nabla^2 E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

con

$$Q_{ks}(t) = - \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \langle \rho_k \rangle \langle \rho_s \rangle \quad (2.3.6a)$$

$$R_{ks}(t) = - \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle \rho_{i+j} \rangle F_{ij} . \quad (2.3.6b)$$

Para resolver este sistema de ecuaciones es necesario conocer la condición inicial que de acuerdo con la definición (2.3.5) es

$$\begin{aligned} E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t=0) & \equiv [\rho_k(\mathbf{r}_1, 0)\rho_s(\mathbf{r}_2, 0)] \gg = \\ & = \langle \rho_k(\mathbf{r}_1, 0)\rho_s(\mathbf{r}_2, 0) \rangle - \delta_{ks} \delta(\mathbf{r}) \langle m_k(\mathbf{r}, 0) \rangle . \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Las funciones de correlación a dos tiempos, $\kappa_{sk}^{\alpha\beta}(t_2, t_1)$, se expresan en términos de las covarianzas

$$\kappa_{sk}^{\alpha\beta}(t_2, t_1) \equiv \langle \langle m_{k\alpha}(t_1) m_{s\beta}(t_2) \rangle \rangle . \quad (2.3.8a)$$

De acuerdo a las definiciones anteriores se pueden expresar como

$$\kappa_{sk}^{\alpha\beta}(t_2, t_1) = \langle \Delta m_{k\alpha}(t_1) \Delta m_{s\beta}(t_2) \rangle \quad (2.3.8b)$$

para $t_2 \geq t_1 \geq 0$. Estas funciones de correlación expresan cómo la fluctuación $\Delta m_{s\beta}$ al tiempo t_2 en la celda β está afectada por la fluctuación $\Delta m_{k\alpha}$ a un tiempo anterior t_1 en la celda α .

El cálculo de las funciones de correlación se realiza en dos etapas. Primero se calcula el promedio condicional

$$\overline{\Delta m_{s\beta}(t)} \equiv \langle \Delta m_{s\beta}(t) | \mathbf{m}(t_1) \rangle \quad (2.3.9)$$

para un valor dado de las fluctuaciones al tiempo t_1 . Cuando esto se realiza para la parte reactiva, de la Ec. (2.2.2) se sigue que $\Delta m_{s\beta}$ satisface la siguiente ecuación

$$\partial_t (\overline{\Delta m_{s\beta}(t)})_R = \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{sj}^{\beta}(t) + \sum_{i=1}^{\infty} B_{i+j,s}(t)\} (\overline{\Delta m_{s\beta}(t)}) \quad (2.3.10)$$

con la condición inicial $\overline{\Delta m_{s\beta}(t_1)} = \Delta m_{s\beta}(t_1)$. El segundo paso consiste en multiplicar $\Delta m_{s\beta}(t)$ por la fluctuación inicial $\Delta m_{k\alpha}(t_1)$ y promediar sobre todos los valores posibles de $\mathbf{m}(t_1)$. Realizando esto y usando (2.3.10), se encuentra que las funciones de correlación $\kappa_{sk}^{\alpha\beta}(t, t_1)$ satisfacen la ecuación

$$(\partial_t (\kappa_{sk}^{\alpha\beta}(t, t_1)))_R = \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{sj}^{\beta}(t) + \sum_{i=1}^{\infty} B_{i+j,s}(t)\} \kappa_{jk}^{\alpha\beta}(t, t_1) \quad (2.3.11)$$

con la condición inicial

$$\kappa_{sk}^{\alpha\beta}(t_1, t_1) = \langle \langle m_{k\alpha}(t_1) m_{s\beta}(t_1) \rangle \rangle \quad (2.3.12)$$

La contribución difusiva a las funciones de correlación, se obtiene

a partir de la Ec. (2.3.4) con el resultado

$$(\partial_t (\kappa_{sk}^{\alpha\beta}(t, t_1)))_D = v \sum_{\lambda} W_{\beta\lambda}^{(s)} \kappa_{sk}^{\lambda\alpha}(t, t_1) . \quad (2.3.13)$$

Sumando (2.3.10) y (2.3.13) obtenemos la ecuación que satisfacen las funciones de correlación en el límite discreto. De la misma manera que en las secciones anteriores, usando las Ecs. (2.1.7) en la ecuación discreta resultante llegamos al siguiente resultado en el límite continuo

$$\begin{aligned} \partial_t \kappa_{sk}(r_2, t_2; r_1, t_1) &= \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{sj}(r_2, t_2) + \\ &+ 1/2 \sum_{i=1}^{\infty} B_{i+j,s}(r_2, t_2)\} \kappa_{jk}(r_2, t_2; r_1, t_1) + \\ &+ (D_k + D_s) \nabla^2 \kappa_{ks}(r_2, t_2; r_1, t_1) \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

en donde hemos definido

$$\kappa_{sk}(r_2, t_2; r_1, t_1) \equiv \langle\langle \rho_k(r_1, t_1) \rho_s(r_2, t_2) \rangle\rangle , \quad (2.3.15)$$

Aún para kerneles de coagulación y fragmentación sencillos no es posible obtener una solución general para condiciones iniciales arbitrarias. Un caso particular en donde esto es posible es cuando el sistema es espacialmente uniforme inicialmente, esto es,

$$\rho_k(r, 0) = m_k(0)/V . \quad (2.3.16)$$

Más aún, esta condición inicial también simplifica las ecuaciones para los primeros y segundos momentos. Se encuentra que los cumulantes factoriales $[\rho_k(r_1) \rho_s(r_2)]$ y las funciones de correlación $\kappa_{sk}(r_2, t_2; r_1, t_1)$ dependen de r_1 y r_2 únicamente a través de la distancia relativa $r \equiv r_1 - r_2$. Explícitamente, de (2.3.6) se sigue que la ecuación para los cumulantes es

$$\begin{aligned}
\partial_t E_{ks}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{kj}(t) E_{js}(\mathbf{r}, t) + A_{sj}(t) E_{kj}(\mathbf{r}, t)\} + \\
&+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} \{B_{i+j,k}(t) E_{i+j,s}(\mathbf{r}, t) + B_{i+j,s}(t) E_{i+j,k}(\mathbf{r}, t)\} + \\
&+ \delta(\mathbf{r}) \{Q_{ks}(t) + R_{ks}(t)\} + (D_k + D_s) \nabla^2 E_{ks}(\mathbf{r}, t) \quad (2.3.17)
\end{aligned}$$

y que las funciones de correlación $\kappa_{sk}(\mathbf{r}; t_2, t_1)$ satisfacen el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned}
\partial_t \kappa_{sk}(\mathbf{r}; t_2, t_1) &= \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{sj}(\mathbf{r}, t) + 1/2 \sum_{i=1}^{\infty} B_{i+j,s}(\mathbf{r}, t)\} \kappa_{jk}(\mathbf{r}; t_2, t_1) \\
&+ (D_k + D_s) \nabla^2 \kappa_{sk}(\mathbf{r}; t_2, t_1) \quad (2.3.18)
\end{aligned}$$

Por supuesto, para poder resolver estas ecuaciones es necesario conocer explícitamente los kernels de coagulación y de fragmentación. En los capítulos siguientes consideraremos tres modelos particulares: el modelo de un aerosol, el de Flory-Stockmayer estilizado [29] y el modelo diagonal generalizado [32] para poder así llegar a resultados concretos y graficar el comportamiento de las correlaciones.

CAPITULO 3.

DESCRIPCION ESTOCASTICA DE UN AEROSOL LIQUIDO

Desde un punto de vista muy general, un aerosol puede definirse como un sistema compuesto por un gran número de gotas, líquidas o sólidas, inmersas en un fluido. Por lo tanto, puede visualizarse como una suspensión de partículas esféricas que puede describirse adoptando diferentes puntos de vista.

A un nivel macroscópico la dinámica y los diversos procesos físico-químicos que experimentan las gotas se describen mediante las ecuaciones hidrodinámicas usuales de conservación de masa, ímpetu y energía. El aerosol se considera como una fase continua [1] inmersa en otra fase continua, el fluido, y la descripción hidrodinámica de ambas se conoce como el modelo de "flujo localmente homogéneo" (LHF) [2].

Por otra parte, desde un punto de vista mesoscópico las gotas del aerosol, como es natural suponer, pueden describirse estadísticamente mediante una función de distribución de probabilidad en un espacio multidimensional de variables de estado, tales como el diámetro, posición, velocidad, tiempo, temperatura, concentración, etc, de las gotas del aerosol. La ecuación de evolución temporal que obedece esta función de distribución es una ecuación de balance de probabilidad, que se puede construir, por ejemplo, usando en este espacio métodos análogos a los que se usan para obtener ecuaciones de conservación macroscópicas. Los efectos producidos por las gotas sobre la fase gaseosa están representados por términos fuente en las ecuaciones de conservación hidrodinámicas que gobiernan el comportamiento del gas. De esta manera se obtiene un sistema de ecuaciones de evolución acopladas para el aerosol (estadísticas) y para el gas (hidrodinámicas) en que se encuentra suspendido.

Este método ha sido desarrollado fundamentalmente por Williams [3] y únicamente se ha empleado con éxito, y con numerosas simplificaciones, en el caso en que el aerosol formado por las gotas de un líquido puro se evapora a régimen estacionario. Debe enfatizarse que este método no

identifica los procesos de agregación como procesos estocásticos y en este sentido no es una descripción fundamentada en la teoría de procesos estocásticos y sólo es una teoría estadística. El propósito de este capítulo es el de adoptar un punto de vista mesoscópico para construir una descripción estocástica más que estadística de un aerosol. La diferencia fundamental con el método de Williams radica en que los procesos físico-químicos que ocurren en el aerosol los consideraremos como procesos estocásticos Markovianos. En consecuencia la dinámica del aerosol estará descrita por la ecuación maestra, que gobierna el comportamiento temporal de estos procesos. Debe enfatizarse que aunque éste enfoque estocástico sigue siendo fenomenológico, proporciona más información que una descripción exclusivamente hidrodinámica, pues permite describir también las fluctuaciones de las variables de estado alrededor de su comportamiento macroscópico y, por consiguiente, todos los efectos a que estas fluctuaciones dan lugar.

Los aerosoles ocurren en sistemas físicos muy variados, como son un sistema atmosférico en la formación de nubes, una cámara de combustión o un reactor nuclear. En este capítulo construiremos un modelo de aerosol que puede representar a cualquiera de estos dos últimos sistemas. Más específicamente, describiremos primero las fluctuaciones internas y el factor de estructura dinámico de un aerosol que se encuentra en una cámara de combustión. Posteriormente, en la sección 3.5, estudiaremos los efectos térmicos para un aerosol que se forma en un reactor nuclear.

3.1 Eventos elementales y ecuación maestra

Aunque estrictamente hablando en la cámara no existen zonas bien diferenciadas, para nuestros propósitos es suficiente considerar sólo las siguientes tres zonas:

- a) zona cercana al atomizador,
- b) zona de combustión,
- c) zona de los productos de reacción.

En nuestro análisis nos restringiremos a la primera zona en donde la densidad de gotas es apreciable y ocurren colisiones frecuentes entre ellas. Estas colisiones dan lugar a tres eventos elementales principales:

- i) Coalescencia: las gotas al chocar se unen formando así una gota más grande,
- ii) Fragmentación o rompimiento: al chocar las gotas se

- rompen en gotas más pequeñas,
- iii) Dispersión: ocurren colisiones elásticas, comportándose las gotas como esferas duras.

Todos éstos procesos son muy complejos y difíciles de analizar detalladamente, esto es microscópicamente, pero existe evidencia experimental suficiente (dispersión de luz) de que ocurren. Además, también se han desarrollado diversos modelos semi-empíricos para describirlos [4]. Es conveniente enfatizar en este punto que todos estos procesos producen una distribución de tamaños en el aerosol, es decir, lo hacen polidisperso en tamaño y masa.

Además de los procesos mencionados arriba, en la zona cercana al atomizador se produce un proceso adicional: la evaporación de las gotas, el cual también tiene que ser modelado. Si el aerosol está compuesto de gotas muy pequeñas (10μ de diámetro), las gotas se evaporan antes de quemarse, esto es, antes de llegar a la zona de combustión. Esto se debe a que las gotas pequeñas incrementan el área superficial de todo el aerosol de manera tal, que aumenta la razón de transferencia de masa y de calor durante la evaporación. A este proceso se le llama combustión homogénea.

De la descripción anterior es claro que para tener un modelo tratable de un aerosol es necesario hacer aproximaciones y simplificaciones. Esto conduce al llamado "modelo de gota" [5]. El análisis debe tomar en cuenta los efectos del movimiento relativo de la gota respecto al gas y el hecho de que todo el proceso es dependiente del tiempo. Esto es, que las condiciones del líquido y del medio ambiente varían durante el tiempo de vida de una gota de aerosol. Las hipótesis más importantes de este modelo son las siguientes:

- 1) Las gotas son esféricas, lo cual se satisface para números de Weber bajos, i.e., $We \ll 20$.
- 2) El aerosol es lo suficientemente diluido como para poder ignorar la transferencia de calor y de ímpetu entre las gotas, pero la densidad es apreciable para que puedan ocurrir coalescencia y fragmentación a través de las colisiones entre gotas.
- 3) Por la hipótesis anterior podemos suponer que la superficie líquida está en equilibrio termodinámico y su temperatura permanece esencialmente constante. Esto significa que las variaciones en la temperatura producidas por la evaporación (calor de evaporación) también son despreciables.
- 4) La radiación térmica que existe entre la gota y sus alrededores es despreciable, porque la razón de transferencia de calor

convectivo de las gotas es grande comparada con la razón de transferencia por radiación. Este efecto es importante cuando existe hollín o partículas absorbentes.

5) Las reacciones químicas en la fase líquida se ignoran en una primera aproximación.

A pesar de que este modelo involucra hipótesis muy restrictivas que eliminan los efectos térmicos, sigue siendo realista puesto que contiene varios de los procesos más importantes que ocurren en un aerosol. Por otra parte, desde un punto de vista matemático es tratable y razonablemente simple. Los efectos térmicos en la dinámica del aerosol los analizaremos posteriormente, en este mismo capítulo, para el caso de un aerosol producido en un reactor nuclear.

Aquí nos limitaremos a analizar aquella situación en la cual el aerosol está descrito por el número N de gotas al tiempo t sin importar cómo se distribuye éste número en cúmulos de diferente tamaño. Esto se debe a que en algunos problemas aplicados en cámaras de combustión interesa conocer la cantidad total de combustible quemado y la eficiencia del proceso de combustión, no tanto el tamaño específico de las gotas a un tiempo dado. Entonces el estado del aerosol está descrito por una sola variable: el número N de gotas líquidas al tiempo t . Esto implica que en nuestro modelo despreciaremos totalmente los efectos del solvente aunque usualmente los efectos de arrastre y convección forzada se toman en cuenta mediante correlaciones empíricas. En consecuencia, el problema fundamental consiste en construir una ecuación que gobierne la evolución temporal de la función de distribución de probabilidad de número de cúmulos (gotas) $Q(N, t)$ definida por

$$Q(N, t) \equiv \langle \delta_{\Sigma m_k, N} \rangle = \sum_{\bar{m}_k} \delta_{\Sigma m_k, N} P(\bar{m}, t) \quad (3.1)$$

Posteriormente consideraremos los efectos espaciales en nuestra descripción estocástica, los cuales reflejan la dependencia de las propiedades del aerosol en la zona cercana al atomizador. Para este propósito, en la siguiente sección construiremos la ecuación para $P(N, t)$. Sin resolverla, en la sección 3.2, obtendremos ecuaciones para sus momentos, calcularemos cantidades físicas que pueden ser medidas, en principio, experimentalmente. En la sección 3.3. introduciremos los efectos espaciales en estas ecuaciones siguiendo el método de los momentos compuestos. En la sección 3.4., calculamos la función de correlación de densidades en equilibrio y el factor dinámico de estructura del aerosol.

Finalmente, en la sección 3.5. discutiremos las ventajas y limitaciones de éstos cálculos y mencionaremos algunas otras características físicas del método.

3.1.1 Ecuación para la distribución de tamaños $Q(N,t)$

Primero supondremos que en el aerosol sólo pueden ocurrir condensación y fragmentación. De acuerdo con lo dicho anteriormente escogemos a los correspondientes kernels independientes del tamaño de cúmulo, por ejemplo $K_{ij} = 1$ y $F_{ij} = \lambda$. En este caso la ecuación para $Q(N,t)$ que gobierna el comportamiento del aerosol, se obtiene multiplicando la ecuación maestra, Ec. (1.1.15), por $\delta_{\sum m_k, N}$ y sumando sobre todos los estados accesibles m .

$$\begin{aligned} \partial_t Q(N,t) = & (2V)^{-1} (E_N^{+1} - 1) N(N-1) Q(N,t) + \\ & + 1/2 \lambda (E_N^{-1} - 1) (M-N) Q(N,t) \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

con la condición inicial

$$Q(N,0) = \delta_{M,N} \quad (3.1.2)$$

En estas ecuaciones hemos introducido los operadores de ascenso y descenso $E_N^{\pm 1}$ definidos por

$$E_N^{\pm 1} f(N) = f(N \pm 1) \quad , \quad (3.1.3)$$

en donde $f(N)$ es una función arbitraria de N . En las ecuaciones anteriores M representa el número total de unidades (gotas). La Ec.(3.1.1) es un ejemplo de una ecuación que describe un proceso no lineal de un sólo paso. Aunque esta ecuación puede resolverse numéricamente, únicamente para el caso en que $\lambda = 0$ puede obtenerse una solución analítica para cualquier tiempo [6]. También para $\lambda \neq 0$ y $t \rightarrow \infty$ puede obtenerse la solución de equilibrio [7],

$$Q_N^{eq} \equiv Q(N, \infty) = (\lambda M)^N \binom{M-1}{N-1} Q_0 / N! , \quad (3.1.4)$$

en donde Q_0 se determina por la condición de normalización de la probabilidad total, $\sum Q_N^{eq} = 1$.

3.1.2 Modelo generalizado

El modelo de la sección anterior es muy simplificado puesto que en una cámara de combustión real también ocurren otros procesos. En efecto, como la densidad del aerosol es alta en la zona cercana al atomizador, las colisiones entre las gotas son frecuentes e inducen el rompimiento de una gota dando lugar a n gotas menores. Por otra parte, las características del combustible y la temperatura a la que se encuentra en la cámara producen evaporación y esto disminuye el número de gotas en el sistema. Además, la cámara está conectada a una fuente externa de combustible (atomizador), lo que la hace un sistema abierto y por lo tanto es necesario considerar el suministro externo de masa en la descripción. Como veremos, a pesar de su simplicidad este modelo, describe diversos procesos físico-químicos importantes que ocurren en el aerosol. Para describirlos definiremos las siguientes probabilidades asociadas con los eventos elementales involucrados:

- $p(n)$: probabilidad de que n gotas sean producidas en un evento de fragmentación,
- γ_r : probabilidad por unidad de tiempo de que una gota se fragmente,
- γ_e : probabilidad por unidad de tiempo de que una gota se evapore,
- s : probabilidad por unidad de tiempo de que la fuente emita una gota.

Al incluir $p(n)$ tomamos en cuenta la posibilidad de que una gota se rompa en n gotas menores y no sólo en dos como en la Ec. (3.1.1). Dado que existen $N-1-n$ gotas en el sistema la contribución de este término a la ecuación para $Q(N, t)$ es

$$\sum_{n=0}^{\infty} p(n) (E_N^{1-n} - 1) N \gamma_r Q(N, t). \quad (3.1.5)$$

La contribución a $Q(N,t)$ debida a que el aerosol absorba una gota de la fuente es

$$SV(E_N^{-1}-1)Q(N,t). \quad (3.1.6)$$

Por último, la contribución debida a que una gota se evapore dado que hay $N-1$ gotas en el sistema está dada por

$$\gamma_e(E_N^{+1}-1)N Q(N,t) . \quad (3.1.7)$$

Si estos procesos también son Markovianos y mutuamente excluyentes, la ecuación para $Q(N,t)$ se obtiene de las Ecs.(3.1.1), (3.1.5)-(3.1.7)

$$\begin{aligned} \partial_t Q(N,t) = & (2V)^{-1}(E^{+1}-1)N(N-1)Q(N,t) + \\ & + \{SV(E_N^{-1}-1) + \gamma_e(E_N^{+1}-1)N + \sum_{n=0}^{\infty} p(n)(E_N^{1-n}-1)N\gamma_r\}. \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

3.2. Momentos de la distribución $Q(N,t)$

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2 introduciremos efectos espaciales en la ecuación (3.1.8). Después de dividir el volumen total V en celdas, la ecuación discretizada para $Q(N,t)$ es

$$\begin{aligned} \partial_t Q([N_\lambda],t) = & (2V)^{-1} \sum_{\lambda} (E_{N_\lambda}^{+1}-1)N_\lambda(N_\lambda-1)Q([N_\lambda],t) + \\ & + \sum_{\lambda} \{VS(E_{N_\lambda}^{-1}-1) + \gamma_e(E_{N_\lambda}^{+1}-1)N_\lambda \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} p(n)(E_{N_\lambda}^{1-n}-1)N_\lambda\gamma_r\}Q([N_\lambda],t) . \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

La segunda etapa considera el efecto difusivo entre celdas; la forma de este término es (cf.sección 2.1)

$$V \sum_{\lambda, \mu} W_{\mu\lambda} (E_{N_\lambda}^{-1} E_{N_\mu}^{+1} - 1) N_\mu Q([N_\lambda], t) \quad (3.2.2)$$

en donde $VW_{\mu\lambda}$ es la probabilidad de transición entre celdas por unidad de tiempo y por unidad de volumen.

En consecuencia, el cambio total de $Q([N_\lambda], t)$ será la suma de (3.2.1) y (3.2.2) y la ecuación de evolución para $Q(N, t)$ es

$$\begin{aligned} \partial_t Q([N_\lambda], t) = & (2V)^{-1} \sum_{\lambda} (E_{N_\lambda}^{+1} - 1) N_\lambda (N_\lambda - 1) Q([N_\lambda], t) + \\ & + \sum_{\lambda} \{ VS (E_{N_\lambda}^{-1} - 1) + \gamma_e (E_{N_\lambda}^{+1} - 1) N_\lambda + \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} p(n) (E_{N_\lambda}^{1-n} - 1) N_\lambda \gamma_r \} Q([N_\lambda], t) + \\ & + V \sum_{\lambda, \mu} W_{\mu\lambda} (E_{N_\lambda}^{-1} E_{N_\mu}^{+1} - 1) N_\mu Q([N_\lambda], t) \quad (3.2.3) \end{aligned}$$

Nótese que esta ecuación es discreta y que contiene toda la información necesaria para calcular las fluctuaciones internas en el número de gotas del aerosol.

3.3. Fluctuaciones en el límite continuo

Ahora obtendremos ecuaciones para los dos primeros momentos de $Q([N_\lambda], t)$ a partir de la Ec.(3.2.3), para el caso en que el proceso de coagulación es despreciable comparado con el de fragmentación. Consideremos el primer término de esta ecuación. Si multiplicamos la Ec.(3.2.1) por N_α y sumamos sobre todos los valores de λ , se obtiene una ecuación para el primer momento $\langle N_\alpha \rangle = \sum_{\lambda} N_\alpha Q([N_\lambda], t)$,

$$\begin{aligned} \partial_t \langle N_\alpha \rangle = & \sum_{\lambda} \{ N_\alpha VS (E_{N_\lambda}^{-1} - 1) + \gamma_e N_\alpha (E_{N_\lambda}^{+1} - 1) N_\lambda \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} N_\alpha p(n) (E_{N_\lambda}^{1-n} - 1) N_\lambda \gamma_r \} Q([N_\lambda], t) \quad (3.3.1) \end{aligned}$$

Si ahora usamos la siguiente propiedad de los operadores de ascenso y descenso

$$\sum_{N=0}^{n-1} g(N) E_N^{+1} f(N) = \sum_{N=1}^n f(N) E_N^{-1} g(N) \quad , \quad (3.3.2)$$

en donde f y g son funciones arbitrarias de N, se puede demostrar que (3.3.1) se reduce a

$$\partial_t \langle N_\alpha \rangle = VS - A \langle N_\alpha \rangle \quad . \quad (3.3.3)$$

Aquí hemos definido,

$$A \equiv \gamma_e - \gamma_r (\mu_1 - 1) \quad \text{y} \quad \mu_1 \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n p(n) \quad (3.3.4)$$

Análogamente, si ahora multiplicamos la Ec.(3.2.3) por $N_\alpha N_\beta$ y sumamos sobre todos los valores de λ , obtenemos la ecuación para el segundo momento, $\langle N_\alpha N_\beta \rangle = \sum_{\lambda} N_\alpha N_\beta P([N_\lambda], t)$,

$$\begin{aligned} \partial_t \langle N_\alpha N_\beta \rangle = & \sum_{\lambda} [S V N_\alpha N_\beta (E_{N_\lambda}^{-1} - 1) + \gamma_e N_\alpha N_\beta (E_{N_\lambda}^{+1} - 1) N_\lambda + \\ & + \gamma_r \sum_{n=0}^{\infty} N_\alpha N_\beta p(n) (E_{N_\lambda}^{1-n} - 1) N_\lambda] Q([N_\lambda], t) \quad . \quad (3.3.5) \end{aligned}$$

Usando nuevamente las definiciones de $\langle N_\alpha \rangle$ y $\langle N_\alpha N_\beta \rangle$ esta ecuación se reescribe como

$$\begin{aligned} \partial_t \langle N_\alpha N_\beta \rangle = & S V [\delta_{\alpha\beta} + \langle N_\alpha \rangle + \langle N_\beta \rangle] - \gamma_e [2\langle N_\alpha N_\beta \rangle - \delta_{\alpha\beta} \langle N_\alpha \rangle] + \\ & + \gamma_r (n-1) [2\langle N_\alpha N_\beta \rangle + (n-1)\langle N_\alpha \rangle] \quad (3.3.6) \end{aligned}$$

Nótese que en la ecuación del segundo momento aparece el primero, pero no aparecen momentos de orden superior, lo cual refleja el carácter lineal de la ecuación (3.2.3). Es posible expresar en forma aún más compacta la Ec.(3.3.6) utilizando los cumulantes factoriales

$$[N_\alpha N_\beta] \equiv \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle - \delta_{\alpha\beta} \langle N_\alpha \rangle \quad (3.3.7)$$

Así,

$$\partial_t [N_\alpha N_\beta] \equiv -2A [N_\alpha N_\beta] + \gamma_r \mu_2 \delta_{\alpha\beta} \langle N_\alpha \rangle, \quad (3.3.8)$$

en donde hemos definido

$$\mu_2 \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1)p(n) \quad (3.3.9)$$

Si ahora introducimos la densidad de partículas $\rho(\mathbf{r})$ definida por la Ec. (2.1.7), la Ec. (3.3.3) se reescribe como

$$\partial_t \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = S - A \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.3.11)$$

Para reescribir (3.3.8) en el límite continuo, seguimos los pasos indicado en la secciones 2.2 y 2.3, con el resultado

$$\partial_t [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)] \gg = -2A [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)] \gg + \gamma_r \mu_2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (3.3.12)$$

Análogamente, la contribución difusiva a las ecuaciones de los primeros y segundos momentos en el límite continuo se obtienen siguiendo el procedimiento de la sección 2.3. Así obtenemos

$$\partial_t \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = D \nabla^2 \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (3.3.13)$$

$$\partial_t [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)] \gg = D (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)] \gg \quad (3.3.14)$$

Resumiendo, si ahora tomamos en cuenta la contribución a las ecuaciones del primer momento y del cumulante factorial que provienen tanto del primer término (reacción) como del segundo término (difusión) de la ecuación (3.2.3), obtenemos, sumando (3.3.11), (3.3.12) y (3.3.13),

(3.3.14),

$$\partial_t \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = S - (A - D \nabla^2) \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle \quad , \quad (3.3.15)$$

$$\begin{aligned} \partial_t [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)] >> = \{ D (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2A \} [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)] >> + \\ + \gamma_r \mu_2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle. \end{aligned} \quad (3.3.16)$$

Estas ecuaciones constituyen el resultado principal de aplicar el método de los momentos compuestos a este modelo de aerosol. Contienen los efectos de reacción y de difusión, que hemos mencionado anteriormente, en el límite continuo.

3.4. Factor de estructura

Para obtener una expresión analítica para el factor de estructura dinámico del aerosol, consideraremos un caso particular del modelo estudiado en la sección anterior: supondremos que la evaporación es el fenómeno dominante en la cámara de combustión. Esto corresponde a describir al aerosol en la zona lejana al atomizador, en donde las colisiones entre partículas es prácticamente despreciable.

Primero nótese que de la Ec. (3.3.15) la solución en equilibrio está dada por

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^e = S / A \quad . \quad (3.4.1)$$

Por otra parte, de (3.3.16) se obtiene que el valor en equilibrio del cumulante factorial $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \equiv [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)]^e$, es

$$(\nabla^2 - k^2) g(\mathbf{r}) = 0 \quad , \quad k^2 = A/D \quad , \quad (3.4.2)$$

en donde $\mathbf{r} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. La solución general de esta ecuación es de la forma

$$g(\mathbf{r}) = F \exp(-kr)/r + E \exp(kr)/r \quad , \quad (3.4.3)$$

en donde F y E son dos constantes arbitrarias por determinar. Puesto que las fluctuaciones no pueden crecer exponencialmente cuando $r \rightarrow \infty$, la solución es

$$g(r) = F \exp(-kr)/r \quad (3.4.4)$$

La constante F se determina de la siguiente forma. Puesto que de acuerdo con la Ec.(2.3.5) la covarianza de las fluctuaciones en equilibrio (independiente del tiempo) está definida por

$$\langle\langle \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \rangle\rangle^e \equiv \langle \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \rangle^e - \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle^e \langle \rho(\mathbf{r}_2) \rangle^e, \quad (3.4.5)$$

de la Ec.(3.4.1) se sigue que

$$\langle\langle \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \rangle\rangle^e = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle^e. \quad (3.4.6)$$

Pero la integral de esta cantidad sobre \mathbf{r}_1 o \mathbf{r}_2 en equilibrio debe anularse [8] de modo que esta condición fija el valor de F. Es decir,

$$\int g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 + S/A = 0, \quad (3.4.7a)$$

de donde

$$A = - S k^2 / 4\pi A. \quad (3.4.7b)$$

En consecuencia, la covarianza de las fluctuaciones en equilibrio resulta ser

$$\langle\langle \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \rangle\rangle^e = (S/A) \{ \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - (k^2 / 4\pi) \exp(k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \} \quad (3.4.8)$$

Ahora consideraremos la función de correlación en equilibrio en dos puntos diferentes a dos tiempos distintos ($t_2 > t_1$)

$$\langle\langle \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \rangle\rangle^e = G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, t_2 - t_1) \quad (3.4.9)$$

De una manera más explícita, esta función de correlación puede expresarse como

$$G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, t_2 - t_1) \equiv \langle \langle \langle \rho(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle_{\rho(\mathbf{r}_1, t_1)} (\rho(\mathbf{r}_1, t_1) - \langle \rho \rangle^e) \rangle \rangle^e \quad (3.4.10)$$

Resolviendo la Ec.(3.3.15) para una $\rho(\mathbf{r}, t)$ dada se obtiene el promedio condicional

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle_{\rho(\mathbf{r}_1, t_1)} = \langle \rho \rangle^e + \exp\{-A(t_2 - t_1)\} \{4\pi D(t_2 - t_1)\}^{-3/2} \\ \int_0^\infty \exp[-(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}')^2 / 4D(t_2 - t_1)] \{\rho(\mathbf{r}', t') - \langle \rho \rangle^e\} dr' \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

Y si ahora sustituimos esta expresión en (3.4.10) y usamos (3.4.8) se obtiene que para $t > 0$

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) = \frac{(S/A)}{\infty} \exp(-At) (4\pi Dt)^{-3/2} [\exp[-(\mathbf{r}^2 / 4Dt)] - \\ - \int_0^\infty \exp[-(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}')^2 / 4Dt] [\exp(-kr') / r'] dr' . \end{aligned} \quad (3.4.12)$$

Esta es la expresión para la función de correlación de densidades en equilibrio.

El factor dinámico de estructura puede obtenerse fácilmente de este resultado. En efecto, utilizando la teoría de dispersión de luz (Rayleigh) [9], el factor de estructura $S(\mathbf{k}, \omega)$ está definido como la transformada de Fourier con respecto a \mathbf{r} y t de $G(\mathbf{r}, t)$. Entonces de la Ec.(3.4.12) se sigue que

$$S(\mathbf{k}, \omega) = [2\langle \rho \rangle^e / 4\pi^2] \{ Dk^2 / [(A + Dk^2)^2 + \omega^2] \} . \quad (3.4.13)$$

Esta expresión es el factor dinámico de estructura para nuestro modelo de aerosol en una cámara de combustión.

3.5. Efectos térmicos en un reactor nuclear

Así como hemos considerado los efectos espaciales en las fluctuaciones en la densidad $\rho(r,t)$, también es de interés el cálculo de estos efectos en la temperatura o densidad de energía de un aerosol producido en un reactor nuclear. Es bien conocido que los reactores nucleares de potencia operan en un estado supercrítico y que se estabilizan por efectos de retroalimentación en la temperatura. Desde un punto de vista teórico otros efectos no lineales también son posibles, tales como aquellos debidos al quemado del combustible [10], y al envenenamiento producido por Xe y Sn [11]. El comportamiento temporal de las fluctuaciones en un reactor nuclear como función de la temperatura puede estudiarse con este formalismo considerando a la fisión como un efecto de fragmentación. En este sentido los neutrones en el reactor pueden considerarse como un aerosol.

Supondremos que la tasa de eliminación de neutrones (λ_c) depende de la temperatura del combustible, la cual también es una variable de estado [12,13]. Este problema ya ha sido estudiado para un reactor nuclear pero no desde un punto de vista estocástico basado en la ecuación maestra. Algunos autores [14] usaron una aproximación cinética obtenida a partir de una ecuación de Liouville para deducir ecuaciones para las funciones de correlación de densidades, sin considerar neutrones retardados. Otros autores [15] usan una técnica de Langevin para obtener funciones de correlación, incluyendo la producción de neutrones retardados así como fuentes de ruido de color. En ambos casos el efecto de la temperatura y su correlación con la densidad de neutrones no se ha considerado. Aquí [16] consideramos estos efectos en un modelo específico [17] en el cual se despreja la presencia de neutrones retardados. Más aún, el modelo considera como sistema refrigerante a un baño térmico. En este caso el estado del reactor está descrito en términos del siguiente conjunto de variables estocásticas discretas: el número total N de neutrones en el reactor y la energía térmica U del combustible expresada en unidades de la energía producida en un evento de fisión, q (fragmentación).

U está relacionada con la temperatura a través de $U = (C_v \rho VT/q)$ [18], en donde C_v , ρ , y V denotan, respectivamente, la capacidad calorífica a volumen constante del combustible, su densidad y su volumen. En este caso, la ecuación maestra para la densidad de probabilidad $P(N,U,t)$ que gobierna el estado del sistema es análoga a la Ec.(3.1.1), en donde es necesario incluir el efecto de la nueva variable de estado U así como ignorar el término de coagulación, puesto que este proceso no ocurre en este aerosol.

Para construir las probabilidades de transición, debemos introducir los eventos que ocurren en el reactor. Estos eventos los resumimos en la Tabla 2 en donde damos también su tasa de ocurrencia.

EVENTOS	CAMBIO NETO		PROBABILIDADES DE TRANSICION
	ΔN	ΔU	
Fisión	$\nu - 1$	+1	$\Lambda N p_f(\nu)$
Eliminación de neutrones	-1	0	λ_c
Transferencia de calor del combustible al refrigerante	0	-1	$h_t U$

Tabla 2. Eventos elementales en un Reactor Nuclear

Tomando en cuenta estos eventos, la ecuación maestra resulta ser

$$\begin{aligned} \partial_t P(N, U, t) = & [(E_N^{+1}-1)(\lambda_c + \gamma U/V)N + (E_U^{+1}-1)h_t U + (E_N^{-1}-1)SV + \\ & + \Lambda \sum_{\nu} p_f(\nu)(E_N^{1-\nu}E_U^{-1}-1)N] P(N, U, t) . \end{aligned} \quad (3.5.1)$$

Aquí, $\gamma \equiv (\alpha q)/(C_v \rho)$, h_t es el coeficiente de transferencia de calor del combustible al refrigerante, S es la intensidad de la fuente de neutrones y Λ , $p_f(\nu)$ denotan, respectivamente, la tasa de fisión y la probabilidad de obtener ν neutrones en un evento de fisión.

Para describir las fluctuaciones locales del número de neutrones y de la temperatura en el reactor, usaremos nuevamente el método de los momentos compuestos discutido en el capítulo 2. Discretizando la Ec.(3.5.1) obtenemos

$$\begin{aligned} \partial_t P([N_\lambda], [U_\lambda], t) = & \{(E_{N_\lambda}^{+1}-1)(\lambda_{c0} + \gamma U/V)N_\lambda + (E_{U_\lambda}^{+1}-1)h_t U_\lambda + (E_{N_\lambda}^{-1}-1)SV + \\ & + \nu \sum_{\nu} p_f(\nu)(E_{N_\lambda}^{1-\nu}E_{U_\lambda}^{-1}-1)N_\lambda\} P([N_\lambda], t) + \end{aligned}$$

$$+ V \sum_{\nu} \sum_{\mu} [W_{\mu\lambda} (E_{N_{\lambda}}^{+1} E_{U_{\lambda}}^{-1} - 1) N_{\mu} + W'_{\mu\lambda} (E_{U_{\lambda}}^{-1} E_{U_{\mu}}^{+1} - 1) U_{\lambda}] P([N_{\lambda}], [U_{\lambda}], t) \quad (3.5.2)$$

Siguiendo el procedimiento, ahora consideraremos el límite continuo, definiendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \lim_{V \rightarrow 0} N_{\lambda} / V, \quad \Theta(\mathbf{r}) = \lim_{V \rightarrow 0} U_{\lambda} / V, \quad (3.5.3)$$

para así obtener ecuaciones para los primeros momentos dadas por

$$\partial_t \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = S + (\Lambda - D_N \nabla^2 - \lambda_c) \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (3.5.4a)$$

$$\partial_t \langle \Theta(\mathbf{r}, t) \rangle = (D_U \nabla^2 - \lambda_c) \langle \Theta(\mathbf{r}, t) \rangle + \Lambda \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (3.5.4b)$$

Análogamente, para los cumulantes factoriales obtenemos

$$\begin{aligned} \partial_t [\rho(\mathbf{r}_1, t) \rho(\mathbf{r}_2, t)] >> = \{D_N (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2(\lambda_c - \Lambda)\} [\rho(\mathbf{r}_1, t) \rho(\mathbf{r}_2, t)] >> + \\ + 2\Lambda \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \rho(\mathbf{r}_1, t) \rangle \end{aligned} \quad (3.5.5a)$$

$$\begin{aligned} \partial_t [\Theta(\mathbf{r}_1, t) \Theta(\mathbf{r}_2, t)] >> = \{D_U (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2h_t\} [\Theta(\mathbf{r}_1, t) \Theta(\mathbf{r}_2, t)] >> \\ - \Lambda \{ \langle \rho(\mathbf{r}_1, t) \Theta(\mathbf{r}_2, t) \rangle + \langle \rho(\mathbf{r}_2, t) \Theta(\mathbf{r}_1, t) \rangle \}, \end{aligned} \quad (3.5.5b)$$

y para las covarianzas

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \langle \rho(\mathbf{r}_1, t) \Theta(\mathbf{r}_2, t) \rangle \rangle = \{D_N \nabla_1^2 + D_U \nabla_2^2\} - (\lambda_c + h_t - \Lambda) \langle \langle \rho(\mathbf{r}_1, t) \Theta(\mathbf{r}_2, t) \rangle \rangle + \\ + \Lambda \langle \langle \rho(\mathbf{r}_1, t) \rho(\mathbf{r}_2, t) \rangle \rangle + \Lambda \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \rho(\mathbf{r}_1, t) \rangle \end{aligned} \quad (3.5.5c)$$

Ahora usaremos las ecuaciones anteriores para obtener las fluctuaciones en equilibrio y las funciones de correlación para el reactor. De las Ecs. (3.5.4) obtenemos primero las soluciones en equilibrio

$$\langle \rho \rangle^e = \frac{s}{\lambda_c - \Lambda}, \quad \langle \theta \rangle^e = \frac{s \Lambda}{h_t (\lambda_c - \Lambda)}, \quad (3.5.6)$$

Ya que λ_c y Λ son cantidades positivas, y puesto que las fluctuaciones no pueden crecer exponencialmente cuando $r \rightarrow \infty$, igualando la Ec.(3.5.5) a cero y sustituyendo las Ecs.(3.5.6) en el resultado obtenido, encontramos que las fluctuaciones en equilibrio de la densidad están dadas por

$$[\rho(r_1)\rho(r_2)]_{\gg}^e = \frac{\Lambda - \lambda_c}{4\pi D_N} \frac{\langle \rho \rangle^e}{|r_1 - r_2|} \exp(-K|r_1 - r_2|), \quad (3.5.7)$$

en donde $K^2 \equiv (\lambda_c - \Lambda)/D_N$. De forma análoga encontramos que la covarianza de las fluctuaciones cruzadas es

$$\begin{aligned} \langle \rho(r_1) \theta(r_2) \rangle^e &= \frac{s \Lambda}{4\pi D_N (D_N + D_U) (\beta^2 - K^2)} \frac{1}{|r_1 - r_2|} \\ &\quad \left\{ \frac{\beta + K}{2 \beta} \exp(-\beta|r_1 - r_2|) - \exp(-K|r_1 - r_2|) \right\} \end{aligned} \quad (3.5.8)$$

con $\beta^2 \equiv (h_t + \lambda_c - \Lambda)/(D_N + D_U)$ y para las fluctuaciones en la energía (temperatura) obtenemos

$$\begin{aligned} [\theta(r_1)\theta(r_2)]_{\gg}^e &= \frac{s \Lambda^2}{4\pi D_N D_U (D_N + D_U) (\alpha^2 - \beta^2)} \frac{1}{|r_1 - r_2|} \\ &\quad \left\{ \frac{1}{\alpha (\alpha - K)} \exp(-\alpha|r_1 - r_2|) - \frac{1}{\beta (K - \beta)} \exp(-\beta|r_1 - r_2|) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{(\alpha^2 - K^2) (\beta^2 - K^2)} \exp(-K|r_1 - r_2|) \right\} \end{aligned} \quad (3.5.9)$$

en donde $\alpha^2 \equiv h_t / D_U$.

Los resultados obtenidos anteriormente Ecs.(3.5.7) - (3.5.9) tienen una interpretación física muy clara. Primero hay que notar que K es un

tipo de longitud de difusión de neutrones, entonces (3.5.7) resulta ser la correlación usual de la difusión de los neutrones [80]. Segundo, el primer término de la Ec.(3.5.8) proviene de la difusión de neutrones en algún punto debido a la energía de fisión y que subsecuentemente se difunde hacia r_2 . El segundo término representa la contribución a la covarianza originada en aquellos neutrones que se desplazan de r_1 a r_2 , fragmentándose en r_2 y contribuyendo a la temperatura en ese punto. Por último, la Ec.(3.5.9) contiene tres contribuciones a la covarianza, el primer término representa la originada por la difusión de calor producida en r_1 ; el segundo término corresponde a neutrones que se difunden hasta algún punto intermedio en donde se produce calor a través del proceso de rompimiento. Finalmente, el tercer término está asociado con la difusión de neutrones de r_1 a r_2 en donde ocurre el proceso de fisión. Es importante hacer notar que el hecho de que estas fluctuaciones sólo dependan de $|r_1 - r_2|$ es una consecuencia de haber hecho la hipótesis de que las probabilidades de transición por unidad de tiempo son isotrópicas, como se discutió en la sección 2.1.

Ahora consideraremos las fluctuaciones en equilibrio de las correlaciones en dos puntos distintos a dos tiempos diferentes la cual está definida como

$$\langle\langle Q(r_1, t_1) Q(r_2, t_2) \rangle\rangle^e = \langle Q_0(r_1, t_1) \langle Q(r_2, t_2) \rangle_{\text{con}} \rangle^e, \quad (3.5.10)$$

en donde Q representa a ρ o a θ . La notación indica lo siguiente: tomar $t_2 > t_1$ y de las Ecs.(3.5.5) calcular $\langle Q(r_2, t_2) \rangle$ condicional en un valor dado $Q(r_1, t_1)$. Multiplicar este promedio condicional por $Q_0(r_1, t_1) \equiv Q(r_1, t_1) - \langle Q \rangle^e$ y promediar el producto sobre los valores de $Q(r_1, t_1)$ de la distribución de equilibrio. Para realizar esto es necesario calcular primero los promedios condicionales. Considerando que Q es la densidad ρ , después de realizar operaciones simples pero tediosas, llegamos al siguiente resultado para la función de autocorrelación de densidades en equilibrio

$$\begin{aligned} \langle\langle \rho(r_1, t_1) \rho(r_2, t_2) \rangle\rangle^e &\equiv G(r_2 - r_1, t_2 - t_1) \equiv G(r, t) = \\ &= \langle \rho \rangle^e (4\pi D_N t)^{-3/2} \exp[-(\lambda_c - \Lambda)t] \\ &\quad \left\{ \exp(-r'^2/4D_N t) - K^2/4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dr' \frac{1}{r'} \right\} \end{aligned}$$

$$\exp[-(r r')^2/4D_N t] \exp(-1/r') \}. \quad (3.5.11)$$

en donde hemos definido $r = r_2 - r_1$ y $t = t_2 - t_1$.

Siguiendo un procedimiento similar encontramos que la función de correlación densidad-temperatura en equilibrio para el reactor está dada por

$$\begin{aligned} \langle \rho(r_1, t_1) \theta(r_2, t_2) \rangle^e &\equiv M(r_2 - r_1, t_2 - t_1) \\ &= \frac{s \Lambda}{4\pi D_N (D_N + D_U) (\beta^2 - K^2)} (4\pi D_N t)^{-3/2} \\ &\exp[-(\lambda_c - \Lambda)t] \int_{-\infty}^{\infty} dr' \frac{1}{r'} \exp[-\frac{(r-r')^2}{4D_N t}] \\ &[\frac{\beta + K}{2\beta} \exp(-\beta r') - \exp(-Kr')]. \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

En esta expresión aún es necesario calcular las integrales indicadas.

Siguiendo el mismo procedimiento, si sustituimos a Q por Θ en la Ec.(3.5.10), calculamos la función de autocorrelación temperatura-temperatura en equilibrio, $[\Theta(r_1, t_1) \Theta(r_2, t_2)]$. Después de un cálculo laborioso se obtiene

$$\begin{aligned} [\Theta(r_1) \Theta(r_2)](t) &= (4\pi D_U t)^{-3} \exp(-2h_t t) \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dr'_1 dr'_2 [\Theta(r'_1, 0) \Theta(r'_2, 0)] \exp\{-[(r_1 - r'_1)^2 + (r_2 - r'_2)^2]/4D_N t\} + \\ &+ \Lambda^2 / [(D_U - D_N)^2 (4\pi)^2] \{(4\pi D_N t)^{-3} \exp(-2\Delta_1 t) \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dr'_1 dr'_2 \Phi_0(r_1, r'_1, r_2, r'_2, t) + \\ &+ (4\pi D_U t)^{-3} \exp(-2h_t t) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dr'_1 dr'_2 \Phi_1(r_1, r'_1, r_2, r'_2, t) + \\ &+ (4\pi D_N t)^{-3/2} (4\pi D_U t)^{-3/2} \exp(-a_1 t) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dr'_1 dr'_2 \Phi_2(r_1, r'_1, r_2, r'_2, t)\} \end{aligned} \quad (3.5.13)$$

en donde

$$\begin{aligned} \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2) &\equiv \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 f_0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \right\} \\ &\quad \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 g_0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2) \right\} h_0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \end{aligned} \quad (3.5.14a)$$

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2) &\equiv \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 f_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \right\} \\ &\quad \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 [h_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2) - \right. \\ &\quad \left. - g_0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2)] h_0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) \right\} \end{aligned} \quad (3.5.14b)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2, t) &\equiv - \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 f_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \right\} \\ &\quad \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 h_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2) \right\} \end{aligned} \quad (3.5.14c)$$

con

$$\begin{aligned} f_0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) &\equiv \\ &[\rho_0(\mathbf{r}'_1) \rho_0(\mathbf{r}'_2)] \gg \exp\{-[(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_1)^2 + (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_2)^2] / (4D_U t)\} \end{aligned} \quad (3.5.15a)$$

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) &\equiv \\ &[\rho_0(\mathbf{r}'_1) \rho_0(\mathbf{r}'_2)] \gg \exp\{-[(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_1)^2 + (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_2)^2] / (4D_N t)\} \end{aligned} \quad (3.5.15b)$$

$$\begin{aligned} f_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) &\equiv [\rho_0(\mathbf{r}'_1) \rho_0(\mathbf{r}'_2)] \gg \\ &\{ \exp[-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_1)^2 / (4D_U t)] \exp[-(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_2)^2 / (4D_N t)] \} + \\ &+ \exp[-(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_2)^2 / (4D_U t)] \exp[-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_1)^2 / (4D_N t)] \} \end{aligned} \quad (3.5.15c)$$

$$g_0(r'_1, r''_1, r'_2, r''_2) \equiv \exp[-K(r'_1 - r''_1)] \exp[-K(r'_2 - r''_2)] \\ [(r'_1 - r''_1) + (r'_2 - r''_2)]^{-1} \quad (3.5.16a)$$

$$h_0(r''_1, r''_2) \equiv \exp[-ar''_1]/r''_1 + \exp[-ar''_2]/r''_2 \quad (3.5.16b)$$

$$h_1(r''_1, r'_1, r''_2, r'_2) \equiv \exp[-ar''_1] \exp[-K(r'_2 - r''_2)] [r''_1 (r'_2 - r''_2)]^{-1} \\ + \exp[-ar''_2] \exp[-K(r'_1 - r''_1)] [r''_2 (r'_1 - r''_1)]^{-1} \quad (3.5.16c)$$

con

$$a_1 \equiv \Delta_1 + h_t, \quad a \equiv [(h_t - \Delta_1)/(D_U - D_N)]^{1/2}, \quad \Delta_1 \equiv \lambda_c + \Lambda. \quad (3.5.16d)$$

Debe señalarse que esta expresión para la función de autocorrelación de temperaturas, que no fué reportada en la referencia [88], podría compararse contra resultados experimentales del monitoreo de la temperatura en un reactor nuclear, desafortunadamente no disponemos de información experimental contra la cual comparar.

Resumiendo, hemos visto que el método de los momentos compuestos introduce efectos espaciales de una manera simple. De esta manera pueden calcularse cantidades físicas relevantes como son las funciones de correlación. Estas pueden ser usadas, por ejemplo, a través del monitoreo de la temperatura y de la densidad, para obtener información acerca del comportamiento físico del reactor. Aunque únicamente hemos calculado funciones de correlación en equilibrio en un modelo linearizado, este método puede generalizarse para estudiar modelos más realistas (no lineales).

3.6. Discusión

En las secciones anteriores se ha mostrado cómo el método de los momentos compuestos permite extraer información sobre las propiedades de transporte o dinámicas de un aerosol. La Ec. (3.4.13) es el factor dinámico de estructura para nuestro modelo de aerosol en una cámara de combustión.

Las ecuaciones (3.5.11) y (3.5.12) expresan dos propiedades de transporte, las funciones de autocorrelación de densidades en equilibrio y de correlación densidad-temperatura en equilibrio, respectivamente, para el modelo de aerosol en un reactor nuclear que hemos discutido. Debe enfatizarse, por una parte, que este modelo contiene la fisión que es el proceso de agregación más importante que ocurre en este sistema, y en este sentido es realista. Por otra parte, el modelo es lo suficientemente simple y permite incorporar explícitamente los efectos debidos a inhomogeneidades espaciales. Debe enfatizarse, nuevamente, que en nuestro modelo hemos ignorado todos los procesos que provienen del estado de flujo del solvente, así como los producidos por la polidispersidad del aerosol. Sería deseable incluir también estos efectos en una ecuación maestra apropiada y que probablemente podría estudiarse también con el método de los momentos compuestos. Este estudio también está en proceso.

Finalmente, también sería deseable poder comparar este tipo de predicciones obtenidas a partir de un modelo estocástico, con resultados experimentales. Sin embargo, no disponemos de información experimental sobre mediciones de factores de estructura de un aerosol en una cámara de combustión o de mediciones de correlaciones de densidad-temperatura o temperatura-temperatura en un reactor nuclear.

CAPITULO 4

COAGULACION Y FRAGMENTACION EN EL MODELO DE FLORY-STOCKMAYER

La polimerización es el proceso de formación de polímeros a través de la unión continua de unidades químicas. La dinámica de este proceso está caracterizada por la función de distribución de tamaños, cuya evolución puede predecirse teóricamente ya sea por el método estadístico de Flory [29] y Stockmayer [89], o alternativamente como la solución de una ecuación cinética, como fue tratado por Dostal y Raff [90], siendo ambos métodos equivalentes [28].

La teoría de Flory y Stockmayer constituye la base conceptual para entender las reacciones de polimerización y transiciones sol-gel. Este modelo ha sido estudiado desde un punto de vista determinista a través de la ecuación de Smoluchowski [24,32] y por lo tanto las fluctuaciones en la concentración siempre se han ignorado. Sin embargo, como se mencionó en la Introducción esta suposición sólo puede ser correcta si el volumen o el número de partículas del sistema son infinitamente grandes, condiciones que sólo pueden cumplirse como una aproximación en un sistema real.

El objetivo principal de este capítulo es estudiar la evolución temporal de la concentración promedio de cúmulos y las fluctuaciones espaciales alrededor de estos promedios tanto en el límite discreto como en el continuo en un modelo de Flory-Stockmayer. Para este propósito utilizamos la descripción estocástica basada en la ecuación maestra, Ec.(1.1.15) y usamos el método de los momentos compuestos desarrollado en el capítulo 2, para deducir ecuaciones que describan el comportamiento dinámico de las concentraciones y funciones de correlación. En este capítulo nos concentraremos en uno de los modelos de Flory-Stockmayer, el cual ya ha sido estudiado desde este punto de vista por van Dongen [92], pero considerando únicamente el proceso de coagulación. Introduciremos el proceso de fragmentación el cual, hasta donde sabemos no ha sido tratado en la literatura. Este modelo es particularmente apropiado para estudiar depolimerización, puesto que la degradación de las ligaduras en los polímeros produce fragmentación [29,41]. Sin embargo, también puede usarse

para estudiar otros fenómenos como fragmentación de rocas, rompimiento de gotas de aerosoles confinados en cámaras de combustión [93], o aerosoles en reactores nucleares [10], lo cual se realizó en el capítulo 3.

El capítulo está organizado de la siguiente manera. En la sección 4.1 describiremos el modelo a considerar, en la sección 4.2 obtendremos la ecuación maestra para este modelo de polimerización, para posteriormente, en la sección 4.3 hacer un análisis del proceso de coagulación únicamente y obtener la función de correlación a tiempos iguales y a dos tiempos.

En la sección 4.4 se estudiará el proceso de fragmentación. Para este último caso deduciremos una ecuación para el primer momento de la correspondiente función de distribución de probabilidad. Después se resuelve esta ecuación en forma exacta y analítica para condiciones iniciales arbitrarias y se encuentra así la función de distribución de tamaños de partícula. A través de los momentos de esta distribución evaluamos numéricamente el número promedio de cúmulos de tamaño k y su volumen promedio; también evaluamos la dispersión total de luz. Posteriormente tomamos el límite continuo de las ecuaciones discretas para el primer y segundo momento de la función de distribución de probabilidad y calculamos numéricamente las mismas cantidades mencionadas anteriormente con el propósito de exhibir el efecto de las inhomogeneidades espaciales sobre propiedades medibles del sistema. De la misma ecuación maestra deducimos las funciones de correlación densidad-densidad a tiempos iguales y tiempos diferentes para condiciones iniciales arbitrarias. Sin embargo, puesto que durante todo el proceso de fragmentación el sistema es estable y no se acerca a ningún punto inestable asociado con transiciones de fase, es de esperarse que las fluctuaciones permanezcan siempre pequeñas. Comprobamos que esto se cumple evaluando numéricamente la función de correlación de densidades a tiempos iguales como función del vector de onda.

En la sección 4.5 consideramos los dos procesos y analizamos como el efecto de fragmentación inhibe a la coagulación y encontramos la solución estacionaria. Finalmente, en la sección 4.5 consideramos los dos procesos y evaluamos la función de distribución en equilibrio. En la sección 4.6 resumimos y discutimos nuestros resultados.

4.1 Modelo de Flory-Stockmayer

La teoría de Flory-Stockmayer especifica primero cada unidad monomérica en términos del número de los grupos químicos reactivos

(f_A, f_B, \dots) de tipo (A, B, ...). De esta manera los pares de grupos químicos reaccionan formando uniones (AA, BC, ...). Para un sistema particular, debemos especificar el número total de unidades monoméricas que están presentes antes de la polimerización, así como la fracción de grupos químicos de cada tipo que han reaccionado ($\alpha_A, \alpha_B, \dots$) según procede la reacción. Así se introduce la hipótesis de reactividades iguales de grupos químicos. Este principio establece que si una unión del tipo AB es permitida, entonces un grupo químico dado A tiene igual probabilidad de reaccionar con cualquier grupo B en el sistema; esto es, todos los grupos funcionales son igualmente reactivos. Con este principio, Flory y Stockmayer desarrollaron métodos elegantes para determinar la distribución de n-meros. Además, Flory demostró que en algunos sistemas la fase gel coexistía con la fase sol, calculando la fracción gel así como la distribución de n-meros en la fase sol.

Existen tres modelos de polimerización propuestos por Flory, el primer modelo, se representa esquemáticamente como



en el cual únicamente un grupo libre A puede unirse con un grupo B. En este modelo el kernel de coagulación será igual a 2 para toda i y j , puesto que estos polímeros lineales tienen dos reactantes únicamente y por lo tanto sólo existen dos formas en las que pueden combinarse los polímeros.

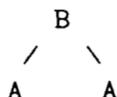
El segundo modelo es el denominado como modelo de polimerización RA_f (f es una funcional aleatoria de condensación). En este modelo cada unidad estructural de polímero tiene f grupos funcionales de tipo A, se sigue el principio de equi-reactividad y se supone que se forman polímeros ramificados no-cíclicos. Esquemáticamente se representan como



Las uniones en este modelo son simétricas, formando ramificaciones, como consecuencia de la hipótesis de no entrecruzamientos. Como un i -mero tiene $i+2$ A libres, cualquiera de los cuales puede unirse con cualquier $j+2$ A

libres en un j-mero. Por lo tanto el kernel de coagulación será igual a $(i+2)(j+2)$.

El tercer modelo consiste de dos grupos libres A y B, los cuales reaccionan formando redes o ramas. Se representa esquemáticamente como



III

En este modelo se tiene un grupo reactivo libre A y un $i+1$ B libres los cuales pueden combinarse con un j-mero de un grupo reactivo libre A o B. Como esto puede lograrse en $i+1$ formas, o bien a través de un A libre a un j-mero libre de B en $j+1$ formas, el kernel de coagulación está dado por $i+j+2$. La forma "estilizada" de este modelo fue introducida por Golovin y Scott [4,94] para estudiar coloides en un flujo cortante y consiste en simplificar el kernel de coagulación a $i + j$.

La solución a la ecuación de Smoluchowski, ec.(1) para los kerneles de coagulación indicados en los tres modelos anteriores ya ha sido obtenida anteriormente [9,95], para sistemas espacialmente homogéneos. Nosotros nos concentraremos en el estudio del tercer modelo, incluyendo el proceso de fragmentación, el cual está especificado por las siguientes ecuaciones:

$$K_{ij} = \alpha (i + j) \quad , \quad F_{ij} = \beta (i + j) \quad . \quad (4.1.1)$$

Aquí α y β representan la intensidad con la que ocurren ambos procesos.

4.2. Proceso de reacción

Considérese que el sistema esta contenido en un volumen finito V y que al tiempo t consiste de N unidades, de tal manera que hay $m_1, m_2, \dots, m_1, \dots, m_j, \dots, m_N$, N-meros de tamaños $1, \dots, N$, respectivamente. En nuestra descripción los estados posibles del sistema se especificarán por el vector $\mathbf{m} = \{m_k\}$ cuyas componentes denotan el número de k-meros, lo cual ya se ha indicado en el capítulo 1. Aquí \mathbf{m} es una variable aleatoria y es preciso especificar la probabilidad condicional $P(\mathbf{m}, t)$ de que el número de cúmulos de tamaño k al tiempo t esté dado por m_k , y que obedece la

Ec.(1.1.15). Esta ecuación para los kernels, Ecs.(4.1), que describen a este modelo se reescribe como

$$\begin{aligned} \partial_t P(\mathbf{m}, t) = & \frac{1}{2} \alpha \sum_{i,j=1}^{\infty} (i+j) \Delta_{ij} [v^{-1} m_i (m_j - \delta_{ij}) P(\mathbf{m}, t)] \\ & + \frac{1}{2} \beta \sum_{i,j=1}^{\infty} (i+j) \Delta_{ij}^* [m_{i+j} P(\mathbf{m}, t)]. \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

Con el propósito de entender cada proceso por separado, supondremos en la siguiente sección que sólo existe coagulación y en la sección 4.4. que sólo hay fragmentación pura.

4.3 Coagulación pura

Si en la ecuación maestra (4.2.1) suponemos que $F_{ij} = 0$, ésta se reduce a

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = \frac{1}{2} \alpha \sum_{i,j=1}^{\infty} (i+j) \Delta_{ij} [v^{-1} m_i (m_j - \delta_{ij}) P(\mathbf{m}, t)] \quad (4.3.1)$$

De esta ecuación se obtiene la ecuación para el primer momento de $P(\mathbf{m}, t)$, que es la ecuación de Smoluchowski para este modelo y está dada por la Ec.(2.2.1), con $K_{ij} = i + j$. Es un resultado bien conocido [12,71] que esta ecuación de Smoluchowski tiene una solución exacta cuando la distribución inicial es espacialmente homogénea, $C_k(\mathbf{r}, 0) = C_k(0)$:

$$C_k(t) = (1-\tau) [k^{k-1}/\tau k!] (\tau e^{-\tau})^k \quad ; \quad \tau \equiv 1-e^{-t} \quad (4.3.2)$$

De esta expresión se muestra que para tiempos largos las concentraciones decaen algebraicamente como

$$C_k(t) \propto (2\pi)^{-1/2} e^{-t} k^{-3/2} \quad (4.3.3)$$

Por lo tanto, las propiedades macroscópicas de este modelo están

determinadas claramente.

Podemos estudiar las fluctuaciones espaciales de $C_k(t)$ para este modelo, usando los resultados del capítulo 2. De la Ec.(2.3.17), se sigue que para el caso de coagulación pura E_{ks} satisface la siguiente ecuación lineal e inhomogénea

$$\partial_t E_{ks}(r, t) = \sum_{j=1}^{\infty} [A_{kj} E_{js} + A_{sj} E_{kj}] + 2D\nabla^2 E_{ks} - K_{ks} C_k C_s \delta(r) \quad (4.3.4)$$

en donde la matriz A_{ij} para el modelo de interés está dada por

$$A_{kj}(t) = -\sum_{i=1}^{\infty} (i+j) C_i(t) (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \quad (4.3.5)$$

y la condición inicial es

$$E_{ks}(r, 0) = -\delta_{ks} \delta(r) C_k(0) \quad (4.3.6)$$

El significado físico de los términos del miembro derecho de la Ec.(4.3.4) es el siguiente: el primer término representa un acoplamiento lineal entre las funciones de correlación y las concentraciones, describiendo la disipación de las fluctuaciones. El segundo término describe la difusión de las correlaciones, debido a la difusión de k- y s-meros. Finalmente, el tercer término representa la producción de nuevas fluctuaciones debido a las reacciones entre entre k- y s- meros. A continuación analizaremos las funciones de correlación a tiempos iguales y diferentes.

4.3.1. Funciones de correlación a tiempos iguales

Para condiciones iniciales monodispersas es posible obtener explícitamente las funciones de correlación [9]. Para resolver la Ec.(4.3.4) es conveniente considerar su transformada de Fourier $F_{ks}(q, t)$, definida como

$$F_{ks}(\mathbf{q}, t) \equiv \int d\mathbf{r} [\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] E_{ks}(\mathbf{r}, t) \quad (4.3.7)$$

La ecuación que satisface esta función así como su condición inicial están dadas respectivamente por,

$$\partial_t F_{ks}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^g [A_{kj} F_{js} + A_{sj} F_{kj}] - 2Dq^2 F_{ks} - K_{ks} C_k C_s \quad (4.3.8)$$

con la condición inicial espacialmente homogénea

$$F_{ks}(\mathbf{q}, 0) = -\delta_{ks} C_k(0) \quad , \quad (4.3.8a)$$

y tienen como solución

$$F_{ks}(\mathbf{q}, t) = [\alpha_1(\mathbf{q}, t) + \alpha_2(\mathbf{q}, t)(k+s) + \alpha_3(\mathbf{q}, t)ks] C_k(t) C_s(t) \quad (4.3.9)$$

Las concentraciones $C_k(t)$ están dadas por Ec. (4.3.2). La dependencia en \mathbf{q} está completamente contenida en las funciones $\alpha_i(\mathbf{q}, t)$, ($i = 1, 2, 3$), las cuales tienen la siguiente estructura,

$$\alpha_1(\mathbf{q}, t) = [-e^{-2t} \delta_{13} + \int dt' Q_1(t', t) (e^{2Dq^2 t'} - 1)] e^{-2Dq^2 t}, \quad (4.3.10)$$

en donde

$$Q_1(t', t) = -2(e^t - 1)^{-2} e^{2(t+t')} (t-t' + e^{-t} - 1)(t-t' - e^{-t'} + e^{-t})$$

$$Q_2(t', t) = (e^t - 1)^{-2} e^{2t'} [2(t-t')^2 + 2(t-t')(e^{-t} - e^{-t'}) - (1 - e^{-t})(1 - e^{-t'})]$$

$$Q_3(t', t) = -2(e^t - 1)^{-2} e^{2(t-t')} (t-t')(t-t' - e^{-t'} + 1) \quad (4.3.11)$$

Tomando la transformada inversa se obtiene

$$E_{ks}(\mathbf{r}, t) = [A_1(\mathbf{r}, t) + A_2(\mathbf{r}, t)(k+s) + A_3(\mathbf{r}, t)ks] c_k(t) c_s(t) \quad (4.3.12)$$

en donde $A_1(\mathbf{r}, t)$ toma la forma de una superposición de Gaussianas

$$A_1(\mathbf{r}, t) = -e^{-2t} \delta_{13} g(\mathbf{r}; 4Dt) + \int_0^t dt' Q_1(t', t) [g(\mathbf{r}; 4D(t-t')) - g(\mathbf{r}; 4Dt)] \quad (4.3.13)$$

Finalmente, a partir de las ecuaciones anteriores se obtiene la función de correlación densidad-densidad, $S(\mathbf{r}, t)$, o bien, su transformada de Fourier

$$S(\mathbf{q}, t) = \sum_{k,s} ks [F_{ks}(\mathbf{q}, t) + \delta_{ks} C_k(t)] \quad (4.3.14)$$

Sustituyendo en esta expresión las Ecs.(4.3.2) y (4.3.9) se llega al resultado

$$S(\mathbf{q}, t) = (1 - e^{-2Dq^2 t}) + 2 \int_0^t dt' [1 - e^{-2Dq^2(t-t')}] e^{2t'} \quad (4.3.15a)$$

A tiempos largos esta ecuación se reduce a

$$S(\mathbf{q}, t) \propto e^{2t} [Dq^2 / (1 + Dq^2)] \quad , \quad (t \rightarrow \infty, \text{ para toda } \mathbf{q} \neq 0) \quad , \quad (4.3.15b)$$

lo que significa que si $t \rightarrow \infty$, las fluctuaciones en la densidad crecen exponencialmente para cualquier escala de longitud.

4.3.2. Funciones de correlación a dos tiempos

Ahora calcularemos las funciones de correlación a dos tiempos $\kappa_{ks}(\mathbf{r}; t_2, t_1)$ para coagulación pura definidas por la ecuación (2.3.15),

$$\partial_t \kappa_{ks}(\mathbf{r}; t, t_1) = \sum_{j=1}^{\infty} [A_{kj} \kappa_{js} + A_{sj} E_{kj}] + D \nabla^2 \kappa_{ks} \quad (4.3.16a)$$

con la condición inicial

$$\kappa_{ks}(\mathbf{r}; t_1, t_1) = E_{ks}(\mathbf{r}_1, t_1) + \delta_{ks} \delta(\mathbf{r}) C_k(t_1). \quad (4.3.16b)$$

La linealidad de las Ecs. (4.3.16a) refleja el decaimiento (disipación y difusión) de la información alrededor del sistema a un tiempo t_1 . La condición inicial (4.3.16b) garantiza que κ_{ks} se reduce a la función de correlación $\langle \Delta \rho_k \Delta \rho_s \rangle$ a tiempos iguales ($t_2 = t_1$) en el límite $t_2 \rightarrow t_1$.

Para calcular las funciones de correlación, introducimos la transformada de Fourier $\hat{\kappa}_{ks}(\mathbf{q}; t_2, t_1)$ de κ_{ks} , la cual satisface el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas,

$$\partial_t \hat{\kappa}_{ks}(\mathbf{q}; t, t_1) = \sum_{j=1}^{\infty} A_{kj} \hat{\kappa}_{js}(\mathbf{q}; t, t_1) - D q^2 \hat{\kappa}_{ks}(\mathbf{q}; t, t_1) \quad (4.3.17a)$$

a resolverse con las condiciones iniciales

$$\hat{\kappa}_{ks}(\mathbf{q}; t_1, t_1) = F_{ks}(\mathbf{q}; t_1) + \delta_{ks} C_k(t_1) \quad (4.3.17b)$$

Resolviendo esta ecuación y tomando su transformada inversa se obtiene

$$\begin{aligned} \kappa_{ks}(\mathbf{r}; t_2, t_1) = & C_k(t_1) \{ Y_{ks}(t_2, t_1) g(\mathbf{r}; 4D(t_2 - t_1)) \\ & + [A_1(\mathbf{r}; t_2, t_1) + A_2(\mathbf{r}; t_2, t_1) s] [S_k^*(t_2, t_1) + \chi_k(t_2, t_1)] \} \end{aligned}$$

$$[A_2(\mathbf{r}; t_2, t_1) + A_3(\mathbf{r}; t_2, t_1) s] [S_k(t_2, t_1) + e^{2t_1} \chi_k(t_2, t_1)] \quad (4.3.18)$$

en donde

$$A_1(\mathbf{r}, t_2, t_1) = \int_0^t dt' Q_1(t', t_1) [g(\mathbf{r}; 2D(t_2 + t_1 - 2t')) - g(\mathbf{r}; 2D(t_2 + t_1))] - e^{-2t_1} \delta_{13} g(\mathbf{r}; 2D(t_2 + t_1)) \quad (4.3.19a)$$

$$S_k(t, t_1) \equiv k C_k(t) \exp(t_1 - t), \quad (4.3.19b)$$

$$S_k^*(t, t_1) \equiv [\tau_1' + (1 - \tau)(\tau - \tau_1)k] C_k(t) / \tau \quad (4.3.19c)$$

$$\chi_k(t, t_1) \equiv [a(t, t_1) + b(t, t_1)k] C_k(t) \quad (4.3.19d)$$

y

$$a(t, t_1) \equiv (e^{-t_1} - e^{-t-t_1}) / (1 - e^{-t}) \quad (4.3.19e)$$

$$b(t, t_1) \equiv e^{-t} [(e^{-t_1} - e^{-t}(1+t-t_1))] / (1 - e^{-t}) \quad (4.3.19f)$$

Además,

$$Y_{ks}(t, t_1) \equiv Y_{ks}^0(t, t_1) + s \chi_k(t, t_1), \quad (4.3.20a)$$

con

$$Y_{ks}^0(t, t_1) \equiv k [(\tau - \tau_1) / (1 - \tau_1)] [-C_k(t) + (1 - \tau) \exp(s\tau_1 - k\tau) (k\tau - s\tau_1)^{k-s-1} / (k-s)!] \quad (4.3.21b)$$

en donde $\tau \equiv 1 - e^{-t}$.

Para tiempos largos ($t_2 \rightarrow \infty$) los términos proporcionales a S_k y S_k^*

en la Ec.(4.3.18) son despreciables comparados con χ_k , de tal forma que el comportamiento asintótico de ésta función de autocorrelación es

$$\begin{aligned} \kappa_{kk}(r; t_2, t_1) \cong C_k(t_1) \{ Y_{kk}^0(t_2, t_1) g(r; 2D(t_2-t_1)) \\ + [A_1 + A_2 k + (A_2 + A_3 k) e^{2t_1}] \chi_k(t_2, t_1) + \\ + k g(r; 2D(t_2-t_1)) \} \end{aligned} \quad (4.3.22)$$

4.4. Fragmentación pura

Ahora consideraremos que el único proceso presente es el de fragmentación. De manera especial nos interesa estudiar un modelo en donde $F_{ij} = i+j$. Esta elección es válida para un sistema en donde la rapidez de fragmentación depende del tamaño del cúmulo que se fragmenta ($i+j$), pero no depende del tamaño de las partes individuales. Para cadenas de polímeros esto implica que la fragmentación es independiente de la posición a lo largo de la cadena, pero es función de su longitud. En este caso encontramos que la contribución a la ecuación maestra, Ec.(1.1.14), para este kernel particular está dada por

$$\partial_t P(m, t) = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{\infty} (i+j) \Delta_{i, j}^* [m_{i+j} P(m, t)]. \quad (4.4.1)$$

4.4.1. Momentos de la distribución de tamaños

Como la Ec.(4.4.1) es lineal, podemos obtener un conjunto de ecuaciones cerradas para los momentos sucesivos de $P(m, t)$, definidos en la Ec.(1.2.12). Si identificamos la concentración de k -meros, $C_k(t)$, dependiente del tiempo, con el primer momento de $P(m, t)$, i.e. $C_k(t) \equiv \langle m_k(t) \rangle$, de las Ecs.(1.2.12) - (1.2.13) se sigue que $C_k(t)$ para fragmentación pura satisface la ecuación discreta

$$\begin{aligned} d_t C_k(t) = - \frac{1}{2} C_k(t) \sum_{i=1}^{k-1} F_{i, k-i} + \sum_{i=1}^{\infty} F_{ik} C_{i+k}(t) , \\ k = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

Esta es la ecuación macroscópica, de Smoluchowski cuando $K_{ij} = 0$, que describe la cinética de la fragmentación. El primer término de la derecha representa la disminución de k -meros debido a todos los posibles rompimientos de un k -mero, y el segundo término representa el incremento de k -meros debido a las reacciones. Para un coeficiente de fragmentación F_{ij} y una condición inicial $C_k(0)$, la ec.(4.4.1) gobierna el comportamiento temporal de $C_k(t)$.

Como hemos indicado en capítulos anteriores, una cantidad conservada en las Ecs.(4.4.1) y (4.4.2) es la masa total M o número total de unidades monoméricas. Por consiguiente tenemos la siguiente restricción sobre los posibles estados m en (4.4.1):

$$\sum_{k=1}^M k m_k = M \quad (4.4.3)$$

Siguiendo a Dongen [70,71] y por conveniencia en los cálculos numéricos posteriores, escogemos la unidad de volumen de manera que $M = V$, que equivale a hacer la densidad de masa igual a la unidad. Para este coeficiente de fragmentación puede encontrarse por iteración una solución analítica y cerrada de la Ec.(4.4.2) [96]. En efecto, nótese que para $k = 1$ la solución de (4.4.2) es simple y está dada por

$$C_1(t) = \exp[-i(1-1)t]. \quad (4.4.4a)$$

Para $k = i-1$, también puede encontrarse y resulta ser

$$C_{i-1}(t) = [1/(i-1)] \{ \exp[-(i-1)(i-2)t] + \exp[-i(1-1)t] \}. \quad (4.4.4b)$$

Continuando para $k = i-2, \dots$, se encuentra la fórmula general

$$C_j(t) = (1/j) \bar{e}^{(j^2/2)t} \{ (e^{(j/2)t} - e^{-(j/2)t}) \}, \quad j=1,2,\dots,i-1.. \quad (4.4.5)$$

La solución de la ec.(4.4.2) para una condición inicial arbitraria se obtiene entonces como una combinación lineal de la Ec.(4.4.5), a saber,

$$C_k(t) = C_k(0) e^{-(k/2)(k-1)t} + \sum_{l=k+1}^{\infty} [(1/k) C_l(0) \bar{e}^{(k^2/2)t} (e^{(k/2)t} - e^{-(k/2)t})] , \quad (4.4.6)$$

para $k = 1, 2, \dots, i-1$. En una descripción puramente macroscópica de sistemas polidispersos, esta expresión es la función de distribución discreta de tamaño de partícula y representa la característica física más importante de la dispersión. En la Fig.1 graficamos la concentración $C_k(t)$, dada por la Ec.(4.4.6), como función del tamaño de cúmulo k . Sus diversos momentos, definidos por la Ec.(1.2.20) tienen una gran importancia física y se usan ampliamente en la literatura como ya hemos indicado [2]. Del conjunto de ecuaciones (4.4.6) podemos evaluar numéricamente diversas combinaciones de los momentos $M^{(v)}$ que tienen significado físico, como ya señalamos en el capítulo 1. Aquí obtendremos el tamaño promedio del cúmulo definido a través del primer momento, Ec.(1.2.23); el volumen promedio de los cúmulos que se obtiene del tercer momento, Ec.(1.2.25).

Aunque la eficiencia de la dispersión de una partícula esférica pequeña de diámetro $d_p \ll \lambda$ es proporcional a d_p^4 [97], calcularemos la dispersión total b_{scatt} de partículas pequeñas que se obtiene sumando la dispersión de partículas individuales sobre todos los tamaños e índices de refracción, n , Ec.(1.2.26). Para valores típicos de los parámetros n y λ en las Figs.2 y 3, respectivamente, damos la concentración total $M^{(0)}(t)$ y la razón b_{scatt} / I como funciones del tiempo. Hemos tomado valores de k que sean consistentes con la descripción continua limitada por reacción que se discutirá en la siguiente sección. Posteriormente calcularemos estas cantidades en este límite para exhibir el efecto que las inhomogeneidades espaciales producen en estas propiedades medibles del sistema.

4.4.2. Proceso de difusión

Considerando el proceso difusivo además del reactivo se pueden obtener ecuaciones en el límite continuo siguiendo el método de los momentos compuestos, expuesto en el capítulo 2. Para este caso, de la Ec.(2.2.11) se obtiene

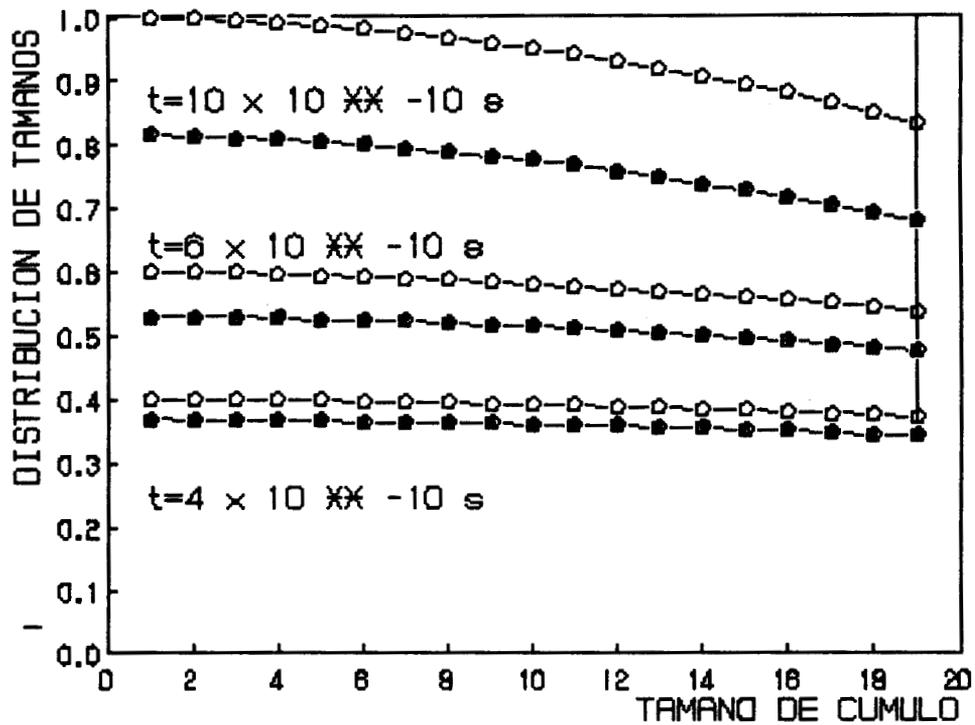


Fig.4.1. $C_k(t)$ y $\langle r_k(q,t) \rangle$ vs. t según las Ecs.(3.7) y (3.25), respectivamente. Condiciones iniciales monodispersas $C_k(0) = d_{kS}/S$, con $S=20$, $D = 1.29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $q = 12.5664 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Los círculos negros representan valores en presencia de difusión.

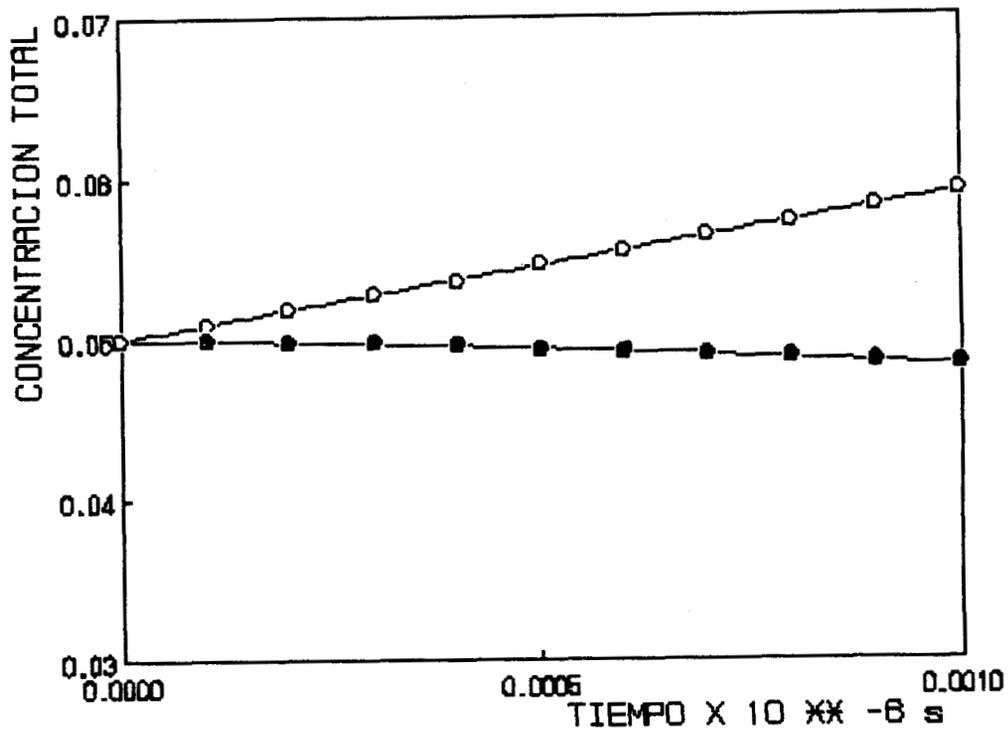


Fig.4.2. Concentración total como función del tiempo para los mismos valores de D y q que en la Fig.4.1 y las mismas condiciones iniciales. Los círculos negros representan valores en presencia de la difusión.

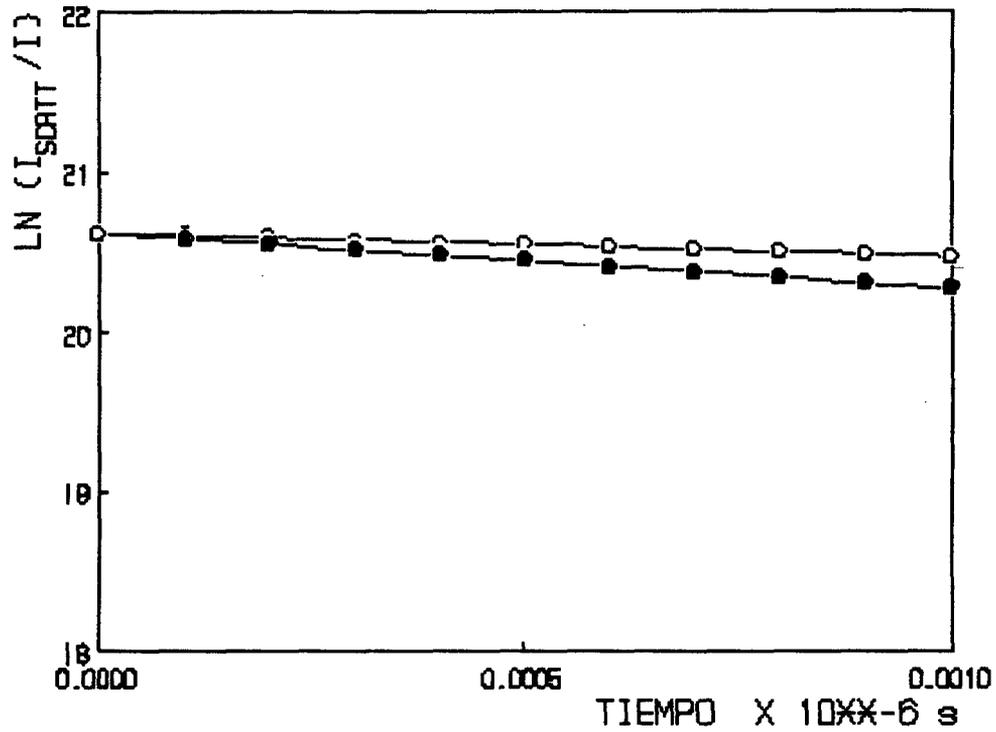


Fig.4.3. Razón de intensidades de luz dispersada vs. t . Mismos valores de D y q que en la Fig.4.1 y mismas condiciones iniciales. Los círculos negros representan valores en presencia de difusión. Aquí $n=1.5$ y $l=0.5 \text{ mm}$.

$$\partial_t \langle \rho_k(\mathbf{r}, t) \rangle = \sum_{i,j=1}^{\infty} B_{i+j,k} \langle \rho_{i+j}(\mathbf{r}, t) \rangle + D \nabla^2 \langle \rho_k(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (4.4.7)$$

Considerando el caso especial de homogeneidad espacial al tiempo inicial $t = 0$, de las Ecs. (2.3.17) y (2.3.18) se sigue que los cumulantes factoriales y las funciones de correlación a dos tiempos satisfacen las siguientes ecuaciones, respectivamente

$$\begin{aligned} \partial_t E_{ks}(\mathbf{r}, t) = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} (A_{i+j,k} E_{i+j,s} + A_{i+j,s} E_{i+j,k}) - \\ & - \delta(\mathbf{r})(k+s) \langle \rho_{k+s}(\mathbf{r}, t) \rangle + 2D \nabla^2 E_{ks}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (4.4.8)$$

$$\partial_t \kappa_{sk}(\mathbf{r}, t_1, t_2) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} A_{i+j,s} \kappa_{i+j,k} + D \nabla^2 \kappa_{ks}. \quad (4.4.9)$$

Siguiendo un procedimiento similar al usado en el caso discreto, podemos obtener la función de distribución de tamaño de cúmulo resolviendo la Ec. (4.4.7). Para este fin, tomamos primero la transformada de Fourier con respecto a \mathbf{r} de esta ecuación, lo que nos conduce a

$$\begin{aligned} \langle \rho_k(\mathbf{q}, t) \rangle = & \exp[-Dq^2 t] [\langle \rho_k(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{-(k/2)(k-1)t} + \\ & + \sum_{l=k+1}^{\infty} [(1/k) \langle \rho_l(\mathbf{q}, 0) \rangle \bar{e}^{(k^2/2)t} (e^{(k/2)t} - e^{-(k/2)t})] \end{aligned} \quad (4.4.10)$$

Los momentos de esta función de distribución pueden ser calculados de la generalización en el límite continuo de la Ec. (4.4.3)

$$M^{(v)}(\mathbf{q}, t) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} k^v \langle \rho_k(\mathbf{q}, t) \rangle \quad (4.4.11)$$

Para los mismos valores n , λ y k considerados en la sección anterior y para valores típicos de D y q , en las Figs. 1, 2, 3 también graficamos la función de distribución (4.4.10), la concentración total $M^{(0)}(\mathbf{q}, t)$ y la

razón $b_{\text{scatt}}(\mathbf{q}, t)/I(\mathbf{q}, t)$ definida por la Ec.(1.2.26). Esto muestra el efecto de las inhomogeneidades espaciales en estas cantidades. Las Figs, 4.1 a 4.3 muestran que las inhomogeneidades espaciales tienden a disminuir los valores de la función de distribución de partículas, la concentración total y la razón b_{scatt}/I . Entonces, la presencia de la difusión afecta a la fragmentación. Por ejemplo, para $k = 18$ y $t = 0.0006 \times 10^{-6}$ seg, se sigue de la Fig.1 que la concentración en presencia de difusión es de 12% menos que su valor en la condición homogénea. Esta diferencia se incrementa con el tiempo, ya que para $k = 18$ and $t = 0.001 \times 10^{-6}$ seg representa un 19%. Los mismos valores se encuentran para las diferencias en la concentración total $M^{(0)}(\mathbf{q}, t)$ y para la intensidad como puede verse de las Figs.2 y 3.

Para evitar las dificultades al resolver (4.4.9) analíticamente, puede obtenerse una solución numérica para el caso particular de condiciones iniciales monodispersas. Como se esperaba, las fluctuaciones resultan ser muy pequeñas y su efecto en la dinámica de la concentración puede ser ignorada.

La hipótesis básica involucrada en este análisis fue que el proceso está limitado por reacción. Esto es, hemos supuesto que los cúmulos viajan grandes distancias antes de reaccionar. Esta hipótesis junto con la restricción de que los saltos de la variables estocástica son pequeños y de que el operador $W_k(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ es isotrópico, nos da lugar a la aproximación difusiva. Realmente, esta limitación se ve reflejada en el comportamiento del sistema discreto y del continuo para tiempos grandes. Mientras el sistema discreto termina como un sistema estacionario de monómeros, el modelo continuo se fragmenta sin límite. Para tiempos arbitrariamente grandes, este tipo de comportamiento viola la condición de conservación de masa dado por la Ec.(4.4.3). Sin embargo, debe recordarse que nuestra descripción continua es válida únicamente para un dominio de tiempo en donde el tiempo de reacción es mayor que el tiempo de difusión.

Como se mencionó anteriormente, las fluctuaciones asociadas con el proceso de fragmentación son y se mantienen pequeñas. Esto era de esperarse puesto que para este modelo no ocurre una transición de fase fuera de equilibrio. Sin embargo nuestro propósito aquí era mostrar que con nuestra aproximación se pueden obtener funciones de correlación.

4.5 Estado de Equilibrio

Como se discutió en el capítulo 1, si consideramos que tanto la fragmentación como la coagulación están presentes, existe la posibilidad de alcanzar un estado estacionario para la población de cúmulos [43]. Es esta solución estacionaria la que encontraremos en esta sección.

La ecuación maestra Ec. (1.1.15) satisface el principio de balance detallado dado por

$$V^{-1} \alpha(i+j) \Delta_{i,j} [m_1(m_j - \delta_{ij}) P^{eq}(\mathbf{m})] = \beta(i+j) [m_{i+j} P^{eq}(\mathbf{m})]. \quad (4.5.1)$$

Esto significa que los procesos de coagulación y de fragmentación se compensan exactamente en equilibrio.

La solución a esta ecuación está dada por la Ec. (1.4.5) y para el modelo definido por las Ecs. (4.1.1) se reduce a

$$P^{eq}(\mathbf{m}) = [Z(\lambda, V, M)]^{-1} \prod_{k=1}^M [V\beta/\alpha(k-1)]^{m_k} / m_k! \quad (4.5.2)$$

Aquí la constante $Z(\lambda, V, M)$ es tal que se satisface la condición de normalización de la función de distribución. Recuérdese que ésta ecuación únicamente tiene sentido para aquellos estados para los cuales se satisface la conservación de la masa o bien el número total de unidades monoméricas. Esto es, para todo tiempo se cumple la Ec. (4.4.3),

$$\sum_k k m_k = M ,$$

Para ilustrar el comportamiento de la función de distribución en equilibriograficaremos la Ec. (4.5.2) para el caso en que el sistema contiene 10 monómeros. A pesar de que este número es pequeño, existen 42 estados posibles, los cuales se enumeran en la Tabla 3.

En la Fig. 4.4 graficamos la distribución de equilibrio contra los estados posibles del sistema para el caso en que la rapidez de coagulación y de fragmentación son iguales, pero variando el volumen ocupado por el

sistema, lo cual cambia la concentración del mismo. Cuando la concentración del sistema es más alta ($V = 1$), los cúmulos pueden entrar en contacto entre sí mucho más rápidamente que si el sistema fuera diluido ($V=10$). Para esta situación la Figura 4.4. y la Tabla 3, muestran que es igualmente probable encontrar al sistema en estados con cúmulos de diferente tamaño. Para el caso diluido la probabilidad de ocurrencia ya no es constante, ya que la probabilidad de estados con cúmulos pequeños es mayor porque la probabilidad de reacción es menor.

$\{m_k\}/k$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\{m_1\}$	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_2\}$	8	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_3\}$	7	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_4\}$	6	2	0	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_5\}$	6	0	0	1	0	0	0	0	0	0
$\{m_6\}$	5	1	1	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_7\}$	5	0	0	0	1	0	0	0	0	0
$\{m_8\}$	4	3	0	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_9\}$	4	1	0	1	0	0	0	0	0	0
$\{m_{10}\}$	4	0	2	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_{11}\}$	4	0	0	0	0	1	0	0	0	0
$\{m_{12}\}$	3	2	1	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_{13}\}$	3	1	0	0	1	0	0	0	0	0
$\{m_{14}\}$	3	0	1	1	0	0	0	0	0	0
$\{m_{15}\}$	3	0	0	0	0	0	1	0	0	0
$\{m_{16}\}$	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_{17}\}$	2	2	0	1	0	0	0	0	0	0
$\{m_{18}\}$	2	1	2	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_{19}\}$	2	1	0	0	0	1	0	0	0	0
$\{m_{20}\}$	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0
$\{m_{21}\}$	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0
$\{m_{22}\}$	2	0	0	0	0	0	0	1	0	0
$\{m_{23}\}$	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_{24}\}$	1	2	0	0	1	0	0	0	0	0
$\{m_{25}\}$	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
$\{m_{26}\}$	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0
$\{m_{27}\}$	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 3. Para cada estado $\{m_k\}$ se indica el número de cúmulos de tamaño k que contiene.

$\{m_k\}/k$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\{m_{28}\}$	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0
$\{m_{29}\}$	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
$\{m_{30}\}$	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
$\{m_{31}\}$	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_{32}\}$	0	3	0	1	0	0	0	0	0	0
$\{m_{33}\}$	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0
$\{m_{34}\}$	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0
$\{m_{35}\}$	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0
$\{m_{36}\}$	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0
$\{m_{37}\}$	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
$\{m_{38}\}$	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0
$\{m_{39}\}$	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
$\{m_{40}\}$	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0
$\{m_{41}\}$	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
$\{m_{42}\}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Tabla 3. Para cada estado $\{m_k\}$ se indica el número de cúmulos de tamaño k que contiene.

Este mismo comportamiento también puede observarse de la Fig.4.5, en donde se grafica la concentración de cúmulos contra el tamaño y se observa que cuando el sistema no es diluido, la distribución de tamaños tiende a ser polidispersa. En cambio, cuando el volumen aumenta la distribución de tamaño de cúmulo tiende a ser monodispersa.

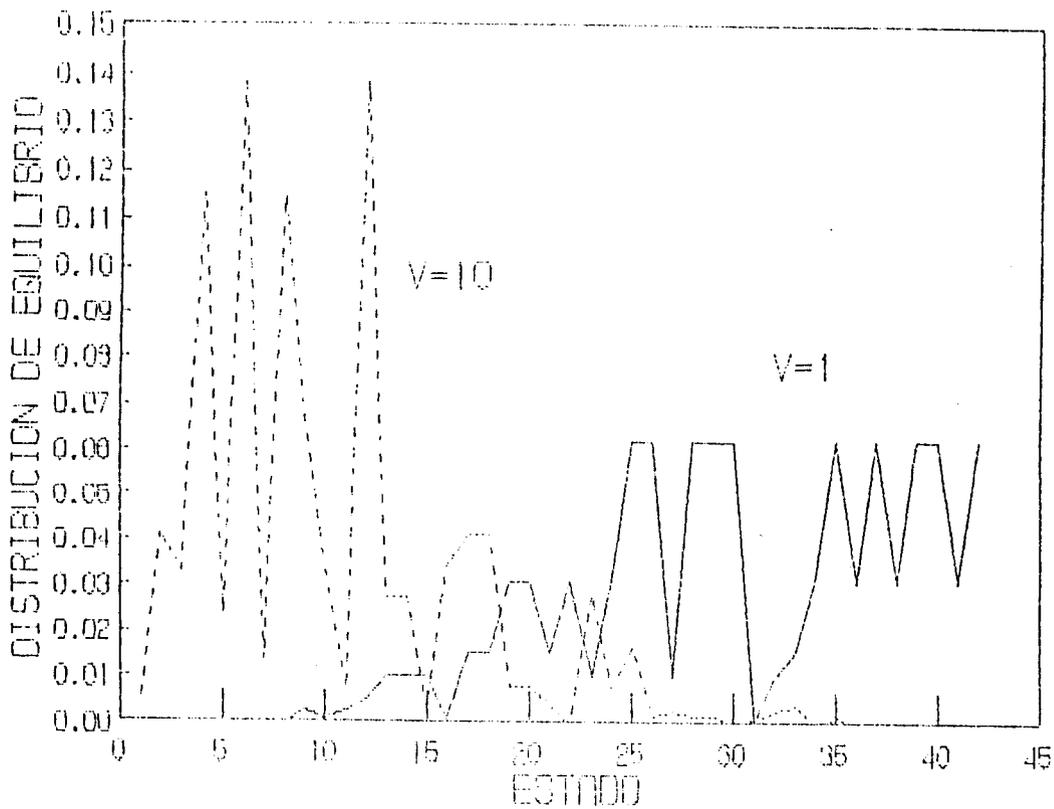


Fig.4.4 Distribución de probabilidad en equilibrio contra los estados posibles para valores iguales de las tasas de coagulación y de fragmentación.

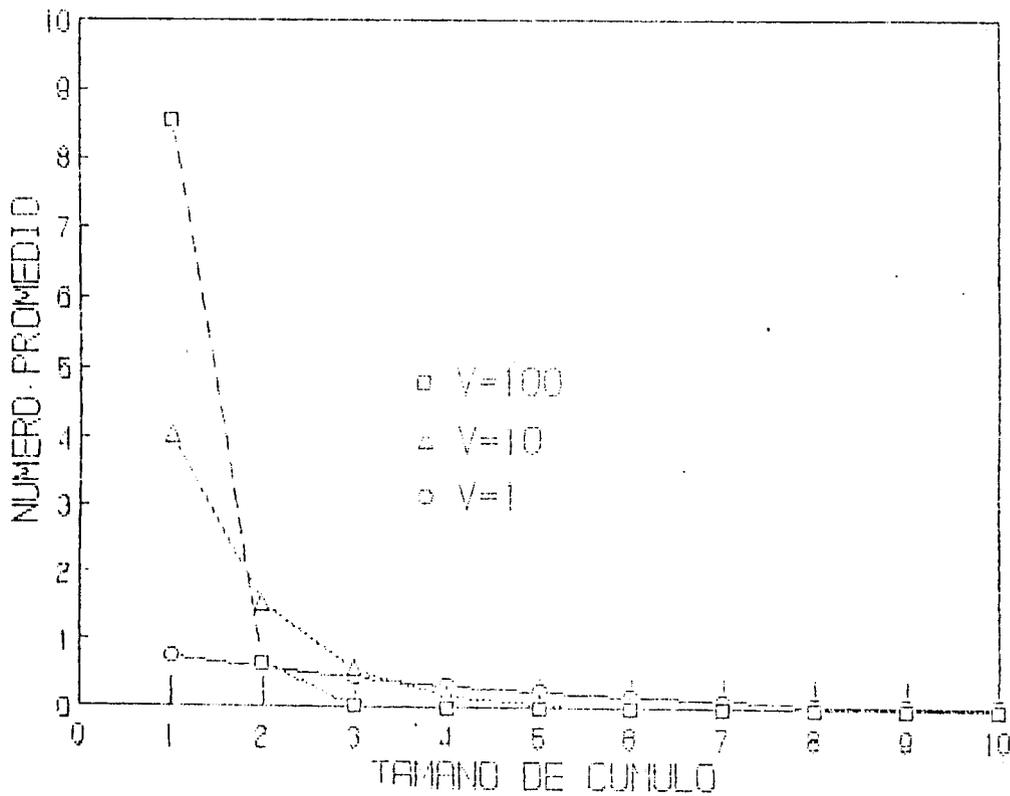


Fig.4.5 Distribución de tamaños contra tamaño de cúmulo para coagulación y fragmentación iguales para diferentes volúmenes.

En la Fig.4.6 graficamos la distribución de probabilidad en equilibrio, Ec.(4.5.2), contra los estados posibles del sistema para el caso en que un proceso de agregación predomina sobre el otro. Consideramos que la rapidez de coagulación es 1, 5 y 10 veces mayor que la rapidez de fragmentación. Puede observarse de la figura y de la Tabla 3 que al ir aumentando la tasa de coagulación, el sistema tiende a encontrarse en estados caracterizados por cúmulos grandes. En la Fig.4.7 se observa más claramente esta tendencia para el valor $\alpha = 100$, en donde se aprecia la tendencia a la polidispersidad y a la formación de cúmulos grandes.

Por último, consideramos la situación inversa, en donde la tasa de fragmentación es mayor que la de coagulación. En este caso encontramos que al incrementar la fragmentación, el sistema tiende a ser monodisperso, lo cual era de esperarse intuitivamente. Además la probabilidad de encontrar cúmulos de tamaño grande es prácticamente nula, como puede apreciarse de las Figs.4.8, 4.9 y de la Tabla 3.

Sabemos que este sistema no presenta ninguna transición de fase [44], esto es, no gela. Sería de interés considerar otro modelo para el cual sí ocurra esta transición y calcular los exponentes críticos asociados a ella. Este modelo es llamado modelo diagonal [32] y es el que consideraremos en el siguiente capítulo.

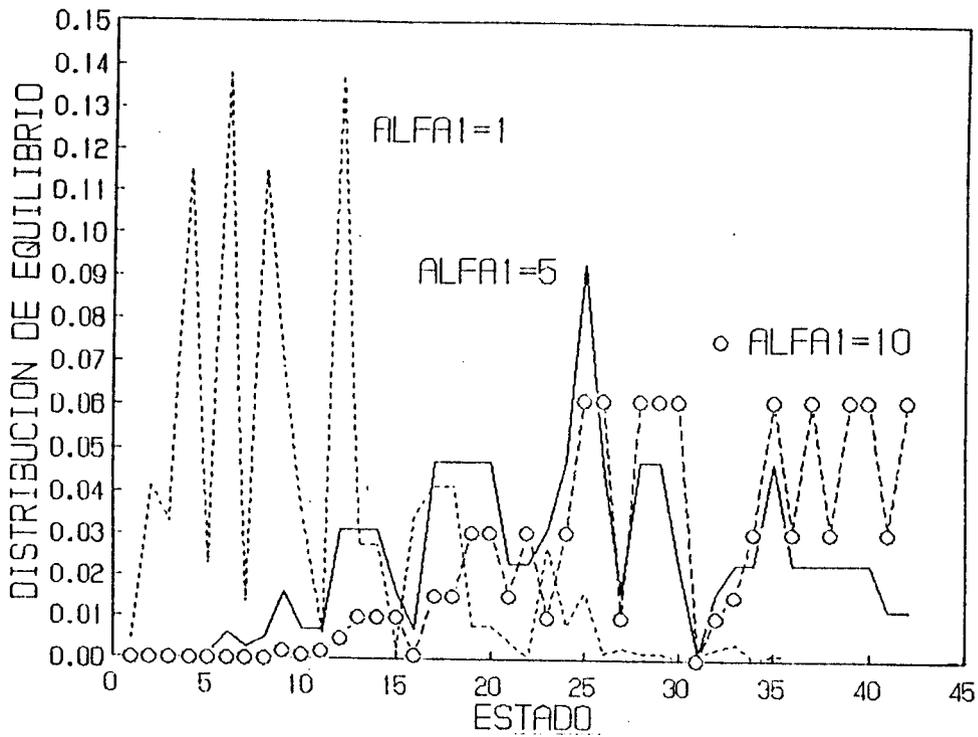


Fig.4.6 Distribución de probabilidad en equilibrio contra estados posibles cuando la tasa de coagulación es mayor que la de fragmentación. El volumen toma el valor 10.

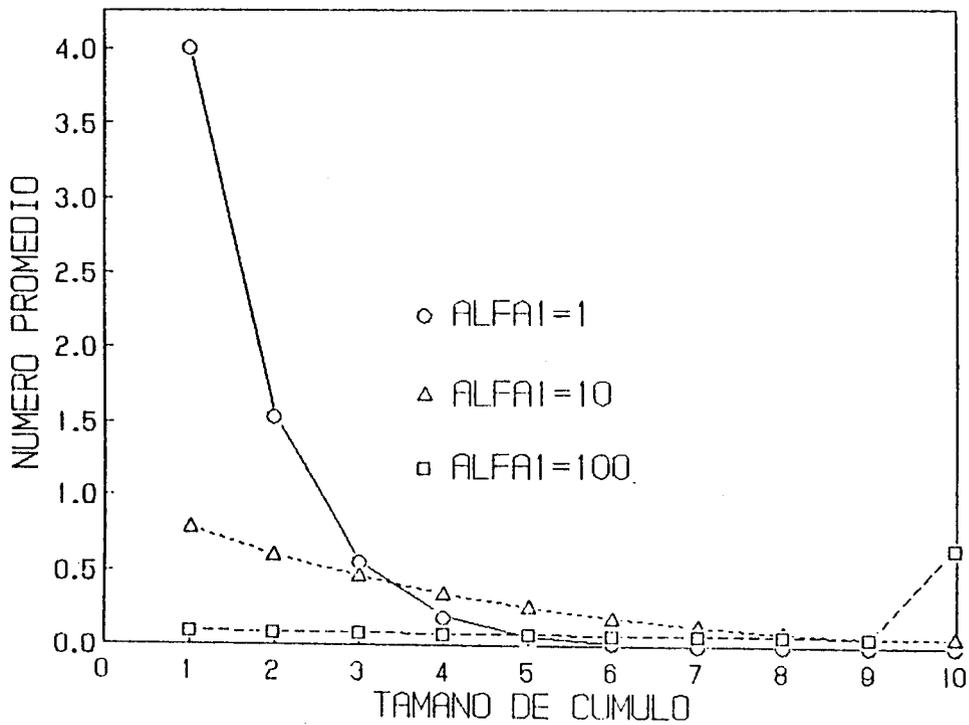


Fig.4.7 Distribución de tamaños contra tamaño de cúmulo. Tasa de coagulación mayor que la de fragmentación y volumen fijo ($V=10$).

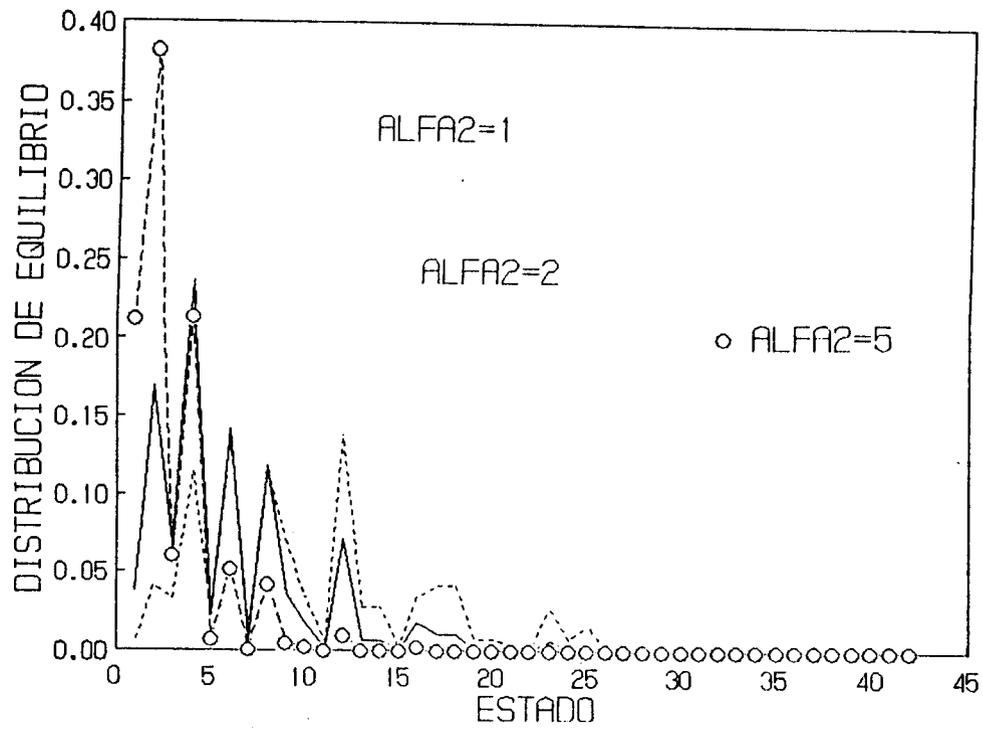


Fig.4.8 Distribución de probabilidad en equilibrio contra estados posibles cuando la tasa de coagulación es menor que la de fragmentación. El volumen toma el valor 10.

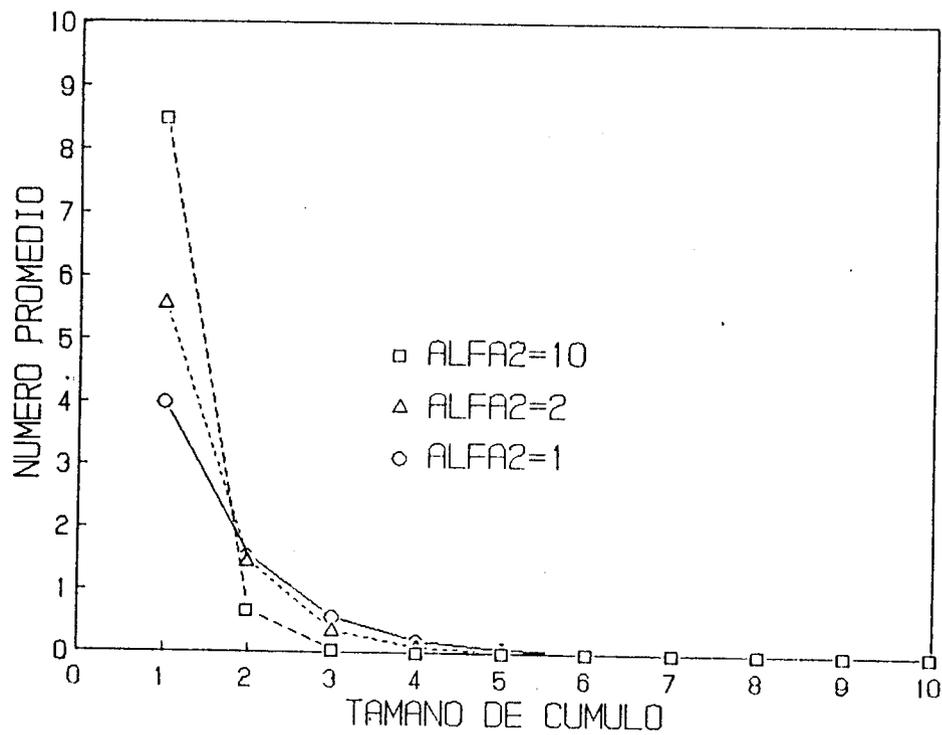


Fig.4.9 Distribución de tamaños contra tamaño de cúmulo. Tasa de fragmentación mayor que la de coagulación y volumen fijo (V=10).

CAPITULO 5

MODELO DIAGONAL GENERALIZADO

En este capítulo usamos el método de los momentos compuestos descrito en el capítulo 2 para discutir la agregación reversible de cúmulos en un modelo específico. Este modelo es el llamado modelo diagonal [4] y es de especial interés puesto que a diferencia de los modelos considerados en los capítulos 3 y 4, presenta una transición de fase: la gelación. Los kernels de este modelo describen la agregación de cúmulos del mismo tamaño, situación que se presenta en algunos modelos de polimerización. Este modelo es utilizado en modelos de agregación biológica, como es el crecimiento de rouleux y en reacciones antígeno-anticuerpo [52]. Sin embargo, debe enfatizarse que las realizaciones físicas de este modelo diagonal no están claramente establecidas. Nuestro propósito en este capítulo es analizar un modelo que, aunque su utilidad física aún no está bien determinada, es tratable desde el punto de vista matemático. Primero calcularemos la distribución de probabilidad en equilibrio y determinaremos el exponente crítico que describe el comportamiento de la función de distribución de tamaños en la vecindad del punto de gelación. Obtendremos también las ecuaciones para las fluctuaciones en la densidad de cúmulos en el límite continuo y resolveremos numéricamente estas ecuaciones para diferentes tiempos y condiciones iniciales. Esto mostrará explícitamente que las fluctuaciones efectivamente crecen en la vecindad del punto de gelación.

5.1 Modelo Diagonal

Una propiedad importante de la ecuación de Smoluchowski Ec. (2)

$$d_t C_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} (K_{j,k-j} C_j C_{k-j} - F_{j,k-j} C_k) - \sum_{j=1}^{\infty} (K_{kj} C_k C_j - F_{kj} C_{k+j}), \quad (5.1.1)$$

es que el número total de unidades (monómeros), o masa total del sistema,

se conserva para la mayoría de los kernels K_{ij} y F_{ij} usados en la literatura. Esta ley de conservación implica que la concentración de tamaños C_i obedece la relación

$$\sum_{k=1}^{\infty} kC_k(t) = 1 \quad . \quad (5.1.2)$$

Sin embargo, para ciertos modelos del kernel de coagulación K_{ij} , se ha mostrado que la Ec.(5.1.1) predice una transición de fase que ocurre a un tiempo finito, t_g , y que consiste en la formación de un cúmulo de tamaño infinito o GEL. En este caso, la masa total del sistema es la suma de las masas del SOL, conjunto de cúmulos de masa finita, y del GEL, es decir,

$$\sum_{k=1}^{\infty} kC_k(t) + g_0(t) = 1 \quad , \quad t > t_g \quad (5.1.3)$$

Aquí $g_0(t)$ representa la densidad de masa del GEL. La Ec.(5.1.3) se interpreta como el hecho de que la masa total del SOL no se conserva, esto es,

$$\sum_{k=1}^{\infty} kC_k(t) < \sum_{k=1}^{\infty} kC_k(0) \quad , \quad t > t_g \quad . \quad (5.1.4)$$

Desde el punto de vista matemático, uno de los principales problemas asociados con la existencia de la gelación es el poder establecer condiciones necesarias y suficientes sobre los kernels K_{ij} y F_{ij} para que ocurra esta transición de fase. Hasta donde sabemos, únicamente para kernels de coagulación muy específicos ha sido posible determinar estas condiciones [99]. Estos kernels están dados por:

- i) $K_{ij} = ij, F_{ij} = 0$. Este modelo exhibe gelación para cualquier condición inicial [62],
- ii) $K_{ij} = C(ij)^w$ con $w > 1/2$ y $F_{ij} = 0$ [99]. Este modelo implica gelación siempre y cuando se suponga a priori la forma analítica de la distribución de tamaños:

$$C_k(t) = a_k / (1+bt) \quad . \quad (5.1.5)$$

Al sustituir esta hipótesis en la Ec.(5.1.1), se genera un conjunto de ecuaciones algebraicas para las cantidades b y $\{a_k\}$ el cual puede resolverse y así se determina la forma explícita de $C_k(t)$. Sin embargo, se ha demostrado que esta solución sólo se satisface para $t > t_g$, pero no se ha determinado para que clase de condiciones iniciales es válida.

iii) $K_{ij} \equiv r_i \delta_{ij}$, $F_{ij} \equiv 0$. Este es el modelo diagonal introducido originalmente por Leyvraz para agregación irreversible [59] y en él se satisface (5.1.4) y se impone (5.1.5). Para condiciones iniciales monodispersas, se encuentra que el sistema gela cuando se satisface la condición:

$$r_i \geq C i^{2w} \quad \text{con} \quad w > 1/2 \quad . \quad (5.1.6)$$

Recientemente Buffet y Pulé [32] generalizaron el modelo diagonal de Leyvraz para el caso reversible en que existe tanto coagulación como fragmentación. Analíticamente determinaron las condiciones necesarias y suficientes para que ocurra la gelación sin imponer el ansatz (5.1.5). En este modelo diagonal generalizado únicamente se consideran reacciones entre cúmulos (polímeros) del mismo tamaño, esto es,



en donde

$$K_{ij} \equiv r_i \delta_{ij} \quad (5.1.8a)$$

$$F_{ij} \equiv d_i \delta_{ij} \quad (5.1.8b)$$

Los parámetros r_i y d_i representan, básicamente, las tasas de coagulación y de fragmentación, respectivamente, pero en este modelo no se relacionan explícitamente con parámetros físicos del sistema. En este sentido el modelo es esencialmente matemático. Buffet y Pulé han demostrado que en el caso de coagulación pura ($d_i=0$) ocurre la gelación si

$$r_i \geq a i (\log i)^\alpha \quad , \quad \alpha > 2 \quad , \quad (5.1.9a)$$

y no ocurre si

$$r_i \leq a i \log i . \quad (5.1.9b)$$

También mostraron que si existe una tasa de fragmentación, por pequeña que sea, en un sistema altamente gelante, puede destruirse la gelación. Por ejemplo, si $r_i = a i (\log i)^\alpha$ y $F_{ij} = d_i \delta_{ij}$ con

$$d_i = (\log i)^\beta , \quad (5.1.10)$$

para $\beta > \alpha$, con $\alpha > 2$, no ocurre gelación. Hasta ahora el estudio de este modelo ha sido completamente determinista y se ha restringido solamente a la formulación matemática rigurosa de las condiciones necesarias y suficientes para que ocurra gelación. No se ha resuelto la ecuación de Smoluchowski correspondiente ni se ha estudiado el comportamiento de las fluctuaciones alrededor del punto de gelación. Aquí estudiaremos este modelo desde el punto de vista estocástico y calcularemos las cantidades mencionadas en la Introducción.

5.2 Ecuación para $C_k(t)$

Consideraremos los siguientes tres casos:

- (i) coagulación pura, $K_{ij} = r_i \delta_{ij}$, $F_{ij} = 0$,
- (ii) fragmentación pura, $K_{ij} = 0$, $F_{ij} = d_i \delta_{ij}$,
- (iii) coagulación y fragmentación, $K_{ij} = r_i \delta_{ij}$, $F_{ij} = d_i \delta_{ij}$.

i) Coagulación Pura

Cuando el único proceso presente es la coagulación, la Ec.(5.1.1) se reescribe como

$$d_t C_{2k}(t) = 1/2 r_k C_k^2 - r_{2k} C_{2k}^2 \quad (5.2.1a)$$

$$d_t C_{2k+1}(t) = - r_{2k+1} C_{2k+1}^2 \quad (5.2.1b)$$

Para resolver analíticamente este sistema de ecuaciones, hacemos uso del ansatz (5.1.5), es decir, proponemos que

$$C_k(t) = \lambda_k / t \quad (5.2.2)$$

Sustituyendo esta ecuación en (5.2.1), obtenemos las siguientes relaciones de recurrencia:

$$\lambda_{2k} = (2r_{2k})^{-1} [1 + (1 + 2r_{2k}r_k\lambda_k^2)^{1/2}] \quad (5.2.3a)$$

$$\lambda_{2k+1} = (r_{2k+1})^{-1} \quad (5.2.3b)$$

Nótese que de estas ecuaciones se sigue que si λ_1 es conocido, pueden obtenerse los demás valores de λ_k y de esta manera se determina completamente la solución analítica de la Ec.(5.2.2). Es importante señalar que este análisis se ha realizado para valores arbitrarios de r_k , por lo tanto es válido tanto cerca como lejos del punto de gelación.

Para comprobar la validez de la solución así obtenida, resolvemos numéricamente las Ecs. (5.2.1) para condiciones iniciales monodispersas, $C_k(0) = 11 \delta_{2k}$, dadas en la Tabla 4. En la Fig.5.1 se grafican como función de t , tanto la solución numérica de la ecuación de Smoluchowski como la solución analítica (5.2.2), para valores de k iguales a 8 y 16, respectivamente. Para este análisis se escogió el valor de la constante a de la Ec.(5.1.9a) igual a 1.5. Como puede observarse, la mayor diferencia entre ambas ocurre para valores pequeños del tamaño de cúmulo, pero esta diferencia tiende a desaparecer a medida que ocurre el fenómeno de agregación. Así que podemos concluir que la comparación es buena, lo cual comprueba que el ansatz es válido para tiempos adimensionales mayores que 3.

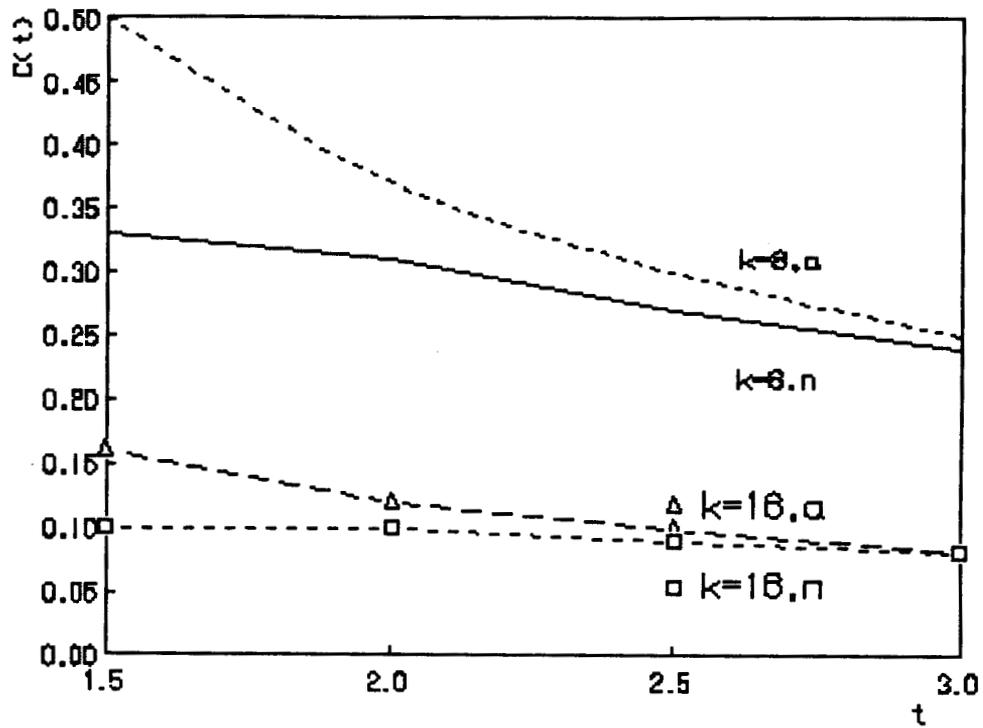


Fig.5.1 Distribución de tamaños (numérica, n y analítica, a) para condiciones iniciales monodispersas $C_k(0) = \delta_{2k}$ como función de t para los valores $k=8$ y $k=16$.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_k^{mono}	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
C_k^{poli}	0	1	1	3	1	0	0	0	0	0

Tabla 4. Distribuciones iniciales mono y polidispersa para coagulación pura

Consideraremos ahora el caso altamente gelante para exhibir la tendencia del sistema a formar cúmulos de gran tamaño. Para esto resolvimos numéricamente 160 ecuaciones del sistema (5.2.9) correspondientes a 2 200 unidades (monómeros) iniciales. Para las condiciones de la Tabla 4 y para $\alpha = 3$, consistentemente con las Ecs.(5.1.9), obtenemos la distribución $C_k(t)$ dada en las gráficas de las Figs.5.2 y 5.3. Una primera conclusión que surge de estas gráficas es que se observa que el sistema tiende a formar cúmulos de tamaño grande, disminuyendo continuamente los cúmulos pequeños. Además se observa que la masa no se conserva, esto es, $\sum_{i=1}^{\infty} iC_i(t) < \sum_{i=1}^{\infty} iC_i(0)$, lo cual, de acuerdo con la Ec. (5.1.3), puede interpretarse como una tendencia a la gelación. Más precisamente, para tiempos cortos (en las unidades de tiempo arbitrarias usadas en el análisis numérico) el sistema tiende rápidamente a la polidispersidad en tamaño para ambas condiciones iniciales. Por ejemplo, en una y media unidades de tiempo, aparecen cúmulos hasta de tamaño 64, siendo que el tamaño máximo inicial fué $k = 2$ en el caso monodisperso y $k = 4$ en el polidisperso. Esto sugiere la aparición de la gelación, aunque ciertamente no la demuestra. El criterio que adoptamos para cuantificar el grado de gelación en el sistema consistió en comprobar la validez de la conservación de la masa, Ec.(5.1.2), para cada tiempo considerado. Usando este criterio encontramos que para condiciones iniciales polidispersas se llega a la gelación más rápidamente: para $t = 1.5$ sólo se tiene un 79.7% de la masa total en los cúmulos de tamaños desde $k = 2$ hasta $k = 160$. En cambio, para las condiciones monodispersas, en el doble de tiempo $t = 3$, se tiene el 77% de la masa total en cúmulos del mismo tamaño que en el caso polidisperso.

Una segunda conclusión que se sigue de los resultados numéricos, es que, puesto que este modelo sólo permite la coagulación de cúmulos del mismo tamaño, el tiempo necesario para la formación de cúmulos muy grandes se va incrementando rápidamente. Por ejemplo, para los tiempos de las Figs. 5.2, 5.3 y para el número de partículas considerado, el tiempo de cálculo fue de 4 horas por curva. Claramente, esta es una consecuencia de las características del modelo, pues la aparición del gel es más lenta si sólo pueden coagularse cúmulos de igual tamaño. Sólo en el modelo $K_{ij} = ij$ se ha podido visualizar numéricamente la aparición de la gelación [55]. Para otros modelos no existen condiciones necesarias y suficientes que definan precisamente la existencia de la gelación.

ii) Fragmentación pura

Si ahora consideramos el caso en que no existe coagulación y el kernel de fragmentación está dado por la Ec. (5.1.8b), la ecuación para la distribución de tamaños, Ec. (5.1.1), resulta ser

$$d_t C_{2k}(t) = - 1/2 d_k C_{2k} + d_{2k} C_{4k} \quad (5.2.4a)$$

$$d_t C_{2k+1}(t) = d_{2k+1} C_{4k+2} \quad (5.2.4b)$$

Como antes, este sistema de ecuaciones se resuelve numéricamente pero ahora para condiciones iniciales monodispersas, $C_k(0) = \delta_{10k}$, y las condiciones polidispersas dadas en la Tabla 5.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_k^{mono}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
C_k^{poli}	0	0	0	2	2	3	2	0	0	0

Tabla 5. Distribuciones iniciales mono y polidispersa para fragmentación pura

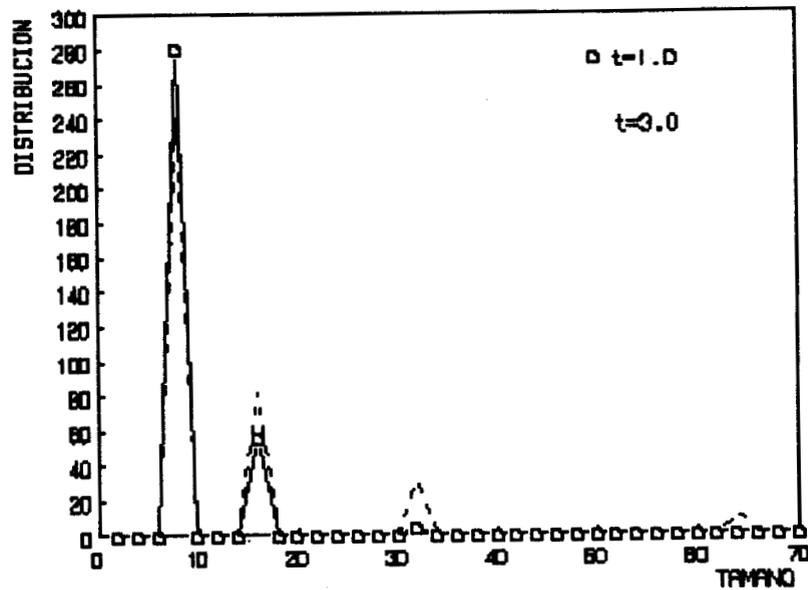


Fig.5.2 Distribución $C_k(t)$ como función del tamaño de cúmulo k para condiciones iniciales monodispersas para coagulación pura.

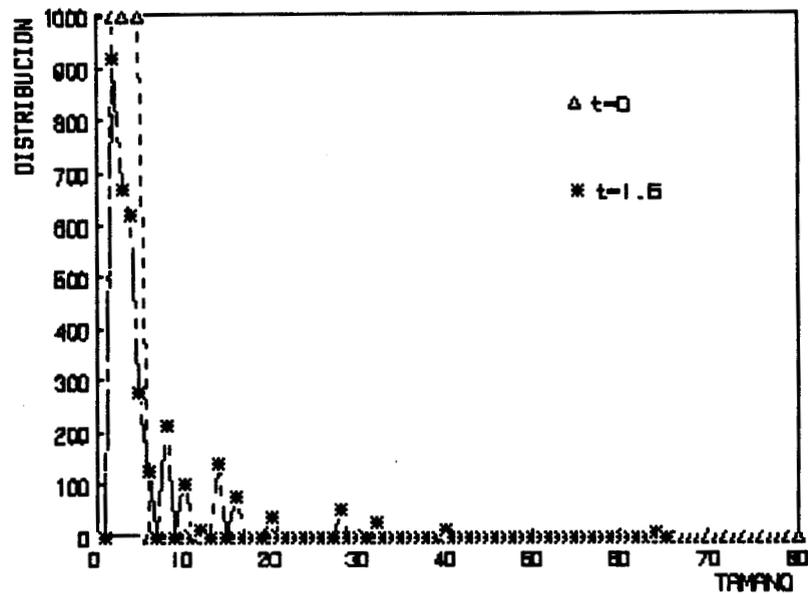


Fig.5.3 Distribución $C_k(t)$ como función del tamaño de cúmulo k para condiciones iniciales polidispersas para coagulación pura.

De la Fig.5.4 se observa que para tiempos largos (diez unidades de tiempo) el sistema tiende a mantener su caracter monodisperso pero alrededor de un tamaño que es la mitad del inicial, $k = 5$. Esto exhibe que la fragmentación se produce sólo entre cúmulos del mismo tamaño y explícitamente se puede comprobar que la masa se conserva, lo cual indica que en este caso no puede producirse gelación, como era de esperarse de las características del modelo. Para el caso polidisperso, la Fig.5.5 muestra que el sistema adopta una distribución polidispersa que a tiempos largos ($t = 350$) corresponde a la mitad de los tamaños iniciales.

iii) Coagulación y fragmentación

Considerando que ambos procesos están presentes, la Ec.(5.2.4) se reescribe como

$$d_t C_{2k}(t) = 1/2 r_k C_k^2 - r_{2k} C_{2k}^2 - 1/2 d_k C_{2k} + d_{2k} C_{4k} \quad (5.2.9a)$$

$$d_t C_{2k+1}(t) = - r_{2k+1} C_{2k+1}^2 + d_{2k+1} C_{4k+2} \quad (5.2.9b)$$

Como se indicó en la sección 5.1, el sistema es altamente gelante si $\alpha > 2$ y $\beta < \alpha$. Si resolvemos numéricamente este sistema de ecuaciones para $\alpha = 5$, $\beta = 3$, obtenemos las Figs. 5.6 y 5.7 para las condiciones iniciales monodispersas, $C_k(0) = \delta_{6k}$, y polidispersas, respectivamente, dadas en la Tabla 6.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_k^{mono}	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0
C_k^{poli}	0	3	0	1	1	3	1	1	0	0

Tabla 6. Distribuciones iniciales mono y polidispersa para coagulación y fragmentación

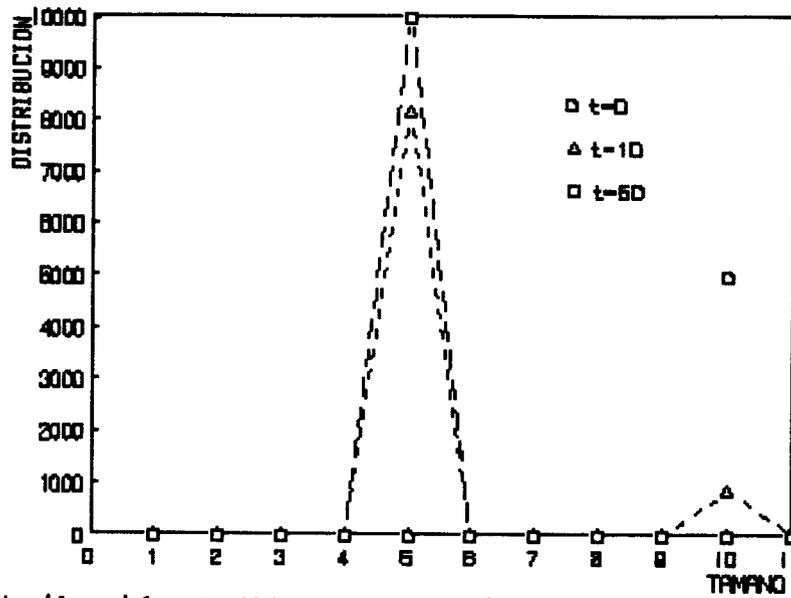


Fig.5.4 Distribución $C_k(t)$ como función del tamaño de cúmulo k para condiciones iniciales monodispersas para fragmentación pura.

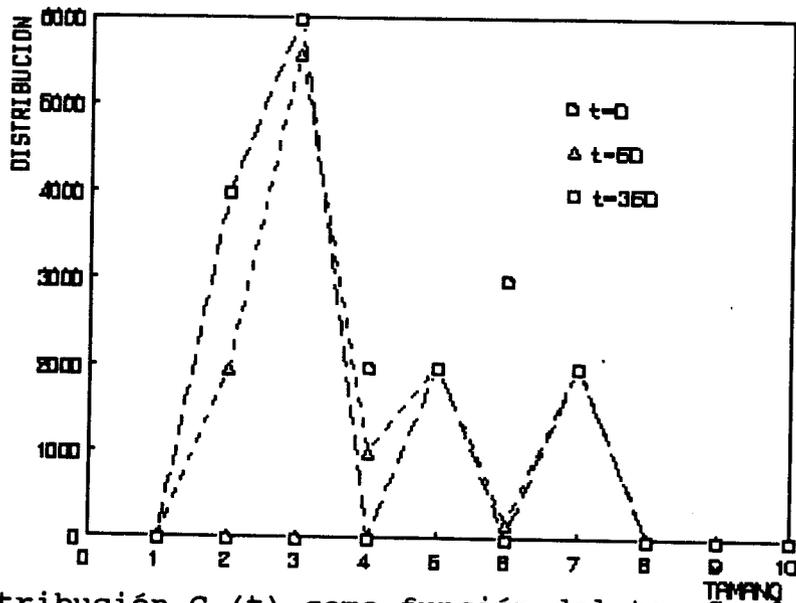


Fig.5.5 Distribución $C_k(t)$ como función del tamaño de cúmulo k para condiciones iniciales polidispersas para fragmentación pura.

Puesto que por la elección de los valores de α y β , la coagulación predomina sobre la fragmentación, las Figs.5.6 y 5.7 muestran, por un lado, la tendencia a la polidispersidad, y por el otro la aparición de la gelación. En efecto, si numéricamente comprobamos la validez de la conservación de la masa, Ec.(5.1.3), para tiempos muy cortos (media unidad de tiempo), para el caso monodisperso ya se ha perdido el 68.7% de la masa. Para el caso polidisperso la aparición de la gelación es más lenta y para el mismo tiempo, se ha perdido sólo el 11.2% de la masa, pero la polidispersidad es mayor.

5.3 Momentos de $C_k(t)$

Del conjunto de ecuaciones (5.2.5) podemos evaluar numéricamente para este modelo algunos de los momentos $M^{(\nu)}$ de la distribución de tamaños $C_k(t)$ que tienen significado físico y que en principio pueden medirse experimentalmente, como ya señalamos en el capítulo 1. El tamaño promedio del cúmulo está definido a través del primer momento, Ec.(1.2.23). La dispersión total b_{scatt} de partículas pequeñas se obtiene sumando la dispersión de partículas individuales sobre todos los tamaños e índices de refracción, n , Ec.(1.2.26). Para el caso espacialmente homogéneo calculamos numéricamente estas cantidades cuando existe coagulación y fragmentación para condiciones iniciales arbitrarias. Posteriormente las evaluaremos para fragmentación pura tanto para el límite homogéneo como en el límite continuo.

Es necesario enfatizar que nuestro análisis numérico está limitado a 160 ecuaciones del sistema (5.2.9), y puesto que la situación que analizamos es altamente gelante, se pierde masa al transcurrir el tiempo. Por otro lado, es claro que mientras más polidisperso sea el sistema, mayor será la dispersión total b_{scatt} de partículas pequeñas. Esta cantidad sólo tiene sentido calcularla para fragmentación pura, pues cuando existe coagulación y gelación, el tamaño de los cúmulos puede ser comparable o mayor que la longitud de onda de la luz. Análogamente al cálculo realizado el capítulo 4 para el kernel $F_{ij} = i + j$, aquí calcularemos el momento cero y la dispersión total de luz, limitándonos a aquellos valores de t para los cuales la masa se conserva.

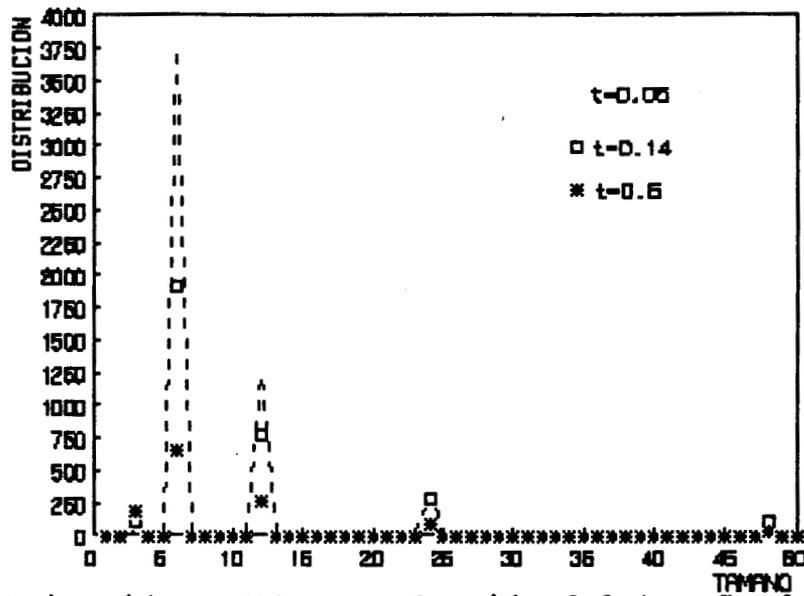


Fig.5.6 Distribución $C_k(t)$ como función del tamaño de cúmulo k para condiciones iniciales monodispersas para coagulación y fragmentación.

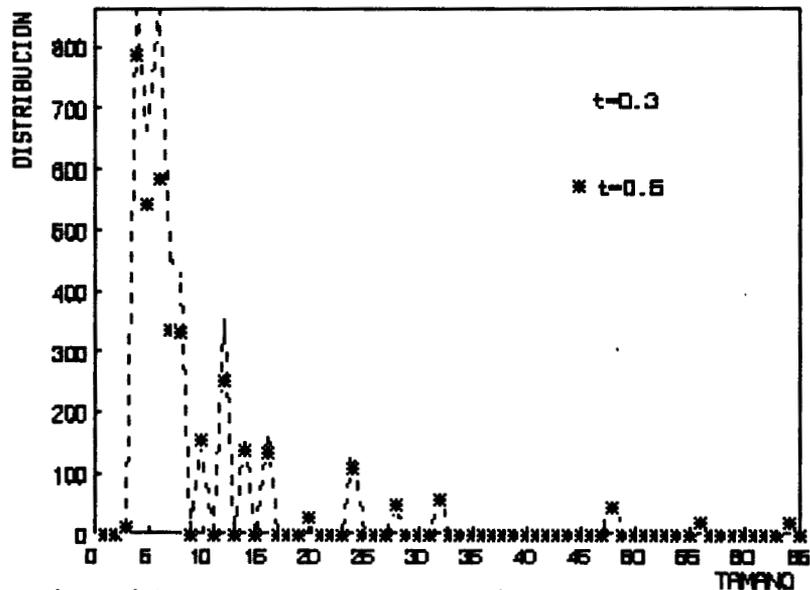


Fig.5.7 Distribución $C_k(t)$ como función del tamaño de cúmulo k para condiciones iniciales polidispersas para coagulación y fragmentación.

En las Figs.5.8 y 5.9 graficamos la concentración total $M^{(0)}(t)$ y la razón b_{scatt} / I como funciones del tiempo, para los mismos valores típicos del índice de refracción, n , y de la longitud de onda de la luz λ , de un aerosol ambiental usados en el capítulo 4. En ambas figuras graficamos estas cantidades en los límites discreto y continuo, mostrándose el efecto de las inhomogeneidades espaciales en estas cantidades.

Para condiciones iniciales monodispersas, tanto el tamaño promedio de cúmulo como b_{scatt} / I , Figs.5.8a y 5.9a, son menores en presencia de difusión. Por ejemplo, para $t = 10$, el momento cero es 7.07 veces mayor en el caso discreto que en el límite continuo. Por lo tanto la presencia de difusión en la fragmentación gobernada por el modelo diagonal generalizado puede reducir fuertemente el tamaño promedio de los cúmulos. Para condiciones polidispersas, obtenemos las Figs 5.8b y 5.9b, en las cuales se observa la misma tendencia pero la diferencia es sólo de un factor de 2.8.

La difusión también modifica fuertemente la dispersión total de luz. Para condiciones iniciales monodispersas, la razón b_{scatt}/I es 4.8 veces mayor en el caso discreto que en el continuo; mientras que para condiciones polidispersas esta razón es de 6.3. Nuevamente concluimos que los efectos espaciales son significativos y, en principio, medibles.

Es importante señalar, como ya se dijo en el capítulo 2, que los resultados anteriores son una consecuencia de haber realizado una descripción estocástica del fenómeno de agregación.

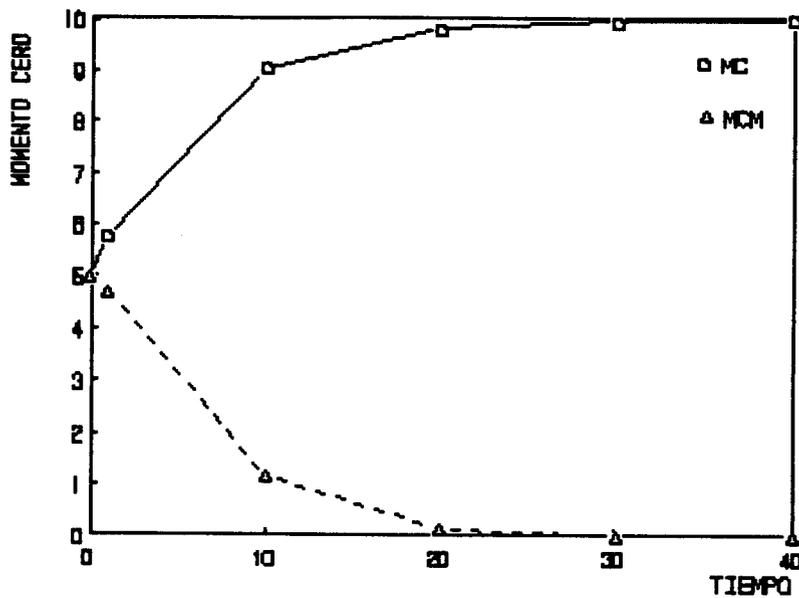


Fig.5.8a Concentración total $M^{(0)}(t)$ como función del tiempo y condiciones iniciales monodispersas ($D = 1.29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $q = 12.5664 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Los círculos y los triángulos representan, respectivamente, valores en ausencia y presencia de difusión.

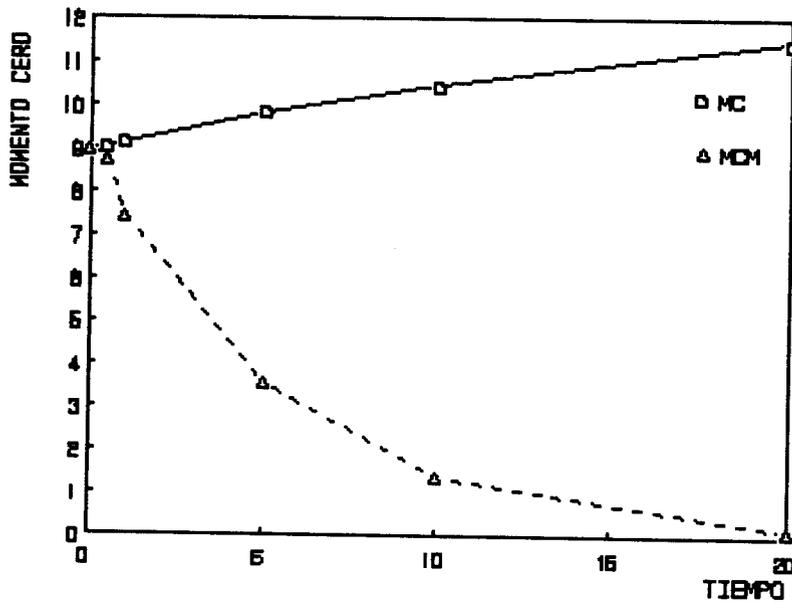


Fig.5.9a Concentración total $M^{(0)}(t)$ como función del tiempo y condiciones iniciales polidispersas ($D = 1.29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $q = 12.5664 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Los círculos y los triángulos representan, respectivamente, valores en ausencia y presencia de difusión.

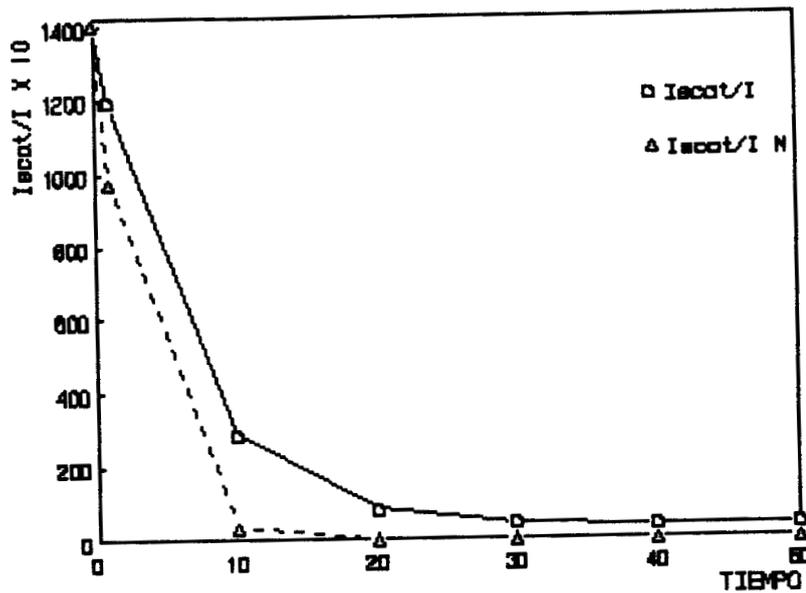


Fig.5.8b Tasa de intensidades contra el tiempo y condiciones iniciales monodispersas. Los mismos valores de D y q de la Fig.5.8a, aquí $n = 1.5$ y $l = 0.5$ mm. Los círculos y los triángulos representan, respectivamente, valores en ausencia y presencia de difusión

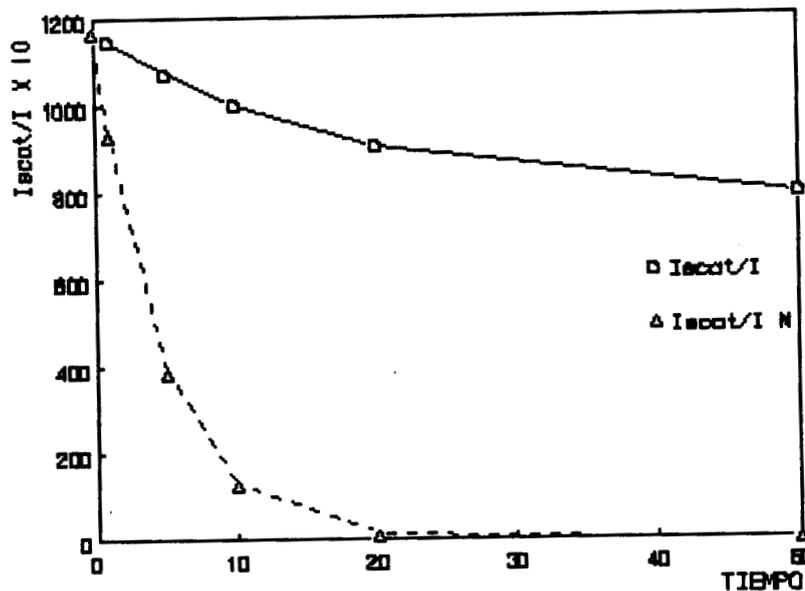


Fig.5.9b Tasa de intensidades contra el tiempo y condiciones iniciales polidispersas. Los mismos valores de D y q de la Fig.5.8a, aquí $n = 1.5$ y $l = 0.5$ mm. Los círculos y los triángulos representan, respectivamente, valores en ausencia y presencia de difusión

5.4. Funciones de correlación

Siguiendo el procedimiento indicado en los capítulos 1 y 2, la ecuación maestra del modelo diagonal generalizado tiene la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 \partial_t P(\{m_{k\lambda}\}, t) = & 1/2 v^{-1} \sum_{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij\lambda} [P(m, t) (m_{j\lambda} - \delta_{ij}) m_{i\lambda}] + \\
 & + 1/2 \sum_{\lambda} \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij\lambda}^* [m_{i+j, \lambda} P(\{m_{k\lambda}\}, t)] \\
 & + v \sum_{\lambda, \mu} \sum_{k=1}^{\infty} \hat{W}_{\mu\lambda}^{(k)} [(m_{k\lambda} + 1)P(\{m_D\}, t) - m_{k\lambda} P(\{m\}, t)]
 \end{aligned} \tag{5.4.1}$$

en donde $\Delta_{ij\lambda}$ y $\Delta_{ij\lambda}^*$ están dados por las Ecs.(2.1.2) y los kerneles K_{ij} , F_{ij} por las Ecs.(5.1.5).

Con el propósito de obtener la ecuación para la función de correlación a un tiempo, obtenemos primero de la ecuación maestra anterior las ecuaciones para los cumulantes factoriales, Ecs.(1.2.18), para este modelo

$$\begin{aligned}
 \partial_t [m_{k\alpha} m_{s\beta}]_R = & \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{kj}^{\alpha}(t) [m_{j\alpha} m_{s\beta}] + A_{sj}^{\beta}(t) [m_{k\alpha} m_{j\beta}]\} \\
 & + \sum_{i,j=1}^{\infty} \{B_{i+j,k}^{\alpha}(t) [m_{i+j, \alpha} m_{s\beta}] + \\
 & + B_{i+j,k}^{\beta}(t) [m_{i+j, \beta} m_{k\alpha}]\} + \\
 & + Q_{ks}^{\alpha}(t) \delta_{\alpha\beta} + R_{ks}^{\alpha}(t) \delta_{\alpha\beta} \\
 & + v \sum_{\lambda} \{ \hat{W}_{\beta\lambda}^{(s)} [m_{k\alpha} m_{s\lambda}] + \hat{W}_{\alpha\lambda}^{(k)} [m_{k\lambda} m_{s\beta}] \}
 \end{aligned} \tag{5.4.2}$$

en donde

$$A_{kj}^{\alpha}(t) = -v^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} r_i \delta_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j, k}) \langle m_{i\alpha} \rangle \tag{5.4.3a}$$

$$B_{i+j,k}^{\alpha}(t) = d_i \delta_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \quad (5.4.3b)$$

$$Q_{ks}^{\alpha}(t) = -v^{-2} \sum_{j=1}^{\infty} r_j \langle m_k \rangle \langle m_s \rangle \quad (5.4.3c)$$

$$R_{ks}^{\alpha}(t) = -v^{-1} \langle m_{k+s} \rangle d_k \delta_{ks} \quad (5.4.3d)$$

En segundo lugar escribimos estas ecuaciones en el límite continuo siguiendo el método de los momentos compuestos. Para los cumulantes $E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ definidos por la Ec. (2.3.5)

$$E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv [\rho_k(\mathbf{r}_1) \rho_s(\mathbf{r}_2)] \gg ,$$

se obtiene la ecuación

$$\begin{aligned} \partial_t E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{j=1}^{\infty} \{A_{kj}(t) E_{js}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + A_{sj}(t) E_{kj}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\} + \\ &+ 1/2 \sum_{i,j=1}^{\infty} \{B_{i+j,k}(t) E_{i+j,s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + B_{i+j,s}(t) E_{i+j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\} + \\ &+ \delta(\mathbf{r}) \{Q_{ks}(t) + R_{ks}(t)\} + (D_k + D_s) \nabla^2 E_{ks}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

con

$$Q_{ks}(t) = - \sum_{j=1}^{\infty} r_j \langle \rho_k \rangle \langle \rho_s \rangle \quad (5.4.7a)$$

$$R_{ks}(t) = - \langle \rho_{k+s} \rangle d_k \delta_{ks} \quad (5.4.7b)$$

para $t_2 \geq t_1 \geq 0$.

Ahora bien, obtener la solución analítica de este sistema de ecuaciones para condiciones iniciales arbitrarias, es prácticamente imposible, por esta razón lo resolveremos numéricamente. Nótese que este sistema está acoplada con la ecuación de Smoluchowski, puesto que en la Ec.(5.4.6) aparece explícitamente $\langle \rho_k \rangle = C_k$.

Seguiremos el mismo método que en el capítulo 4 para obtener las fluctuaciones en el tamaño de los cúmulos para el caso de fragmentación pura. Para esto primero tomamos la transformada de Fourier de $E_{ks}(r_1, r_2)$ con respecto a las coordenadas espaciales y consideramos 16 elementos de esta matriz. Supondremos los valores $\alpha = 3$ y $\beta = 2$, que corresponden a una situación altamente gelante. Si además usamos la condición inicial monodispersa (2.3.17a) alrededor del tamaño $k = 2$, obtenemos las gráficas de las Figs.5.10-5.13. Estas muestran a las fluctuaciones en el tamaño de los cúmulos como función del tamaño de los mismos para diferentes valores de tiempo. Obsérvese que al tiempo inicial, las fluctuaciones son básicamente negativas de acuerdo a la Ec.(2.3.7). A medida que el tiempo transcurre las fluctuaciones aumentan en intensidad pasando desde -10 a $t = 0$, en unidades arbitrarias, hasta +0.38, para $t = 7.2$. Este incremento en las fluctuaciones sugiere nuevamente la aparición de la gelación. De hecho podemos cuantificar el grado de gelación comprobando la validez de la conservación de la masa, Ec.(5.1.2). En la Tabla 7 se muestran los porcentajes de masa presente en el SOL a diferentes tiempos. Claramente estos valores indican que el sistema es altamente gelante y que para estos mismos tiempos las fluctuaciones se incrementaron notablemente, como cabía esperar.

t	.7	1.2	4.2	7.2
$M_{SOL}(\%)$	100	99	53.1	41.1

Tabla 7. Variación porcentual de la masa del SOL

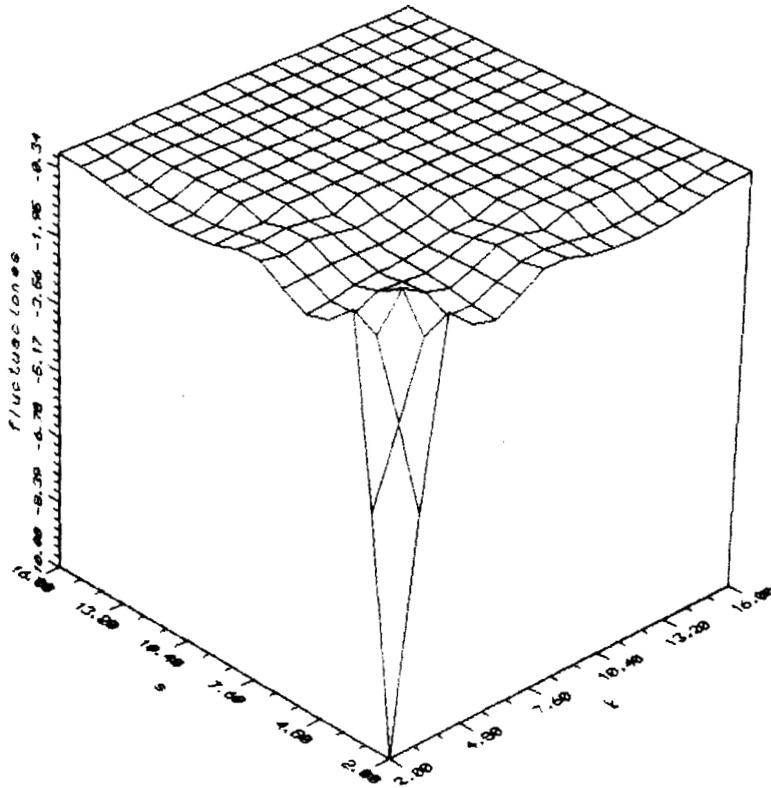


Fig.5.10 Fluctuaciones en el tamaño de los cúmulos como función del tamaño de los mismos k , a un tiempo inicial $t = 0$.

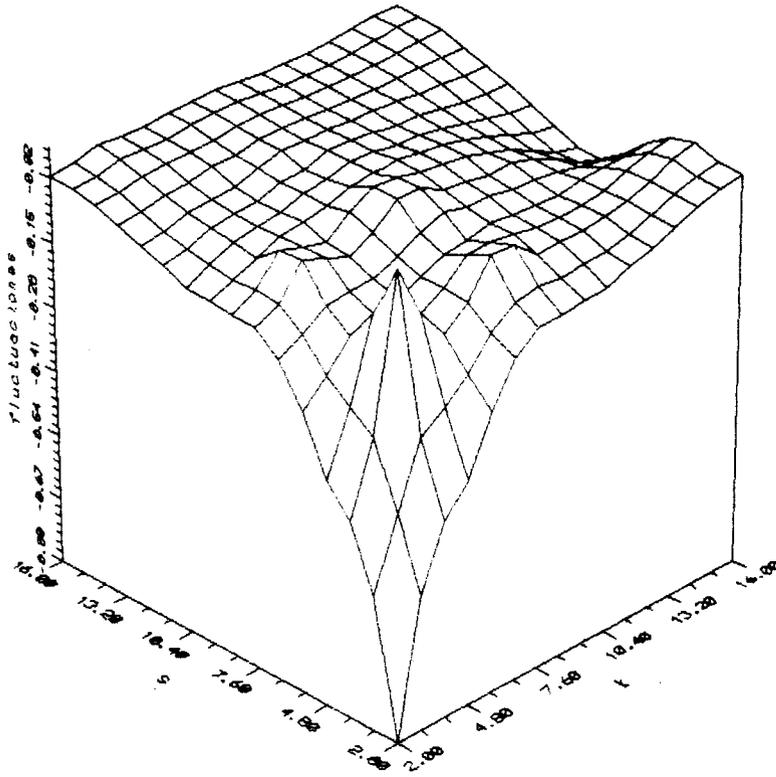


Fig.5.11 Fluctuaciones en el tamaño de los cúmulos como función del tamaño de los mismos k , a un tiempo inicial $t = 0.7$

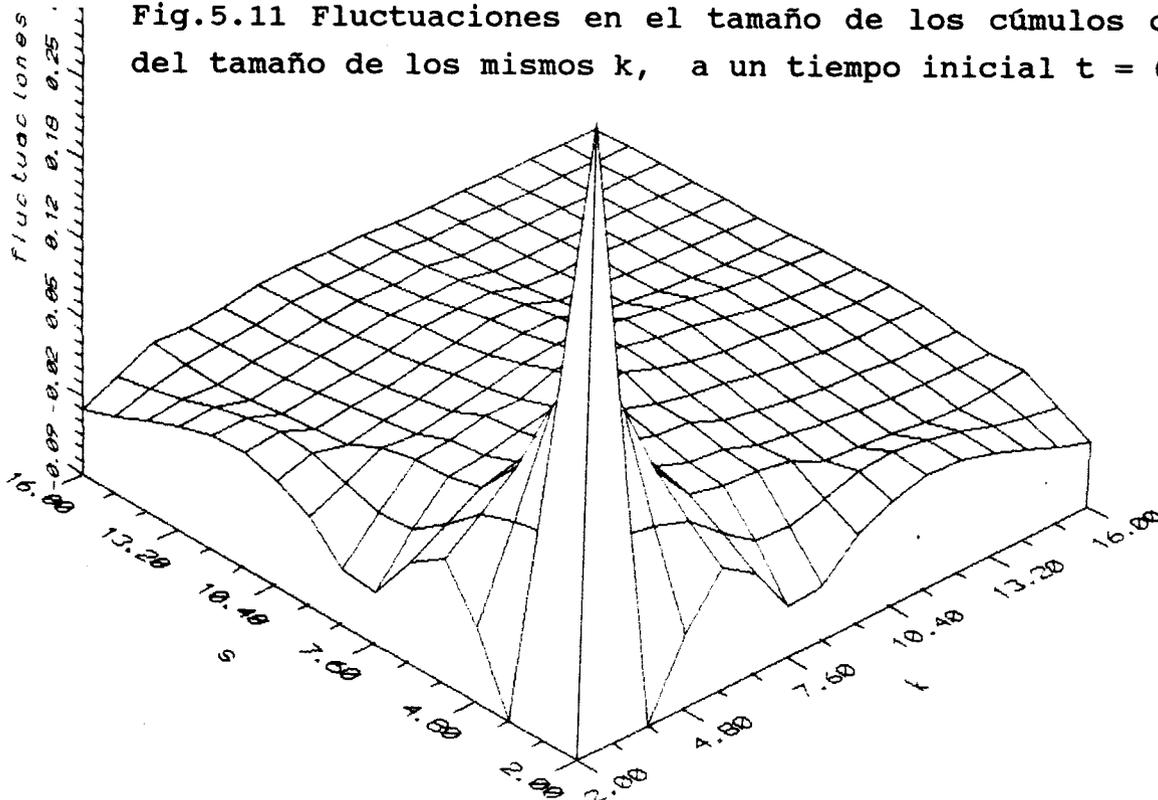


Fig.5.12 Fluctuaciones en el tamaño de los cúmulos como función del tamaño de los mismos k , a un tiempo inicial $t = 1.2$

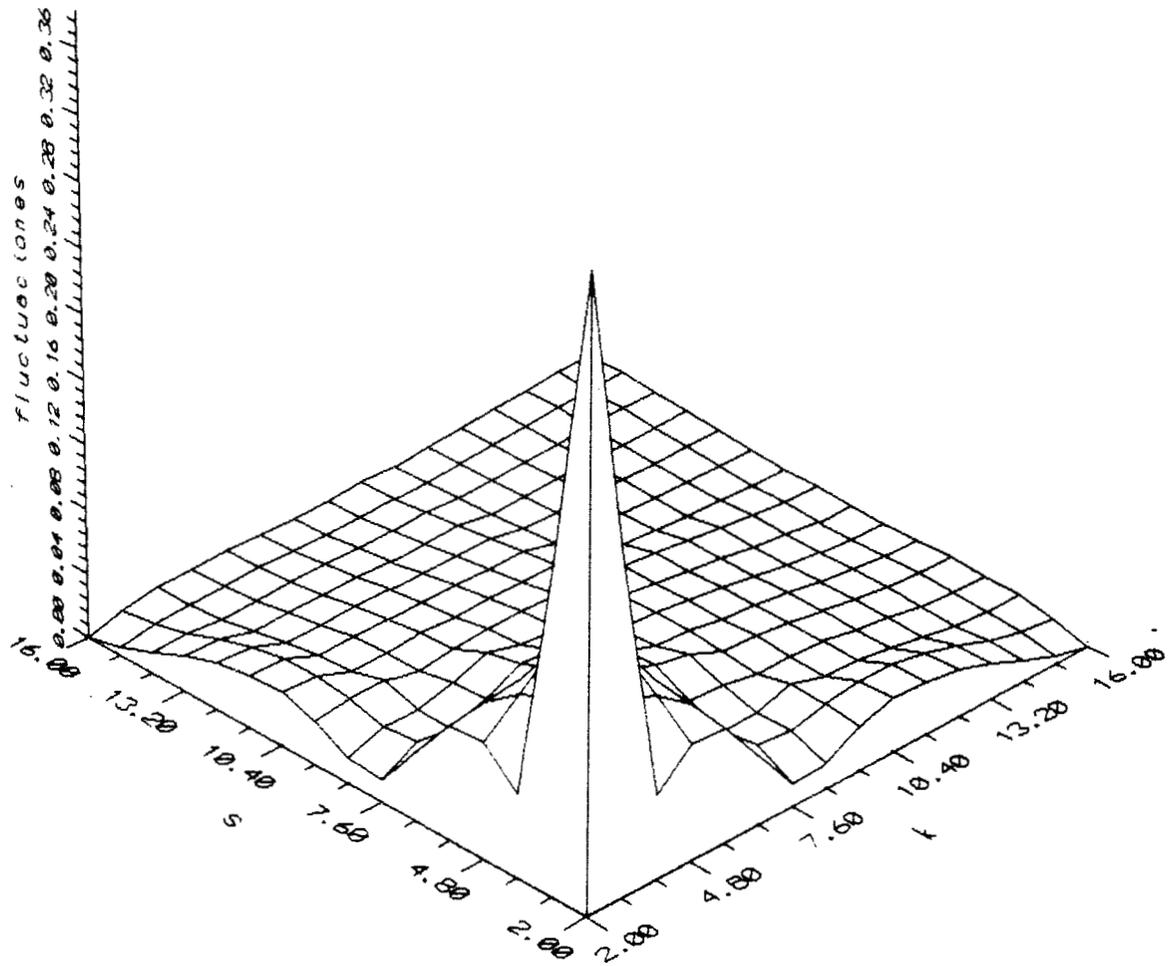


Fig.5.13 Fluctuaciones en el tamaño de los cúmulos como función del tamaño de los mismos k , a un tiempo inicial $t = 7.2$

5.5 Exponentes críticos

Consideraremos a continuación los exponentes críticos que describen el comportamiento de la distribución de tamaño de cúmulo en la vecindad de la gelación, en el modelo diagonal para dos casos. Primero analizaremos coagulación pura y posteriormente los exponentes asociados al proceso reversible.

Calcularemos el exponente crítico (τ) que describe el comportamiento de la distribución de tamaño de cúmulo $C_k(t)$ en la vecindad de la gelación para el modelo diagonal. Primero calcularemos este exponente para el caso de coagulación pura y posteriormente discutiremos el procedimiento a seguir para determinarlo en el caso de agregación reversible, aunque no fue posible calcularlo explícitamente.

Es conveniente recordar que la transición a la gelación está caracterizada por la divergencia del tamaño medio de los cúmulos y por la aparición de un flujo de masa de los cúmulos de tamaño finito (sol) a los cúmulos de tamaño infinito (gel). Para los cúmulos de tamaño $j \leq k$ a los cúmulos de tamaño $j > k$ este flujo se obtiene tomando la derivando temporal de la masa total del sistema o primer momento de $C_k(t)$, es decir,

$$dM^{(k)}(t)/dt = \sum_{j=1}^k j dC_j(t)/dt \quad (5.5.1)$$

Sustituyendo en el miembro derecho de esta ecuación la ecuación de Smoluchowski, Ec. (5.1.1) con $F_{ij} = 0$, se obtiene

$$-dM^{(k)}(t)/dt = \sum_{j=1}^k \sum_{i=k-i+1}^{\infty} j K_{ij} C_i C_j \quad (5.5.1a)$$

Obsérvese que si $C_k(t)$ se anula lo suficientemente rápido cuando $k \rightarrow \infty$, entonces

$$dM^{(\infty)}(t)/dt = \lim_{k \rightarrow \infty} dM^{(k)}(t)/dt = 0 \quad (5.5.2)$$

es decir, la masa total del sistema es constante. Por lo tanto esta ecuación se satisface para sistemas no gelantes y para sistemas

potencialmente gelantes para tiempos $t < t_g$. Para estos casos se encuentra que $C_k(t)$ decae exponencialmente como función de k . Un ejemplo de esta situación está dada por la Ec.(4.3.2).

Para sistemas gelantes el flujo de masa, Ec.(5.5.1a), es finito y diferente de cero y las soluciones a la ecuación de Smoluchowski sólo son posibles si $C_k(t)$ decae lentamente como una función algebraica de k , es decir si es de la forma general

$$C_k(t) \propto B(t) k^{-\tau} \quad (k \infty) \quad (5.5.3)$$

en donde τ es el parámetro, o exponente crítico, que describe el comportamiento de $C_k(t)$ respecto a k . La Ec.(5.5.1a) para el caso del modelo diagonal generalizado resulta ser

$$-dM^{(k)}(t)/dt = (2m+1) 2^k \gamma_{m,k} C_{(2m+1)2^k}^2 \quad (5.5.4)$$

en donde

$$\gamma_{m,j} \equiv r_{(2m+j)2^j} \quad (5.5.5)$$

y m es un entero positivo.

5.5.1 Proceso irreversible

Buffet y Pulè [32] demostraron la existencia de condiciones necesarias y suficientes para que ocurra gelación en el modelo diagonal. El criterio de gelación está dado explícitamente por la siguiente expresión,

$$\sum_{j=0}^{\infty} (2^j / \gamma_{m,j})^{1/2} < \infty \quad (5.5.6)$$

Como r_j está dado por la Ec.(5.1.9), esta condición se reescribe como

$$[c/(2m+1)^{1/2}] \sum_{j=1}^{\infty} j \lambda_j < \infty \quad (5.5.7)$$

en donde $c = \log[2(2m+1)]^\alpha$, $\alpha > 2$ y λ_j está definida por las Ecs.(5.2.3). Más explícitamente, para este modelo se puede reescribir como

$$\lambda_j \sim j^{-1-\alpha/2} \quad (5.5.8)$$

Esta expresión muestra que λ_j sigue un decaimiento en la forma de una ley de potencias en j . Además, puesto que la serie en la Ec.(5.5.7) converge para toda m , se implica la presencia de un cúmulo infinito (gelación). Entonces, de acuerdo con la Ec.(5.2.2), existe una solución para la ecuación de Smoluchowski, Ecs.(5.2.1), que representa el comportamiento asintótico de $C_k(t)$ para tiempos largos a partir de una condición inicial arbitraria. De estas ecuaciones se sigue entonces que

$$C_j(t_g) \sim j^{-\tau}, \quad (5.5.9a)$$

en donde

$$\tau = 1 + \alpha/2 \quad (5.5.9b)$$

con $\alpha > 2$. De esta manera, dado un valor de α se determina el valor del exponente crítico que describe el comportamiento de $C_k(t)$ en la vecindad del punto de gelación para el modelo diagonal. Sabemos que en este modelo debe cumplirse que α sea un entero mayor que dos para que se satisfagan las condiciones necesarias y suficientes para que exista gelación, entonces el valor mínimo de τ en el modelo diagonal es $5/2$.

Para saber si los valores de τ encontrados con este método tienen sentido físico, es conveniente compararlos con valores obtenidos para otros modelos que exhiben gelación. Ernst [44] ha establecido un criterio para determinar cuándo un sistema es gelante, a saber, para $\tau \geq 2$ el sistema gela. Sin embargo, este criterio sólo es válido para kernels de coagulación que sean funciones homogéneas de grado λ , condición que no satisface el kernel diagonal generalizado, Ec.(5.1.9). Así por ejemplo,

para el kernel de coagulación

$$K_{ij} \equiv i^w j^w \quad (5.5.10)$$

Leyvraz [41] encontró que el exponente τ está dado por $\tau=1+2w$ con $0 \leq w \leq 1/2$; de donde se sigue que el máximo valor de este exponente es 2. Claramente nuestro resultado satisface este criterio a pesar de no ser un kernel homogéneo. Más aún, puesto que para este modelo τ puede ser mucho mayor que dos, probablemente la diferencia del valor de τ en ambos modelos se deba al hecho de que el modelo ij sólo describe coagulación entre cúmulos grandes, mientras que el modelo diagonal describe la reacción entre cúmulos del mismo tamaño.

Finalmente, otra característica importante de este modelo es que el tiempo t_g para el cual ocurre la gelación puede calcularse en forma explícita para condiciones iniciales monodispersas [32]:

$$t_g \leq \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} [2^{-k} / C 2^k (\log 2^k)^\alpha] \right\}^2 \quad (5.5.11)$$

5.5.2 Proceso reversible

Ahora analizaremos el caso para el cual están presentes tanto la coagulación como la fragmentación. Para esta situación se encuentra que la condición de gelación está dada por la siguiente expresión (ver referencia 32, sección 4)

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left\{ (2^j / \gamma_{m,j}) \prod_{k=1}^{\infty} 2^{-k} [2^{j+k} (\sigma_{m,j+k} / \gamma_{m,j+k})] \right\} < \infty . \quad (5.5.11a)$$

en donde $\gamma_{m,k}$ está dada por la Ec. (5.5.5) y $\sigma_{m,k}$ por

$$\sigma_{m,j} \equiv d_{(2m+j)2^j} \quad (5.5.11b)$$

Sustituyendo las expresiones explícitas para este modelo dadas por las Ecs. (5.1.8),

$$r_1 = i (\log i)^\alpha, \quad d_1 = (\log i)^\beta$$

obtenemos que la condición (5.5.11a) se reescribe como

$$\sum_{j=0}^{\infty} \{j j^{-1-\alpha} \sum_{l=1}^{\infty} 2^{-l} [(j+1)!/j!]\}^{\beta-\alpha} \quad (5.5.12)$$

Nótese que esta serie es divergente si $\beta > \alpha$, independientemente del valor de α , y por lo tanto no ocurre gelación en este caso. Sin embargo, para $\beta < \alpha$, con $\alpha > 2$, esta serie converge y por lo tanto ocurre la gelación.

Para determinar el exponente crítico asociado con este proceso reversible, primero intentaremos utilizar el mismo método descrito en la sección anterior usado en el caso irreversible. Para esto supondremos que $C_k(t)$ tiene un comportamiento asintótico dado por el ansatz (5.2.3) y mostraremos que se llega a una inconsistencia. En efecto, si sustituimos este ansatz en la ecuación de Smoluchowski, Ec.(5.1.1), que ahora contiene también el término de fragmentación, no se obtiene una relación de recurrencia cerrada para λ_k debido a que los términos de coagulación son cuadráticos en C_k , mientras que los de fragmentación son lineales. Por lo tanto no es posible determinar explícitamente las λ_k ni la forma asintótica de $C_k(t)$. Entonces es necesario utilizar un método alternativo basado en una sugerencia de Hendriks [43], el cual esbozamos a continuación.

Primero nótese que en el caso de agregación reversible es de esperarse que aparezca otro exponente crítico asociado con la fragmentación, además del exponente τ asociado con la coagulación. La presencia de estos dos procesos permite esperar la existencia de una solución en equilibrio de la ecuación maestra correspondiente para la que se satisfaga la condición de balance detallado discutida en el capítulo 1, sección 3, Ec.(1.3.5). Esta expresión contiene la secuencia de números arbitrarios a_k que representan los factores de degeneración que describen las diferentes maneras en que se pueden agregar los cúmulos y un parámetro λ arbitrario.

En la vecindad al punto de gelación es necesario considerar la posibilidad de la existencia de un cúmulo de tamaño grande, esto es, proporcional a la masa total M del sistema, el cual denotaremos por $K=gM$, siendo g un número que nos indica que tan grande es el cúmulo. La probabilidad en equilibrio puede entonces escribirse como

$$P^{eq}(\mathbf{m}) = (\lambda V a_g / Z) \prod_{k \neq K} (\lambda V a_k)^{m_k} / m_k! \quad (5.5.13)$$

Se ha demostrado [43] que para k grandes ($k \rightarrow \infty$), a_k satisface la siguiente relación

$$a_k \cong A k^{-\tau} \exp(\mu_c k) \quad , \quad (5.5.14)$$

en donde A , τ y μ_c son parámetros que son necesarios determinar dependiendo del modelo de agregación que se tenga. Por otra parte, usando la distribución de equilibrio, Ec.(5.5.13), se puede obtener explícitamente la distribución de tamaños,

$$C_k = \lambda a_k \exp(-\mu_c k) \quad (5.5.15)$$

en donde ahora λ es una función del parámetro μ_c . Obsérvese que en esta expresión aparece a_k la cual, por (5.5.14), depende de los parámetros τ y μ_c . Entonces, estos parámetros indican el comportamiento de C_k alrededor del punto de gelación, esto es, son los exponentes críticos asociados con el proceso reversible de agregación. Su valor depende de los modelos para los kernels de coagulación y fragmentación del modelo. El cálculo explícito de estas cantidades para el modelo diagonal generalizado homogéneo es un problema que está actualmente en proceso de investigación, así como la posible extensión de este método al cálculo de estos mismos exponentes críticos en presencia de inhomogeneidades espaciales. Siguiendo un método análogo, probablemente sería posible obtener exponentes críticos asociados a otras cantidades físicas, como por ejemplo, el exponente β de la fracción de gel. Es de esperarse que como en el caso de los exponentes τ y μ , si β se calcula incluyendo la presencia de inhomogeneidades espaciales, su valor numérico también será diferente al valor clásico. Sin embargo, realizar este análisis requiere de métodos más complicados que los usados en este capítulo.

CONCLUSIONES

A continuación enumeramos las conclusiones principales obtenidas durante el desarrollo de este trabajo así como las limitaciones y perspectivas del mismo.

1. Se ha desarrollado un método de descripción de fenómenos de agregación reversible alternativo a los existentes en la literatura. La idea básica es suponer que los procesos de coagulación, fragmentación y evaporación son procesos estocásticos Markovianos, cuya dinámica puede ser descrita en términos de la ecuación maestra de Pauli. Debe mencionarse que el caso de agregación irreversible ha sido analizado recientemente con métodos similares por van Dongen y Ernst [70-72]. Utilizando el desarrollo sistemático de esta ecuación y el método de los momentos compuestos introducido por van Kampen, se ha mostrado que a partir de esta formulación estocástica no sólo se recupera la descripción macroscópica usual de Smoluchowski espacialmente homogénea, $C_k(t)$, sino que se generaliza introduciendo explícitamente la dependencia espacial, $C_k(r,t)$.

2. En los capítulos anteriores se han desarrollado cuatro aplicaciones originales de este método a modelos específicos de agregación, a saber, un aerosol líquido, un modelo de reactor nuclear subcrítico, un modelo de reactor de polimerización y el modelo diagonal reversible. En estos dos últimos modelos se calcularon algunas cantidades físicas importantes susceptibles de ser medidas experimentalmente, como son diversos momentos de la distribución de tamaños que describen el tamaño y volumen medio de los cúmulos así como la dispersión total de luz.

3. Las fluctuaciones en los tamaños de los cúmulos así como diversas funciones de correlación también se obtuvieron de esta descripción. Para el modelo de aerosol se calculó analíticamente la función de correlación densidad- densidad y el correspondiente factor de estructura. Para el reactor nuclear se obtuvieron las correlaciones densidad- densidad, densidad - temperatura y temperatura-temperatura. Para

el modelo diagonal se calcularon numéricamente las fluctuaciones en el tamaño de los cúmulos para el caso de un sistema altamente gelante, mostrándose que las fluctuaciones crecen a medida que el sistema se acerca al punto de gelación. Es importante enfatizar que el desarrollo sistemático en potencias inversas del volumen sólo es válido si las fluctuaciones permanecen pequeñas durante la evolución temporal del sistema. En nuestro cálculo numérico de las fluctuaciones en el modelo diagonal reversible, comprobamos que esto se cumple porque el segundo momento de la distribución de probabilidad $P(m,t)$ siempre se mantiene finito, de acuerdo con el método de van Kampen [36]. Por esta razón es claro que este método no puede usarse para describir a las fluctuaciones muy cerca del punto de gelación, en donde sería necesario utilizar un ansatz diferente al dado por la Ec.(1.2.1) u otros métodos usados en el estudio de la dinámica crítica. Sin embargo, como mostramos en el capítulo 5, este método permite exhibir las tendencias en el comportamiento de las fluctuaciones.

4. Esta descripción estocástica también permite analizar el comportamiento de la distribución de tamaños $C_k(t)$ en la vecindad del punto de gelación a través del cálculo del correspondiente exponente crítico. Aunque éste sólo se calculó para el caso espacialmente homogéneo, el método podría extenderse para incluir inhomogeneidades espaciales en cuyo caso sería de esperarse que este valor no fuera el mismo. La dificultad principal estriba en que aparentemente el ansatz (5.1.5) no es aplicable en este caso.

5. Existen diversos sistemas en donde ocurren fenómenos de agregación en presencia de flujo hidrodinámico. Aunque esta situación no se ha analizado en este trabajo, este método puede extenderse para incluir estas situaciones. Existen algunos intentos preliminares para implementar descripciones estocásticas en estos casos [100].

6. En nuestra descripción los kernels de agregación se han modelado exclusivamente a nivel fenomenológico, sin pretender deducir su forma explícita a partir de un análisis microscópico. Esto es en principio posible pero es un problema difícil puesto que involucra la complejidad de las interacciones entre cúmulos que contienen un gran número de partículas microscópicas. Esta es una dirección para desarrollos futuros de esta teoría.

7. Por último, enfatizamos la generalidad del método introducido aquí para estudiar fenómenos de agregación. En principio, el método es aplicable a cualquier sistema físico en donde ocurran procesos de agregación que puedan ser modelados por un proceso estocástico Markoviano. Esto se ha ilustrado al analizar en los capítulos anteriores cuatro modelos de agregación muy diferentes entre sí desde el punto de vista físico. Cabe hacer notar que esta generalidad del método también se ha conservado en el análisis numérico, puesto que los programas utilizados son válidos para cualquier kernel de agregación.

REFERENCIAS

1. J.S.Langer, L.Müller-Krumbhaar, Acta Metall. 26, 1681(1978)
2. S.K.Friedlander, Smoke, Dust and Haze (J.Wiley, New York, 1977)
3. R.L.Drake en Topics in Current Aerosol Research Vol.3, G.M. Hidy, J.R. Brock, Eds. (Pergamon Press, Nueva York, 1972)
4. A.M.Golovin, Izv.Geophys.Ser. 5, 482(1963)
5. M.Davies, P.J.E.Peebles, Astrophys. J. 267, 465(1983)
6. F.R.Bouchet y R.Pellat, Astron. Astrophys. 141, 77(1984)
7. F.Hausdorff, Math. Ann. 79 , 157(1979)
8. R.J.Cohen, G.B.Benedeck, J.Phys.Chem. 86, 3696(1982)
9. H.J.Herrman, D.Stauffer, D.P.Landau, J.Phys. A16, 1221(1983)
10. P.Meakin, Phys.Rev.Lett. 27, 604, 1495(1983)
11. H.Gould, H.E.Stanley, F.Family, Phys.Rev.Lett. 50, 686(1983)
12. A.A.Lushnikov, J.Colloid Interface Sci. 45, 549(1973), 48, 400 (1974)
13. S.R.Forrest, T.A.Witten, J.Phys. A12, L109(1979)
14. T.A.Witten, L.A.Sander, Phys.Rev.Lett. 47, 1400(1981)
15. F.A.Williams, Combustion Theory (Addison-Wesley, Reading, 1964)
16. M.Muthukumar, Phys.Rev.Lett. 50, 839(1983)
17. R.Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 74, 5715(1952)
18. G.von Schulhess, G.B.Benedek, R.W.DeBlois, Macromolecules 13, 939(1980)
19. F.W.Wiegel y A.S.Perelson, J.Stat.Phys. 29, 813(1982)
20. P.G.de Gennes Phys.Lett. 38A, 339(1972)
21. P.W.Kasteleyn, C.M. Fortuin, J.Phys.Soc.Jpn.Suppl. 26, 11(1969)
22. S.K.Ma, Modern Theory of Critical Phenomena (Benjamin, Reading, Mass. 1982)
23. K.Lindenberg, B.J.West, R.Kopelman, en Noise and Chaos in Nonlinear Dynamical Systems, F.Moss, L.Lugiato, W.Schleich eds. (Cambridge

University Press, 1989)

24. M. von Smoluchowski, Z. Phys. 17, 585(1916); Z. Phys. Chem. 92, 129 (1917)
25. E. W. Montroll, R. Simha, J. Chem. Phys. 8, 721(1940)
26. H. H. G. Jellinek, G. White, J. Polym. Sci. 6, 745(1951)
27. P. J. Blatz, A. V. Tobolsky, J. Phys. Chem. 49, 77(1945)
28. R. M. Ziff, J. Stat. Phys. 23, 241(1980)
29. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (Cornell University Press, Ithaca, 1953)
30. F. Leyvraz y H. R. Tschudi, J. Phys. A 15, 1951(1982)
31. F. Leyvraz, Phys. Rev. A 29, 997(1984)
32. E. Buffet, J. V. Pulé, Nonlinearity 2, 373(1989)
33. P. G. J van Dongen, M. H. Ernst, Phys. Rev. A 32, 670(1985)
34. P. Meakin, R. Jullien, J. Phys. France 46, 1543(1985)
35. R. Jullien, M. Kolb, R. Botet, J. Phys. France 45, L211(1984)
36. N. G. van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry (North Holland, Amsterdam, 1983)
37. C. W. Gardiner, Handbook of Stochastic Methods (Springer-Verlag, Berlin, 1983)
38. E. Salinas-Rodríguez, R. F. Rodríguez, J. M. Zamora, Rev. Mex. Fis. 37 Suplemento 1 (1991) S51
39. R. J. Cohen, G. B. Benedek, Immunochemistry 12, 349(1975)
40. E. Salinas-Rodríguez, R. F. Rodríguez (en preparación)
41. F. Family and D. P. Landau, eds., Kinetics of Aggregation and Gelation (Elsevier, Amsterdam, 1984)
42. M. H. Bayewitz, J. Yerushalmi, S. Katz, R. Shinnar, J. Atmosph. Sci. 31, 1604 (1974)
43. E. M. Hendriks, Z. Phys. B57, 307(1984)
44. M. H. Ernst in Fractals in Physics, eds. L. Pietronero, E. Tosatti (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1986)
45. E. Stanley, N. Ostrowsky, eds. On Growth and Form (Martinus Nijhoff Publishers, Lancaster, 1986)
46. P. Meakin, F. Leyvraz, H. E. Stanley, Phys. Rev. A 31, 1195(1985); P. Meakin,

- T. A. Witten, Phys. Rev. A28, 2985(1983)
47. P. Meakin, T. Vicsek, F. Family, Phys. Rev. B31, 564(1985)
 48. M. Kolb, R. Botet, R. Jullien, Phys. Rev. Lett. 47, 1400(1981)
 49. R. M. Ziff, in Kinetics of Aggregation and Gelation, eds. F. Family, D. P. Landau (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1986)
 50. J. F. Roussel, R. Blanc, C. Camoin, J. Phys. France 50, 3259(1989),
 51. J. F. Roussel, C. Camoin, R. Blanc, J. Phys. France 50, 3269(1989),
 52. G. K. von Schulthess, R. Cohen, G. B. Benedek, Immunochemistry 13, 963 (1976)
 53. S. R. Forrest, T. A. Witten, J. Phys. A12, L109(1979)
 54. C. Allain, B. Jouhier, J. Phys. Lett. 44, L421(1983)
 55. D. A. Weitz, M. Y. Lin, C. J. Sandroff, Surf. Sci. 157, 147(1985)
 56. H. C. van de Hulst, Light Scattering by Small Particles (J. Wiley, New York, 1957); B. J. Berne, R. Pecora, Dynamic Light Scattering (J. Wiley, New York, 1976)
 57. J. D. Barrow, J. Phys. A14, 729(1981)
 58. F. Leyvraz, H. R. Tschudi, J. Phys. A 14, 3389(1981)
 59. F. Leyvraz, Phys. Rev. A16, 2861(1983); Phys. Rev. A24, 854(1984)
 60. S. R. de Groot, P. Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics (North-Holland, Amsterdam, 1962)
 61. E. M. Hendriks, J. L. Spouge, M. Eibl, M. Schreckenberg, Z. Phys. B 58, 219 (1985)
 62. R. M. Ziff, M. H. Ernst, E. M. Hendriks, J. Phys. A16, 2293(1983)
 63. M. Kolb, Phys. Rev. Lett. 53, 1653(1984)
 64. D. L. Swift, S. K. Friedlander, J. Colloid Interface Sci. 19, 621(1964)65. T. Vicsek, P. Meakin, Phys. Rev. Lett. 52, 165(1984)
 66. F. Family, P. Meakin, J. M. Deutch, Phys. Rev. Lett. 57, 727(1986)
 67. C. W. Gardiner, K. J. McNeil, D. F. Walls, J. S. Matheson, J. Stat. Phys. 14, 307 (1976)
 68. C. van den Broeck, W. Horsthemke, M. Malek-Mansour, Physica 89A, 339 (1977)
 69. M. Delle-Donne, P. Ortoleva, J. Stat. Phys. 18, 319(1978)

70. P.G.J van Dongen and M.H.Ernst, J.Stat.Phys. 49,879(1987)
71. P.G.J. van Dongen, J. Stat. Phys. 49,927(1987)
72. P.G.J. van Dongen, J. Stat. Phys. 54,221(1989)
73. G.Hetsroni, Handbook of Multiphase Systems (Mc.Graw-Hill,1979)
74. A.J.Shearer, H.Tamura, G.M.Faeth, J.Energy 3,271(1979)
75. C.P.Mao, Y.Wakamatsu, G.M.Faeth, J.Energy 4,78(1980)
76. C.Hess, Applied Optics 23,4375(1984)
77. A.J.Yule, N.A.Chigier, S.A.Takan, A.Vignt, J.Energy 1,220 (1977)78.
R.C.Anderson, C.A.Erdman, A.B.Reynolds, Nuclear Sc. and Eng.88,495
(1984)
79. A.Williams, Combust. Flame 21,1(1973); G.M.Faeth, Prog.Energy
Combust. Sci.3,191(1977)
80. M.M.R. Williams, Ann. Nucl. Energy 9,389(1982)
81. A.Z.Ackasu, G.S.Lellouche, L.M.Shotkin, Mathematical Methods in
Nuclear Reactor Dynamics (Academic Press, Nueva York, 1971)
82. N. Morishima, J. Nucl.Sci, Technol.10,29(1973)
83. M. Matthey, Ann.Nucl.Energy 6,345(1979)
84. R.K.Osborn, M.Natelson, J.Nucl. Energy 19,619(1965)
85. J.R.Sheff, R.W.Albrecht, Nucl.Sci.Engng.24,246(1966); idem 26,207
(1966)
86. K.Kishida,S.Kanemoto, T.Sekiya, J.Nucl.Sci.Technol.13,19(1976)
87. A.Díaz Guilera, J.M.Sancho, M.A.Rodríguez, Ann.Nucl.Energy 12,441,501
(1985)
88. E.Salinas-Rodríguez, R.F.Rodríguez, H.S.Wio, Ann.Nucl.Energy 17,113
(1990)
89. W.H.Stockmayer, J.Chem.Phys. 11,45(1943);12,125(1944)
90. H.Dostal, R.Raff, Z.Phys.Chem.B32,117(1936)
91. C.Vidal and A.Pascault, eds., Non-Equilibrium Dynamics of Chemical
Systems (Springer, Berlin, 1985)
92. D.H. Sutherland, J. Colloid Interface Sci. 25, 373 (1967); S.K.
Friedlander, Smoke, Dust and Haze (J.Wiley, New York, 1977)
93. P.G.J. van Dongen, J.Stat.Phys.58,87(1990)

94. W.T.Scott, J.Atmos.Sci. 25,54(1968)
95. R.L.Drake, J.Atmos.Sci.29,537(1972)
96. R.M.Ziff and E.D.McGrady, J.Phys A 48,3027(1985).
97. K.A.Stacy, Light-Scattering in Physical Chemistry, Academic Press,
New York, 1956
98. E.Salinas-Rodríguez, R.F.Rodríguez, J.M.Zamora (en preparación)
99. M.M.R.Williams, Prog. Nucl. Energy 17,1(1986)
100. R.F.Rodríguez, E.Salinas- Rodríguez, J.Phys.A21,212(1988)

APENDICE

DEDUCCION HEURISTICA DE LA ECUACION DE SMOLUCHOWSKI

Aquí deduciremos la ecuación de Smoluchowski, Ec.(2), para un modelo en donde las partículas (cúmulos) que se agregan son esféricas.

Denotemos como N_{ij} al número de colisiones que ocurren, por unidad de tiempo y por unidad de volumen, entre dos clases de partículas de volumen v_i y v_j , respectivamente. Considerando que las partículas son esféricas, los subíndices i y j indican únicamente dependencia en el diámetro de las partículas. Por otro lado, $\beta(v_i, v_j)$ y $\alpha(v_i, v_j)$ denotan las funciones de frecuencia de colisiones para cuando sólo existe coalescencia y fragmentación, respectivamente. Esta función depende de los tamaños de las partículas que chocan, así como de otras propiedades del sistema tales como temperatura y presión.

Consideraremos primero la ganancia de partículas por los efectos de coalescencia. Cuando dos partículas chocan, coalescen formando otra cuyo volumen es igual a la suma de los volúmenes de las partículas originales. Por lo tanto, la frecuencia de colisiones la podemos escribir en términos de las concentraciones de partículas, C_i y C_j , esto es,

$$N_{ij} = \beta(v_i, v_j) C_i C_j \quad (A.1)$$

La ganancia de partículas de tamaño k está dada por la coalescencia de dos partículas de tamaño i y j que da lugar a la formación de una partícula de tamaño k . La tasa de ganancia está dada por

$$(1/2) \sum_{i+j=k} N_{ij} \quad (A.2)$$

Aquí la notación $i + j = k$ indica que la suma se realiza sólo para aquellas colisiones que satisfacen

$$v_i + v_j = v_{i+j} \quad (A.3)$$

El factor $1/2$ se introduce para evitar contar dos veces cada colisión.

La tasa de pérdida de partículas de tamaño k debido a la colisión con otras partículas, lo cual da lugar a partículas de tamaño mayor que k , está dada por

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_{ik} \quad (A.4)$$

Ahora consideremos el efecto de fragmentación. Supongamos que una partícula de tamaño $i + j = k$ se rompe en dos partículas de tamaño i y j , respectivamente. Análogamente,

$$N_{ij}^* = \alpha(v_i, v_j) C_{i+j} \quad (A.5)$$

define a la frecuencia de colisiones que da lugar a la fragmentación de partículas.

La ganancia de partículas de tamaño k está determinada por el rompimiento de una partícula de tamaño $k + j$ en dos de tamaño k y j , respectivamente. Esto es, la tasa de ganancia está dada por

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_{ik}^* \quad (A.6)$$

La tasa de pérdida de partículas de tamaño k debido a la fragmentación de partículas de tamaño $k = i + j$ en partículas de tamaño i y j , es entonces

$$(1/2) \sum_{i+j=k} N_{ij}^* \quad (A.7)$$

Como antes, la notación $i + j = k$ indica que sólo se consideran aquellas colisiones para las que se satisface

$$v_{i+j} = v_i + v_j \quad (A.8)$$

Agrupando las tasas de ganancia y de pérdida obtenemos la ecuación que describe la evolución de la concentración de tamaños, o ecuación de Smoluchowski. Sumando (A.2) y (A.6), tenemos la tasa de ganancia,

$$(1/2) \sum_{i+j=k} N_{ij} + \sum_{i=1}^{\infty} N_{ik}^* \quad (A.9)$$

y sumando (A.4) y (A.7) obtenemos la tasa de pérdida,

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_{ik} + (1/2) \sum_{i+j=k} N_{ij}^* \quad (A.10)$$

Entonces, agrupando las Ecs. (A.9) y (A.10) obtenemos,

$$dC_k/dt = (1/2) \sum_{i+j=k} [N_{ij} - N_{ij}^*] - \sum_{i=1}^{\infty} [N_{ik} - N_{ik}^*], \quad (A.11)$$

o bien, en función de α y β

$$dC_k/dt = (1/2) \sum_{i+j=k} [\beta(v_i, v_j) C_i C_j - \alpha(v_i, v_j) C_{i+j}] + \\ - \sum_{i=1}^{\infty} [\beta(v_i, v_k) C_i C_k - \alpha(v_i, v_j) C_{i+k}] \quad (A.12)$$

Esta es la Ec. (2) de la Introducción si se identifican $\alpha(v_i, v_j)$ y $\beta(v_i, v_j)$ con F_{ij} y K_{ij} , respectivamente.