

Descripción estocástica de sistemas dispersos

E. SALINAS-RODRÍGUEZ*

*Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Apartado postal 55-534, 09340 México, D.F., México*

Y

R.F. RODRÍGUEZ*

*Departamento de Física-Química, Instituto de Física
Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado postal 20-364, 01000 México, D.F., México*

Recibido el 31 de agosto de 1994; aceptado el 17 de febrero de 1995

RESUMEN. En este trabajo se discute un enfoque estocástico para describir procesos de agregación que ocurren en sistemas dispersos. Suponiendo que estos procesos son estocásticos y markovianos, se construye explícitamente una ecuación maestra para la distribución de probabilidad $P(\mathbf{m}, t)$ de que el sistema tenga m_k cúmulos de tamaño k al tiempo t . A partir de esta ecuación se muestra que el valor medio del tamaño de cúmulo obedece la ecuación macroscópica de Smoluchowski, en términos de la cual se describen usualmente tales sistemas. De esta manera se exhibe que la descripción estocástica contiene a la descripción estadística usual como caso particular. Se menciona qué tipo de información adicional contiene la descripción estocástica respecto a la de Smoluchowski y, en particular, se discute brevemente cómo pueden calcularse los momentos superiores de la distribución de probabilidad $P(\mathbf{m}, t)$ y su relación con las fluctuaciones en el número de cúmulos. También se comenta sobre la relación entre este método y otros usados en la literatura.

ABSTRACT. We discuss a stochastic approach to describe some aggregation processes that occur in disperse systems. We view these processes as stochastic and Markovian and we construct a master equation for the probability distribution function $P(\mathbf{m}, t)$ to have m_k aggregates of size k at time t . From this equation we show that the mean size of a cluster obeys the Smoluchowski's equation, in terms of which the usual description of aggregating systems is made. In this way it is then exhibited that the usual statistical description is contained in the stochastic description as a particular case. The type of additional information that is contained in the latter with respect to the former description is pointed out; it is also indicated how the higher order moments of $P(\mathbf{m}, t)$ may be calculated and its relation with the fluctuations in the number of clusters is given. We also comment on the relation between the method developed in this work and others used in the literature.

PACS: 05.40.+j; 82.35.+k; 82.70.Gg

1. INTRODUCCIÓN

Un sistema disperso es aquel que está constituido por un gran número de partículas líquidas, sólidas o gaseosas de diferentes tamaños, inmersas en un fluido. En estos sistemas, una fase se dispersa en otra, de tal forma que pueden ocurrir diversos procesos de

*Miembros del SNI.

transporte de masa, momento y energía entre ellas. Algunos de estos procesos, llamados de agregación, producen un cambio en el número de partículas de una cierta clase o tamaño en función del tiempo. Los procesos de coagulación aumentan el número de partículas de un cierto tamaño, mientras que los de fragmentación disminuyen su número. Otros ejemplos de procesos de agregación, que pueden ocurrir en un sistema disperso, son la sedimentación, la cristalización, la evaporación, etc. En este trabajo sólo se considerarán procesos de coagulación y fragmentación.

Los fenómenos de agregación en sistemas dispersos ocurren en campos muy diversos de la ciencia y la tecnología. En el campo de la medicina, ejemplos de procesos de agregación se encuentran en fenómenos como el crecimiento de tumores, aglutinación antígeno-anticuerpo o la agregación de eritrocitos [1], entre otros. En meteorología y ecología los procesos de agregación intervienen en fenómenos como la coalescencia de partículas de humo y la contaminación [2] y dan lugar a la formación de sistemas dispersos como las nubes.

Por otra parte, como ejemplos de sistemas dispersos de interés en ingeniería, pueden mencionarse los aerosoles que se desarrollan en turbinas, hornos y máquinas de combustión interna [3], en los que tienen lugar procesos de evaporación, nucleación y combustión. En ingeniería química, diversos sistemas dispersos se producen como consecuencia de fenómenos de agregación muy diversos como son la polimerización en suspensión y emulsión, atomización, molienda, absorción de gases, etc., los cuales ocurren en sistemas como reactores de lecho fluidizado [4], columnas de burbujas [5], sistemas de extracción líquido-líquido, etc. En el campo de la ingeniería nuclear, los aerosoles que se producen en el subsistema de enfriamiento de reactores de potencia, adquieren vital importancia en lo que concierne a la seguridad del reactor [6]. En química los sistemas dispersos se presentan en fenómenos como la formación de geles o en la floculación de coloides [7], etc.

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, cuando se utiliza la conexión que existe entre la estadística de polímeros, la percolación y los fenómenos críticos [8], se les caracteriza en términos de leyes de escalamiento y universalidad. En este caso, estos fenómenos se estudian 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 [9], describe a los fenómenos de agregación en términos puramente geométricos, considerando que no es necesario describir al sistema en términos de una hamiltoniana o utilizando la mecánica estadística.

Cualquier evento que tenga como consecuencia la creación espontánea de partículas o la aniquilación de partículas existentes es, estrictamente hablando, un evento probabilístico. Es posible formular una descripción más completa de los sistemas de agregación en términos estadísticos, es decir, en términos de distribuciones de probabilidad. Sin embargo, una descripción estadística no implica necesariamente un modelo estocástico. La diferencia fundamental entre ambas descripciones radica en la importancia de las fluctuaciones de las variables de estado más relevantes. Así, por ejemplo, es necesario introducir una descripción estocástica de un sistema aunque tenga una población pequeña, si las fluctuaciones en el número de partículas son importantes; pero puede describirse una población grande con un modelo estadístico y determinista, en donde sólo se considera el comportamiento promedio, cuando las fluctuaciones alrededor del valor promedio son

despreciables. Cuando las fluctuaciones son importantes no basta con conocer el promedio, también es necesario tomar en cuenta momentos de orden superior de la función de distribución de probabilidad del proceso. Es bien conocido que cuando los sistemas se encuentran en equilibrio termodinámico, las fluctuaciones en el número de partículas de cualquier tamaño son y permanecen pequeñas, pero existen situaciones físicas en las que éstas pueden aumentar considerablemente. Esto ocurre con frecuencia en sistemas dispersos multiestables, no lineales, que se encuentran en estados fuera de equilibrio. En estos casos las fluctuaciones son grandes en la vecindad de los puntos de transición [10] porque estos puntos representan el límite de estabilidad de los estados estacionarios y las fuerzas termodinámicas que mantienen estos estados se anulan a medida que el sistema se acerca al punto de transición. Ya que la naturaleza del incremento en las fluctuaciones es una característica de cada sistema específico, las fluctuaciones en las variables de estado son una propiedad importante que se debe tener en cuenta al estudiar la dinámica de estos sistemas. Esta situación se presenta, por ejemplo, para un sistema coagulante que se encuentra cerca de la transición de gelación [11] o cuando un sistema multidisperso alcanza un estado de equilibrio inestable en donde pueden desarrollarse estructuras macroscópicas en la distribución espacial de los reactantes [12]. En consecuencia, dado que la magnitud de las fluctuaciones es una medida de la validez de una teoría macroscópica, es de interés tanto teórico como práctico estudiar las fluctuaciones alrededor de su valor medio.

El propósito fundamental de este trabajo es describir dos puntos de vista a partir de los cuales se han estudiado los procesos de agregación en sistemas dispersos. El enfoque tradicional, basado en la ecuación de Smoluchowski, es exclusivamente macroscópico, pero estadístico; el segundo es más reciente, se basa en la ecuación maestra y concibe a los procesos de agregación como procesos estocásticos de Markov [13,14]. En este artículo se muestra que el punto de vista estocástico es más general y contiene al estadístico determinista usual como caso particular. Más específicamente, se muestra que la ecuación de Smoluchowski es la ecuación para el primer momento de la función de distribución de probabilidad del proceso estocástico descrito por la ecuación maestra.

Para este fin se ha organizado el trabajo de la siguiente manera. En la Sec. 2 se describe el enfoque macroscópico basado en la ecuación de Smoluchowski, el cual se obtiene realizando un balance de población de partículas de un tamaño dado. En la Sec. 3 se describe el punto de vista estocástico y se analizan los eventos elementales que dan lugar a la interpretación de los procesos de agregación (coagulación y fragmentación) como procesos estocásticos markovianos y se construye explícitamente la ecuación maestra para la función de distribución de probabilidad conjunta asociada. En la Sec. 4 se obtiene, de la ecuación maestra, la ecuación para el primer momento de la función de distribución de probabilidad conjunta y se muestra que es precisamente la distribución de tamaños que obedece la ecuación de Smoluchowski. Se menciona también que diversos momentos de la función de distribución de tamaños representan cantidades físicas medibles.

2. DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA

Ya que los sistemas dispersos tienen un gran número de partículas, los procesos de agregación cambian continuamente el número de partículas de cada tamaño [15], debido a

que se fragmentan formando nuevas partículas o coalescen con otras dando lugar a otras de mayor tamaño. En consecuencia, cambia continuamente el número de partículas de un tamaño determinado y es necesario utilizar métodos estadísticos para describir estos cambios. La idea central de la descripción estadística macroscópica, en donde sólo se considera el valor promedio del número de partículas (balances de población), es formular una ecuación de balance para el número promedio de partículas de cada tamaño, en términos de variables discretas o continuas. Aquí consideraremos sólo el primer caso, sin embargo, el método se extiende fácilmente a un sistema continuo.

2.1. Formulación matemática

Para deducir la forma explícita de la ecuación de balance es necesario clasificar a las partículas del sistema de acuerdo a clases o tipos, caracterizadas por ciertas *variables de estado*, que pueden ser, por ejemplo, el diámetro, el volumen, la temperatura, la concentración, la velocidad, etc. La naturaleza y el número de las variables de estado dependerán del sistema particular que se esté estudiando. Usualmente se supone que el sistema se encuentra en estado de flujo continuo, perfectamente agitado, de tal forma que es espacialmente homogéneo y puede ignorarse la dependencia espacial de las variables de estado. También se considera que no existe transferencia de masa, ni ocurren reacciones químicas entre las interfases de las dos fases dispersas y que sólo ocurren procesos binarios de agregación.

Denótese al estado de la partícula por el vector $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_s)$, que representa un conjunto de s cantidades físicas que identifican a una partícula dada. En el caso más simple sólo interesa considerar el tamaño y entonces \mathbf{R} denota sólo a una variable, el diámetro o el volumen de la partícula, la cual se denotará por el índice k ($k = 1, 2, \dots$). De esta forma puede decirse que la población está caracterizada por una función de distribución de tamaños de partículas, la cual se identifica usualmente con la función *densidad de número*, $C_k(t)$. Esta cantidad se define como el número medio de partículas de tamaño k contenidas en la unidad de volumen al tiempo t . De acuerdo con esta definición, el número total de partículas $N(t)$ en el sistema estará dado por

$$N(t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k(t). \quad (2.1)$$

2.2. Ecuación de Smoluchowski

Los fenómenos de agregación han sido analizados principalmente desde un punto de vista exclusivamente macroscópico, en términos de la ecuación de Smoluchowski [16], la cual ha sido usada desde 1916 con bastante éxito para describir estos fenómenos en diferentes sistemas físicos. En esencia, von Smoluchowski reconoció que los fenómenos de crecimiento de cúmulos son procesos en donde los cúmulos interactúan (reacción). Describió únicamente los procesos de agregación irreversible, esto es cuando sólo ocurre coagulación y no fragmentación, en términos de un conjunto infinito de ecuaciones cinéticas no lineales

de primer orden para $C_k(t)$, de la forma

$$d_t C_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} C_i C_j - C_k \sum_j K_{kj} C_j, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.2)$$

en donde $d_t \equiv d/dt$. Aquí $K_{ij} \equiv K(i, j)$ es el coeficiente o tasa de coagulación de cúmulos de tamaños i y j . Representa la rapidez temporal de cambio o tasa con que los cúmulos i y j coalescen formando un cúmulo de tamaño $i + j$; su forma explícita depende del mecanismo particular de coalescencia. La Ec. (2.2) 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 y en este caso (reversible) se escribe como

$$d_t C_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} (K_{j,k-j} C_j C_{k-j} - F_{j,k-j} C_k) - \sum_{j=1}^{\infty} (K_{kj} C_k C_j - F_{kj} C_{k+j}), \quad k = 2, 3, \dots, \quad (2.3a)$$

$$d_t C_1(t) = - \sum_{j=1}^{\infty} (K_{1j} C_1 C_j - F_{1j} C_{1+j}). \quad (2.3b)$$

En esta ecuación $F_{ij} \equiv F(i, j)$ es el coeficiente o tasa de fragmentación y representa la rapidez temporal de cambio con que un cúmulo de tamaño $i + j$ se rompe en cúmulos de tamaños i y j . Al igual que el coeficiente de coalescencia K_{ij} , su forma específica depende del mecanismo particular de fragmentación de los cúmulos.

El sistema de ecuaciones (2.3), que es un conjunto de ecuaciones no lineales que describen los posibles procesos de coagulación y de fragmentación entre cúmulos de tamaño finito, es en realidad una ecuación de balance para la concentración $C_k(t)$. En efecto, el término de ganancia está dado por el primer término del miembro derecho y representa la formación de un cúmulo grande de tamaño k a partir de cúmulos más pequeños y al rompimiento de un cúmulo de tamaño mayor a k en cúmulos de tamaño k . El segundo término del miembro derecho, representa la disminución del número de k -meros debido a la coalescencia con otras partículas y al rompimiento de cúmulos más grandes en cúmulos de tamaño k . De acuerdo con lo anterior, la ecuación de Smoluchowski puede considerarse como una ecuación de balance de población.

La ecuación de Smoluchowski fue la primera ecuación de balance de población, sin embargo, es preciso enfatizar que se restringe a considerar el cambio en el tamaño de cualquier partícula debido únicamente a procesos de coalescencia y fragmentación. Pero éstas no son las únicas causas que contribuyen a la variación de $C_k(t)$, porque en general los sistemas son abiertos y se deben considerar otras contribuciones, como es una fuente de alimentación de partículas, en donde debe tomarse en cuenta que las partículas entran

al sistema con una cierta distribución de tamaños (la más usada es la distribución log-normal [17,18]). También sería necesario tomar en cuenta el hecho de que las partículas se mueven con una velocidad local, esto es, que existe un término de arrastre en la ecuación de Smoluchowski debido a las corrientes convectivas que entran y salen del sistema. La ecuación que resulta de tomar en cuenta estas causas adicionales se llama ecuación de balance de población [17]. Esta ecuación es muy general y, en principio, debe acoplarse con ecuaciones que describan la evolución del fluido en que se encuentran inmersas las partículas.

Cuando la ecuación de balance de población se escribe en su forma más general en el límite continuo, es equivalente a un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales parciales no lineales para las cuales no siempre existe una solución general. Para resolverlas es necesario conocer las funciones de distribución de tamaños a la entrada, así como las tasas de coagulación y fragmentación. Debido a la naturaleza aleatoria y al corto tiempo de duración de cada evento, es muy difícil determinar exactamente la forma explícita de estas funciones a partir de los datos de observaciones disponibles y, por lo tanto, frecuentemente se utilizan ecuaciones semiempíricas [18]. Existen soluciones analíticas sólo para un número muy restringido de sistemas y, por lo general, es necesario resolverlas numéricamente. Los métodos numéricos más usados (para resolver casos particulares) son los métodos de integración y el de residuos ponderados; una descripción de estos métodos se puede encontrar en la Ref. [18].

3. DESCRIPCIÓN ESTOCÁSTICA

Como usualmente se supone que el sistema disperso está perfectamente agitado y sus inhomogeneidades espaciales pueden entonces ignorarse, la ecuación de Smoluchowski es, en realidad, una ecuación formulada bajo la aproximación de campo promedio en la que se supone que la probabilidad de que dos cúmulos coagulen o se fragmenten es independiente de la posición espacial que ocupan y de la distancia que los separa. En consecuencia $C_k(t)$ tampoco depende de las coordenadas espaciales. Esta descripción también ignora por completo las fluctuaciones en el número de cúmulos, es decir, la desviación respecto a su valor promedio. Sin embargo, estrictamente las fluctuaciones en el número de partículas sólo pueden ignorarse si el volumen V o la masa M del sistema son infinitamente grandes. No obstante, 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, como se ha mencionado anteriormente, las fluctuaciones pueden ser no sólo importantes, sino dominantes en la evolución del sistema. Es en ellas en donde se encuentra oculta mucha información relevante como es la producción, dispersión y disipación de correlaciones o efectos de memoria y sus consecuencias sobre diversas propiedades de transporte. Por otra parte, puesto que representan desviaciones del sistema respecto a su comportamiento promedio, es importante tomarlas en cuenta, ya que son una medida de la validez de la misma teoría de campo promedio.

Dependiendo de la forma explícita de K_{ij} y F_{ij} en los procesos de agregación, en algunos casos la teoría macroscópica predice una transición fuera de equilibrio: para un valor bien definido de la concentración se forma un cúmulo de tamaño infinito; a este

fenómeno se le llama gelación [20]. Para cierta clase de coeficientes de coagulación y para condiciones iniciales particulares de las Ecs. (2.3), esta transición puede caracterizarse por ciertos exponentes críticos, los cuales han sido calculados, así como también otras propiedades tales como la dimensión fractal de los cúmulos [20]. Estas características y analogías con las transiciones de fase de equilibrio ya sugieren la posibilidad de desarrollar una descripción estocástica más completa de los procesos de agregación. Como veremos a continuación, esta descripción puede formularse convenientemente en términos de la ecuación maestra.

3.1. Formulación del modelo estocástico

Considérese 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, es decir, intermedio entre el nivel microscópico y macroscópico, identificaremos un estado del sistema con cada realización de esta distribución de tamaños, la cual se denotará por el vector $\mathbf{m} = \{m_k\}$:

$$\mathbf{m} = (m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_j, \dots, m_{i+j}, \dots). \quad (3.1)$$

Claramente, \mathbf{m} es entonces una variable estocástica caracterizada por 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 .

Si se supone que los procesos físicos de coagulación y fragmentación son procesos estocásticos markovianos, entonces la evolución temporal de $P(\mathbf{m}, t)$ estará descrita por la ecuación maestra de Pauli [13,21]. Esta ecuación es 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 $P(\mathbf{m}, t)$ de la siguiente forma:

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = \sum_{\mathbf{m}'} [W_{\mathbf{m}'\mathbf{m}} P(\mathbf{m}', t) - W_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} P(\mathbf{m}, t)]. \quad (3.2)$$

Aquí las cantidades $W_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$ y $W_{\mathbf{m}'\mathbf{m}}$ son las transiciones de probabilidad por unidad de tiempo entre diferentes estados del sistema. El primer término del miembro derecho expresa la ganancia debida a las transiciones de otros estados \mathbf{m}' hacia el estado de interés \mathbf{m} , y el segundo término representa la pérdida debido a las transiciones hacia otros estados. Las transiciones de probabilidad por unidad de tiempo son positivas y su forma explícita depende del mecanismo físico particular subyacente al proceso de cambio. En principio estas 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 [13]. En este trabajo tales cantidades se modelarán fenomenológicamente, de manera que los resultados quedarán expresados en términos de estos parámetros que aparecen en los coeficientes de

agregación, coagulación y fragmentación, y no se dará una interpretación molecular de los mismos.

Es importante hacer notar que en la ecuación maestra existen 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, y la otra escala de tiempos largos, asociada con la evolución de $P(\mathbf{m}, t)$. Para un proceso markoviano estas dos escalas están bien separadas entre sí y es posible realizar aproximaciones sistemáticas bien definidas como se mencionará más adelante.

Por simplicidad, se construirá primero la contribución a la ecuación maestra debida al proceso de coagulación (T_c) y posteriormente se calculará la contribución debida a la fragmentación (T_f). Agrupando ambos resultados se obtendrá la ecuación maestra para la distribución de probabilidad $P(\mathbf{m}, t)$, es decir,

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = T_c + T_f. \tag{3.3}$$

A continuación se calcularán explícitamente T_c y T_f .

Es necesario mencionar que una propiedad importante que debe satisfacer esta descripción es la conservación de la masa para un sistema cerrado, esto es, la conservación del número de k -meros en el sistema, lo cual se expresa como

$$\sum_{k=1}^N km_k = N. \tag{3.4}$$

3.1.1. Coagulación

Supóngase 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 solo paso [22]. 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 uno de estos eventos elementales. Si el proceso de coagulación es de un solo paso, sólo son posibles transiciones entre estados \mathbf{m}_c definidos como

$$\mathbf{m}_c = (m_1, m_2, \dots, m_i + 1, \dots, m_j + 1, \dots, m_{i+j} - 1, \dots), \tag{3.5}$$

puesto que el estado reaccionante tiene un cúmulo adicional de tamaños m_i y m_j y carece de uno de tamaño m_{i+j} . Al coagular se perderá una partícula de cada tamaño m_i, m_j y se

ganará una de tamaño m_{i+j} , llevando al sistema al estado \mathbf{m} . La probabilidad asociada con el estado \mathbf{m}_c se denotará como $P(\mathbf{m}_c, t)$.

Ahora bien, la probabilidad de que dos partículas coagulen en el intervalo $(t, t + \Delta t)$ es inversamente proporcional al volumen V , ya que se ha supuesto que los cúmulos se encuentran distribuidos uniformemente en todo el volumen del sistema. Por otra parte, la probabilidad de que dos cúmulos 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 $V^{-1}(m_i + 2)(m_i + 1)K_{ii} \Delta t$.

Por otro lado, la probabilidad de que coagulen dos cúmulos 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 $V^{-1}(m_i + 1)(m_j + 1)K_{ij} \Delta t$.

Sumando ambas probabilidades, el sistema pasará del estado \mathbf{m}_c al estado deseado \mathbf{m} durante Δt con la probabilidad

$$\frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} P(\mathbf{m}_c, t) [(m_i + 1 + \delta_{ij})(m_j + 1)] \Delta t. \tag{3.6a}$$

Finalmente, la probabilidad de que no ocurra coagulación durante Δt está dada por

$$\sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} P(\mathbf{m}, t) \left[1 - \frac{1}{2V}(m_j - \delta_{ij})m_i \right] \Delta t, \tag{3.6b}$$

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

Como las probabilidades de los eventos elementales anteriores, Ecs. (3.6a)-(3.6b), 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, finalmente,

$$\begin{aligned} P(\mathbf{m}, t + \Delta t) &= \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} P(\mathbf{m}_c, t) [(m_i + 1 + \delta_{ij})(m_j + 1)] \Delta t \\ &+ \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} P(\mathbf{m}, t) \left[1 - \frac{1}{2V}(m_j - \delta_{ij})m_i \right] \Delta t. \end{aligned} \tag{3.6c}$$

De esta ecuación se sigue que

$$\begin{aligned} \frac{P(\mathbf{m}, t + \Delta t) - P(\mathbf{m}, t)}{\Delta t} &= \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} [P(\mathbf{m}_c, t)(m_i + 1 + \delta_{ij})(m_j + 1) \\ &- P(\mathbf{m}, t)(m_j - \delta_{ij})m_i] \end{aligned} \tag{3.6d}$$

y cuando se toma el límite $\Delta t \rightarrow 0$, se obtiene la ecuación diferencial

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{m}, t) = \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} [P(\mathbf{m}_c, t)(m_i + 1 + \delta_{ij})(m_j + 1) - P(\mathbf{m}, t)(m_j - \delta_{ij})m_i]. \tag{3.7}$$

Es conveniente escribir esta ecuación de una manera más compacta definiendo el operador Δ_{ij} por su efecto sobre una función arbitraria $f(\mathbf{m})$, como

$$\Delta_{ij} f(\mathbf{m}) \equiv f[\{m_k + (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k})\}] - f(\mathbf{m}). \tag{3.8}$$

Entonces, la Ec. (3.7) se reescribe como

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = T_c \equiv \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij} [P(\mathbf{m}, t)(m_j - \delta_{ij})m_i]. \tag{3.9}$$

Dada una distribución 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.

Con el objeto de ilustrar la construcción explícita de un estado \mathbf{m} del sistema y visualizar la utilidad de introducir el operador Δ_{ij} , se analizará detalladamente el caso en que sólo se tienen tres unidades (monómeros). De esta forma, los monómeros coalescerán hasta formar, a lo más, un 3-mero, de acuerdo con el principio de conservación de la masa, Ec. (3.4). Entonces los estados posibles del sistema son:

\mathbf{m}/m_k	m_1	m_2	m_3
\mathbf{m}_1	3	0	0
\mathbf{m}_2	1	1	0
\mathbf{m}_3	0	0	1

Ahora se construirá la ecuación maestra considerando solamente el proceso de coagulación. Tomando en cuenta los eventos elementales mencionados al principio de esta sección, la probabilidad de coagulación entre cúmulos del mismo tamaño se deberá al hecho de que dos monómeros coagulen dando lugar a un bímero y quedando un monómero, esto es, $V^{-1}(m_1 + 1)(m_1 + 1)K_{11}\Delta t P(m_c, t)$. Por otra parte, la probabilidad de que coagulen dos cúmulos de diferente tamaño está asociada a la coagulación de un bímero y un monómero generando un trímero: $V^{-1}(m_1 + 1)(m_2 + 1)K_{12}\Delta t P(m_c, t)$. Por último, la probabilidad de que no ocurra coagulación, independientemente del tamaño del k -mero, es $\sum_{i,j=1}^2 K_{ij} P(\mathbf{m}, t) [1 - \frac{1}{2} V^{-1}(m_j - \delta_{ij})m_i] \Delta t$. Siguiendo los pasos indicados en esta sección se llega a que la ecuación maestra será entonces,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{m}, t) = \frac{1}{2V} P(\mathbf{m}_c, t) [(m_1 + 2)(m_1 + 1)K_{11} + (m_1 + 2)(m_1 + 1)K_{12}] - \sum_{i,j=1}^2 K_{ij} P(\mathbf{m}, t) \left[1 - \frac{1}{2V} (m_j - \delta_{ij})m_i \right]. \tag{3.10a}$$

Como ya se mencionó, esta ecuación puede reescribirse en forma más compacta, dada por la Ec. (3.9), utilizando el operador Δ_{ij} ,

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^2 K_{ij} \Delta_{ij} [P(\mathbf{m}, t)(m_j - \delta_{ij})m_i]. \quad (3.10b)$$

Ahora se demostrará la igualdad entre las Ecs. (3.10a) y (3.10b). Desarrollando la suma en la ecuación anterior se obtiene

$$\begin{aligned} \partial_t P(\mathbf{m}, t) = & \frac{1}{2V} \{ K_{11} \Delta_{11} [P(\mathbf{m}, t)(m_1 - 1)m_1] + K_{12} \Delta_{12} [P(\mathbf{m}, t)m_1 m_2] \\ & + K_{21} \Delta_{21} [P(\mathbf{m}, t)m_1 m_2] + K_{22} \Delta_{22} [P(\mathbf{m}, t)(m_2 - 1)m_2] \}. \end{aligned} \quad (3.10c)$$

y aplicando la definición de Δ_{ij} resulta

$$\begin{aligned} \Delta_{11} [P(\mathbf{m}, t)(m_1 - 1)m_1] &= P(\{m_1 + \delta_{11} + \delta_{11} - \delta_{21}\}, t)(m_1 + \delta_{11} + \delta_{11} - \delta_{21} - 1) \\ &\quad \times (m_1 + \delta_{11} + \delta_{11} - \delta_{21}) - P(\mathbf{m}, t)(m_1 - 1)m_1 \\ &= P(\{m_1 + 2\}, t)(m_1 + 1)(m_1 + 2) - P(\mathbf{m}, t)(m_1 - 1)m_1 \\ &= P(\mathbf{m}_c, t)(m_1 + 2)(m_1 + 1) - P(\mathbf{m}, t)(m_1 - 1)m_1. \end{aligned} \quad (3.10d)$$

De la misma manera se obtiene que

$$\Delta_{22} [P(\mathbf{m}, t)(m_2 - 1)m_2] = P(\mathbf{m}_c, t)[(m_2 + 2)(m_2 + 1) - P(\mathbf{m}, t)(m_1 - 1)m_1], \quad (3.10e)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{12} [P(\mathbf{m}, t)m_1 m_2] &= \Delta_{21} [P(\mathbf{m}, t)m_1 m_2] \\ &= P(\mathbf{m}_c, t)(m_1 + 1)(m_2 + 1) - P(\mathbf{m}, t)m_1 m_2. \end{aligned} \quad (3.10f)$$

Nótese que sustituyendo las Ecs. (3.10d)-(3.10f) en la Ec. (3.10c) y agrupando términos, efectivamente se obtiene la Ec. (3.10b), lo cual muestra la conveniencia de usar el operador Δ_{ij} .

3.1.2. Fragmentación

Los eventos elementales asociados con la fragmentación [23] 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 cambiar:

i) la fragmentación de un $(i+j)$ -mero dando lugar a un i -mero y un j -mero,

ii) no ocurre fragmentación.

Considérense 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

$$\mathbf{m}_f = \{N - 1, m_1, m_2, \dots, m_i - 1, \dots, m_j - 1, \dots, m_{i+j} + 1, \dots, m_N\}. \quad (3.11)$$

Sea $P(\mathbf{m}_f, t)$ la probabilidad condicional asociada con esta distribución. 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

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij}(m_{i+j} + 1)P(\mathbf{m}_f, t) \Delta t. \quad (3.12a)$$

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

$$1 - \sum_{i,j=1}^{\infty} NF_{ij}\Delta t, \quad (3.12b)$$

en donde se tomó en cuenta el hecho de que se tienen N monómeros en el sistema.

Agrupando estas dos probabilidades de fragmentación mutuamente excluyentes, se obtiene 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 $\Delta t \rightarrow 0$ se encuentra que la contribución a la ecuación maestra debida a la fragmentación está dada por

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = T_f = \frac{1}{2} \sum_{i+j=1}^{\infty} F_{ij} [P(\mathbf{m}_f, t)(m_{i+j} + 1) - P(\mathbf{m}, t)m_{i+j}]. \quad (3.13)$$

Nuevamente, introduciendo el operador

$$\Delta_{ij}^* f(\mathbf{m}) \equiv f[\{m_k - (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k})\}] - f(\mathbf{m}), \quad (3.14)$$

la Ec. (3.13) se reescribe en forma más compacta como

$$\partial_t P(\mathbf{m}, t) = T_f \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij}^* [m_{i+j} P(\mathbf{m}, t)]. \quad (3.15)$$

De la misma manera que se ilustró la utilidad del operador Δ_{ij} , puede exhibirse explícitamente la conveniencia de introducir el operador Δ_{ij}^* en la ecuación maestra asociada con la fragmentación.

Sumando las Ecs. (3.9) y (3.15) se obtiene entonces la ecuación maestra general para un proceso de agregación reversible:

$$\begin{aligned} \partial_t P(\mathbf{m}, t) = & \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij} [P(\mathbf{m}, t)(m_j - \delta_{ij})m_i] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij}^* [m_{i+j} P(\mathbf{m}, t)]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

El problema esencial consiste entonces en resolver esta ecuación para una distribución inicial dada, $P(\mathbf{m}, t = 0)$, la cual puede ser monodispersa o polidispersa, dependiendo del sistema bajo estudio.

4. ECUACIONES PARA LAS FLUCTUACIONES

Una de las grandes ventajas de describir estocásticamente a un sistema disperso en términos de una ecuación maestra, radica en que, en el límite apropiado, la misma ecuación genera tanto ecuaciones de movimiento macroscópicas y deterministas para el valor promedio, así como ecuaciones para las fluctuaciones alrededor de este comportamiento determinista. Ambas partes de la dinámica se generan a partir de la misma ecuación maestra y tienen el mismo origen físico, a saber, las transiciones o saltos entre las realizaciones del proceso estocástico. Esto no ocurre en otras descripciones. Por ejemplo, en algunos casos cuando la dinámica del sistema se describe mediante una ecuación diferencial estocástica como la ecuación de Langevin [13], el movimiento determinista y las fluctuaciones (ruido) tienen orígenes completamente independientes. En consecuencia, es difícil justificar el origen físico y las características de las fluctuaciones. Por esta razón es necesario recurrir a teoremas de fluctuación-disipación que proporcionen información parcial sobre las propiedades de las fluctuaciones. En este sentido una descripción basada en la ecuación maestra es mucho más completa.

Para sistemas que consisten de muchas partículas o elementos, con frecuencia es posible aproximar asintóticamente, es decir, tomando en cuenta que el tamaño del sistema va cambiando (escalando), la solución de la ecuación maestra por una parte determinista y una parte fluctuante. Esta última puede describirse por una ecuación diferencial estocástica o una ecuación de Fokker-Planck equivalente. Los coeficientes de arrastre y de difusión de esta ecuación están determinados por las probabilidades de transición por unidad de tiempo, W_{mm} , que aparecen en la ecuación maestra misma. Este límite asintótico implica desarrollar la ecuación maestra o su solución, en potencias del inverso de un parámetro, Ω , que describa el tamaño del sistema y que controle o escale la magnitud de las fluctuaciones. En la actualidad sólo existe en la literatura un método sistemático para desarrollar la ecuación maestra en potencias inversas del parámetro Ω , a saber, el llamado desarrollo en Ω de van Kampen [13]. En nuestro caso, este parámetro es el volumen V del sistema. Este desarrollo proporciona la ecuación macroscópica y determinista en el límite asintótico, es decir, a orden dominante $\Omega^{-1/2}$. Al siguiente orden, Ω^0 , se obtiene

una ecuación de Fokker-Planck lineal que gobierna las fluctuaciones alrededor de la parte macroscópica. La hipótesis básica en la que se apoya este método es que de acuerdo con la mecánica estadística, para sistemas compuestos por muchas partículas y que se encuentran en equilibrio termodinámico o cerca de él, las fluctuaciones son pequeñas comparadas con los valores promedio. De acuerdo con lo anterior, el tamaño del sistema es un parámetro que escala o mide la importancia relativa de las fluctuaciones. El análisis detallado del desarrollo en Ω es complicado e innecesario para mostrar que la ecuación de Smoluchowski, Ec. (2.3), se obtiene como un caso particular del formalismo estocástico. A continuación se usará un método más sencillo que el desarrollo sistemático usual y se indicará cómo pueden deducirse las ecuaciones para las fluctuaciones a partir de la ecuación maestra.

4.1.1. Ecuaciones para el primer momento

A partir de la ecuación maestra, Ec. (3.16), pueden obtenerse ecuaciones para los primeros momentos de $P(\mathbf{m}, t)$ definidos por

$$\langle m_k^\nu(t) \rangle \equiv \sum_k m_k^\nu(t) P(\mathbf{m}, t). \tag{4.1}$$

En efecto, multiplicando esta ecuación por $m_k(t)$ y sumando sobre todos los valores posibles de los estados, se obtiene

$$\begin{aligned} \partial_t \langle m_k(t) \rangle &\equiv \partial_t \sum_k m_k(t) P(\mathbf{m}, t) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij} \langle m_j \rangle \langle m_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij}^* \langle m_{i+j} \rangle. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Definiendo la función de distribución de tamaños o valor medio de tamaño de cúmulo como

$$C_k(t) \equiv \frac{\langle m_k(t) \rangle}{V}, \tag{4.3}$$

la Ec. (4.2) se reescribe como

$$\partial_t C_k(t) = \sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \Delta_{ij} C_j C_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=-1}^{\infty} F_{ij} \Delta_{ij}^* C_{i+j}. \tag{4.4}$$

Si ahora se sustituyen los operadores Δ_{ij} y Δ_{ij}^* , dados por las Ecs. (3.8) y (3.14), respectivamente, se obtiene

$$d_t C_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} (K_{j,k-j} C_j C_{k-j}) - \sum_{j=1}^{\infty} (K_{kj} C_k C_j) + \sum_{j=1}^{\infty} (F_{kj} C_{k+j}) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} (F_{j,k-j} C_k), \tag{4.5}$$

la cual resulta ser precisamente la ecuación de Smoluchowski, Ec. (2.3). Este resultado muestra que la ecuación de Smoluchowski sólo es la ecuación para el primer momento de $P(\mathbf{m}, t)$. En otras palabras, toda la información contenida en la ecuación de Smoluchowski se encuentra en la ecuación de evolución temporal para el primer momento de $P(\mathbf{m}, t)$. Pero los momentos de $P(\mathbf{m}, t)$ de orden superior dados por (4.1) para $\nu > 1$, contienen información sobre las fluctuaciones en el número de cúmulos respecto al valor medio. Esta información es particularmente importante para estados fuera de equilibrio, en donde, por lo general, las fluctuaciones no son pequeñas. Conocer la dinámica de las fluctuaciones es esencial para calcular, por ejemplo, funciones de correlación y propiedades de transporte del sistema. Esta información no está contenida en la ecuación de Smoluchowski y en este sentido la descripción estocástica de sistemas dispersos contiene a la descripción estadística usual como un caso particular. Los momentos de orden superior de $P(\mathbf{m}, t)$ describen a las fluctuaciones en el número de cúmulos y para estudiarlos es necesario deducir una ecuación que describa cómo evolucionan en el tiempo. Como se mencionó más arriba, tal ecuación puede ser la ecuación de Fokker-Planck, la cual se deduce de la ecuación maestra en cierto nivel de aproximación que comentaremos más adelante.

Sin embargo, antes de hacer esto, es importante enfatizar que para estados del sistema cercanos al equilibrio y para los cuales las fluctuaciones son pequeñas, la descripción del sistema en términos de $C_k(t)$ es una excelente aproximación. Más aún, puesto que $C_k(t)$ es una distribución de tamaños, también tiene sentido definir sus momentos. Es bien conocido que los primeros momentos de $C_k(t)$ son cantidades que contienen información física del sistema y, lo que es más importante, varios de ellos pueden medirse experimentalmente (véase Friedlander en la Ref. [2]). Empezaremos por definir el momento de orden ν de $C_k(t)$ como

$$M^{(\nu)}(t) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} k^{\nu} C_k(t). \quad (4.6)$$

La concentración total de cúmulos en la dispersión en un punto y a un tiempo dados está dada por el momento cero,

$$M^{(0)}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k(t) = N_0. \quad (4.7)$$

Cuando se divide el primer momento,

$$M^{(1)}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} k C_k(t), \quad (4.8)$$

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

$$\bar{d} = \frac{M^{(1)}(t)}{M^{(0)}(t)}. \quad (4.9)$$

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

$$\pi M^{(2)}(t) = \pi \sum_{k=1}^{\infty} k^2 C_k(t) = A, \quad (4.10a)$$

en donde A es el área superficial total por unidad de volumen del fluido en donde se encuentra inmerso. El área superficial por partícula será entonces

$$\pi \frac{M^{(2)}(t)}{M^{(0)}(t)} = \frac{A}{N_0}. \quad (4.10b)$$

El tercer momento es proporcional al volumen total de las partículas

$$\pi \frac{M^{(3)}(t)}{6} = \pi \sum_{k=1}^{\infty} k^3 C_k(t)/6 = V, \quad (4.11a)$$

en donde V es la fracción de volumen de material disperso en el fluido, de donde resulta que el tercer momento es proporcional a la concentración de masa del material. El volumen promedio está definido por

$$\bar{v} = \frac{V}{N_0} = \frac{\pi M^{(3)}(t)}{6M^{(0)}(t)}. \quad (4.11b)$$

El cuarto momento es proporcional al área superficial total del material que se sedimenta en un fluido estacionario. Para partículas esféricas mayores que $1 \mu\text{m}$, la velocidad terminal está dada por $c_s = \rho d^2 g / 18\mu$, en donde ρ es la densidad de las partículas, g es la magnitud de la aceleración de la gravedad y μ es la viscosidad del fluido. De acuerdo con lo anterior, se encuentra que la tasa a la cual una superficie horizontal se cubre con material sedimentado está dada por $\pi \rho g M^{(4)}(t) / 72\mu$ [12].

El quinto momento es proporcional al flujo de masa de material sedimentado y el sexto momento es proporcional a la cantidad total de luz dispersada por las partículas, b_{disp} , cuando son mucho menores que la longitud de onda (λ) de la radiación incidente, que corresponde al límite de dispersión de Rayleigh [24]. 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:

$$\frac{b_{\text{disp}}}{I} = \frac{2\pi^5}{3\lambda^4} [(m^2 - 1)(m^2 + 2)]^2 M^{(6)}(t). \quad (4.12)$$

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 la luz incidente, es necesario considerar leyes de dispersión más complejas a través de la teoría de Mie [24].

Es importante señalar que las interpretaciones anteriores implícitamente suponen que la forma de los cúmulos es suficientemente regular como para que k pueda identificarse con

el radio del cúmulo. Sin embargo, diversos estudios recientes muestran que la morfología de los cúmulos usualmente es muy irregular y en muchos casos es fractal [25]. En estos casos las interpretaciones anteriores no son necesariamente válidas.

4.1.2. Ecuaciones para las fluctuaciones

Para obtener la forma explícita de la ecuación de Fokker-Planck que gobierna el comportamiento de las fluctuaciones es necesario seguir un método más sistemático que el de la subsección anterior [13]. Con el propósito de que este trabajo proporcione una imagen completa del método estocástico, a continuación sólo se mencionarán las hipótesis más importantes y los resultados relevantes que resulten de aplicar el método de desarrollo en Ω para describir las fluctuaciones. Detalles del proceso pueden encontrarse en las Refs. [13, capítulo 8] y [14]. La hipótesis más importante es que se supone que la variable $m_k(t)$ contiene una parte macroscópica $\phi_k(t)$ de orden V , es decir, proporcional al tamaño del sistema (variable extensiva), y una parte fluctuante $\xi_k(t)$ de orden $V^{1/2}$, esto es,

$$m_k(t) \equiv V\phi_k(t) + V^{1/2}\xi_k(t). \quad (4.13)$$

Obsérvese que esta suposición implica que la variable intensiva correspondiente a m_k tiene entonces una parte fluctuante de orden $V^{-1/2}$. Pero como es bien conocido de la mecánica estadística de equilibrio, ésta es la forma en que las fluctuaciones en equilibrio (normales) escalan con el tamaño del sistema. Por lo tanto, si el sistema no está muy alejado del equilibrio (4.13) es una hipótesis razonable. Segundo, la distribución de probabilidad $P(\mathbf{m}, t)$ se reemplaza entonces por una distribución de probabilidad $\Pi(\xi, t)$ para las fluctuaciones $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots)$, de modo que

$$P(\mathbf{m}, t) = V^{-1/2} \Pi(\xi, t), \quad (4.14)$$

en donde el factor $V^{-1/2}$ se introduce para normalizar a $\Pi(\xi, t)$ dado que $P(\mathbf{m}, t)$ está normalizada. Los operadores a diferencias Δ_{ij} y Δ_{ij}^* , definidos por la Ecs. (3.8) y (3.14), respectivamente, se reescriben entonces como operadores diferenciales en términos de las nuevas variables ξ_k . Finalmente, introduciendo las Ecs. (4.3) y (4.4) en la ecuación maestra, Ec. (3.16), se obtienen dos ecuaciones de evolución temporal. La primera a orden dominante V para la parte sistemática de la concentración, es decir, la ecuación macroscópica asociada con el sistema; la segunda a orden $V^{1/2}$, para las fluctuaciones que en nuestro caso resulta ser la ecuación de Fokker-Planck lineal multivariada para $\Pi(\xi, t)$, a saber,

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

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{k,j=1}^{\infty} \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} K_{ij} \phi_i (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) \frac{\partial}{\partial \xi_k} (\xi_j \Pi) \right. \\
 & \left. + \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^{\infty} \sum_{k,s=1}^{\infty} K_{ij} \phi_i \phi_j (\delta_{ik} + \delta_{jk} - \delta_{i+j,k}) (\delta_{is} + \delta_{js} - \delta_{i+j,s}) \frac{\partial}{\partial \xi_k} \frac{\partial}{\partial \xi_s} \right\} \Pi. \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

Esta ecuación gobierna las fluctuaciones en la concentración alrededor de su valor medio. Esto es, al hacer el desarrollo en potencias de V de la ecuación maestra recuperamos a orden dominante la ecuación macroscópica y, por lo tanto, de la descripción estocástica se deduce la descripción macroscópica usual. Además, la descripción estocástica tiene la ventaja de incorporar también las fluctuaciones alrededor de la parte macroscópica a través de la ecuación de Fokker-Planck anterior. Es posible continuar el desarrollo en Ω y obtener correcciones de orden superior al de la ecuación de Fokker-Planck. Esto trae como consecuencia la introducción de derivadas de orden superior en la ecuación de evolución temporal para $\Pi(\xi, t)$ que, en general, son más complicadas que (4.15).

5. DISCUSIÓN

El propósito fundamental de este trabajo consistió en desarrollar una descripción estocástica de fenómenos de agregación reversibles que permita analizar el efecto de las fluctuaciones en el número de cúmulos sobre algunas propiedades dinámicas de diversos procesos de agregación. La idea básica fue suponer que los procesos de coagulación y fragmentación son procesos estocásticos markovianos, cuya dinámica puede ser descrita en términos de la ecuación maestra de Pauli. Se mostró que la descripción determinista usual basada en la ecuación de Smoluchowski, Ec. (2.3), es efectivamente un caso particular de nuestra descripción estocástica. Esto, a su vez, justifica a posteriori la validez de la hipótesis markoviana, pues la ecuación de Smoluchowski ha sido ampliamente comprobada desde el punto de vista experimental. De esta manera se exhibe que la distribución de tamaños $C_k(t)$ de la ecuación de Smoluchowski, es sólo el primer momento de la distribución de probabilidad conjunta $P(\mathbf{m}, t)$ que obedece la ecuación maestra. Por lo tanto, esta descripción estocástica permite extraer, en principio, toda la información adicional contenida en momentos de orden superior de $P(\mathbf{m}, t)$.

Es importante señalar que aunque la descripción estocástica discutida en este trabajo ignora por completo la dependencia espacial de $P(\mathbf{m}, t)$, consistentemente con la homogeneidad espacial supuesta en la ecuación de Smoluchowski, también es posible tomar en cuenta efectos espaciales en la descripción estocástica introduciendo una dependencia de los momentos de $P(\mathbf{m}, t)$ con las coordenadas espaciales. Para esto es necesario pasar de la descripción discreta discutida aquí al límite continuo, puesto que para un sistema espacialmente inhomogéneo las fluctuaciones en la concentración son un fenómeno local y su descripción requiere conocer a la densidad de masa en los diferentes puntos del sistema. Esto se puede lograr introduciendo la densidad numérica de partículas como una variable aleatoria continua, lo cual es equivalente a describir al sistema en términos de un conjunto infinito de variables estocásticas. Aunque esta descripción continua se puede implementar

de diversas maneras [26], un método simple para tratar efectos espaciales en sistemas de reacción-difusión es el método de los momentos compuestos, desarrollado por van Kampen [13]. Una aplicación detallada de este método en un modelo de fragmentación puede encontrarse en la Ref. [23].

REFERENCIAS

1. J.S. Langer y L. Müller-Krumbhaar, *Acta Metall.* **26** (1978) 1681; M. Muthukumar, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 839; G. von Schulless, G.B. Benedek y R.W. DeBlois, *Macromolecules* **13** (1980) 939; F.W. Wiegel y A.S. Perelson, *J. Stat. Phys.* **29** (1982) 813.
2. P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1983) 604, 1495; H. Gould, H.E. Stanley y F. Family, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 686; S.K. Friedlander, *Smoke, Dust and Haze* J. Wiley, New York (1977); S.R. Forrest y T.A. Witten, *J. Phys. A* **12** (1979) L109; T.A. Witten y L.A. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1400.
3. F.A. Williams, *Combustion Theory*, Addison-Wesley, Reading (1964).
4. M.O. Garg y H.R.C. Pratt, *AIChEJ* **30** (1984) 432; J.A. Hamilton y H.R.C. Pratt, *AIChEJ* **30** (1984) 442; K. Chou y L.E. Burkhart, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **13** (1982) 103; R.W. Rousseau y T.R. Howell, *I. & EC Proc. Des. Dev.* **21** (1982) 606; M.L. Wang y C.F. Chen, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **14** (1983) 37; B. Srinivas y N.R. Amundson, *Chem. Eng. Comm.* **14** (1982) 99; B.H. Shah y D. Ramkrishna, *Chem. Eng. Sci.* **28** (1973) 389.
5. A. Soria, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 3403; E. Salinas-Rodríguez, R.F. Rodríguez, J.M. Zamora y A. Soria, *Avances en Ingeniería Química*, AMIDIQ, México, D.F. (1993), p. 85.
6. H.S. Weng y T.L. Chen, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **8** (1977) 137; E. Salinas-Rodríguez, R.F. Rodríguez y H.S. Wio, *Ann. Nucl. Energy* **17** (1990) 113.
7. F. Hausdorff, *Math. Ann.* **79** (1979) 157; R.J. Cohen y G.B. Benedek, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3696; H.J. Herrman, D. Stauffer y D.P. Landau, *J. Phys.* **A16** (1983) 1221.
8. P.G. de Gennes *Phys. Lett.* **38A** (1972) 339; P.W. Kasteleyn y C.M. Fortuin, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **26** (1969) 11.
9. S.K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin, Reading, Mass. (1982); K. Lindenberg, B.J. West y R. Kopelman, en *Noise and Chaos in Nonlinear Dynamical Systems*, F. Moss, L. Lugiato y W. Schleich (eds.) Cambridge University Press (1989).
10. H. Haken, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 67.
11. F. Family y D.P. Landau (eds.), *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Elsevier, Amsterdam (1984).
12. C. Vidal y A. Pascault (eds.), *Non-Equilibrium Dynamics of Chemical Systems*, Springer, Berlin (1985).
13. N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam (1983).
14. P.G.J. van Dongen y M.H. Ernst, *J. Stat. Phys.* **49** (1987) 927; E. Salinas-Rodríguez, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana (1992).
15. E.M. Hendriks, J.L. Spouge, M. Eibl y M. Schreckenberg, *Z. Phys. B* **58** (1985) 219; R.M. Ziff, M.H. Ernst y E.M. Hendriks, *J. Phys. A* **16** (1983) 2293.
16. M. von Smoluchowski, *Z. Phys.* **17** (1916) 585; *Z. Phys. Chem.* **92** (1917) 129.
17. D. Ramkrishna, *Rev. Chem. Eng.* **3** (1985) 49.
18. M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1653; D.L. Swift y S.K. Friedlander, *J. Colloid Interface Sci.* **19** (1964) 621; F. Hildebrand, *Methods of Applied Mathematics*, Prentice-Hall, USA (1965); G. Subramanian y D. Ramkrishna, *Math. Biosci.* **10** (1971) 1; J.M. Zamora, Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana (1990).
19. E. Stanley y N. Ostrowsky (eds.), *On Growth and Form*. Martinus Nijhoff Publishers.

- Lancaster (1986); P. Meakin, F. Leyvraz y H.E. Stanley, *Phys. Rev.* **A31** (1985) 1195; P. Meakin y T.A. Witten, *Phys. Rev.* **A28** (1983) 2985.
20. P. Meakin y R. Jullien, *J. Phys. France* **46** (1985) 1543; R. Jullien, M. Kolb y R. Botet, *J. Phys. France* **45** (1984) L211.
 21. C.W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
 22. M.H. Bayewitz, J. Yerushalmi, S. Katz y R. Shinnar, *J. Atmosph. Sci.* **31** (1974) 1604; E.M. Hendriks, *Z. Phys.* **B57** (1984) 307.
 23. E. Salinas-Rodríguez, R.F. Rodríguez y J.M. Zamora, *Rev. Mex. Fís.* **37** (1991) 551.
 24. H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, J. Wiley, New York (1957); B.J. Berne y R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, J. Wiley, New York (1976).
 25. F. Leyvraz, "Scaling Theory of Aggregation", en *Dynamics of Nonlinear and Disordered Systems*, Series in Nonlinear Science (Series B), G. Martínez-Mekler y T.H. Seligman, (editores), World Scientific, Singapore (1995) (en prensa, y referencias allí citadas).
 26. C.W. Gardiner, K.J. McNeil, D.F. Walls y J.S. Matheson, *J. Stat. Phys.* **14** (1976) 307; C. van den Broeck, W. Horsthemke y M. Malek-Mansour, *Physica* **89A** (1977) 339; M. Delle-Donne y P. Ortoleva, *J. Stat. Phys.* **18** (1978) 319.