



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.LP

**Estudio de patrones espaciales y temporales en sistemas
químicos**

Departamento de Química

Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La Plata

Año 2008

Lic. Paula Bergero

Director: Dr. Eduardo Mola

Lugar de trabajo: INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

**Este trabajo se presenta ante el Jurado para optar por el Título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad nacional
de La Plata**

Resumen

Este trabajo está enfocado en el estudio del comportamiento espacial y temporal de sistemas químicos superficiales. En particular, se han estudiado un sistema de reacción-difusión y una reacción química heterogénea.

Los sistemas de reacción-difusión son capaces de generar una amplia variedad de patrones espaciotemporales complejos y permiten modelar diversos sistemas físicos, químicos y biológicos. Estas estructuras espaciotemporales resultan de la interacción entre la dinámica local no lineal y el acoplamiento espacial. Hay varios escenarios de interés tanto químico como biológico, en los cuales los coeficientes de transporte en un sistema dependen de las concentraciones locales, y estas variaciones tienen efectos no triviales en los patrones generados. En particular, estudiamos el efecto de la difusión sobre el modelo de Bär, una variación del modelo más general de FitzHugh-Nagumo.

Mostramos que variaciones lineales del coeficiente de difusión con la concentración del activador inhiben o adelantan la transición a estados turbulentos. Una modulación cuadrática positiva modifica la naturaleza de los estados turbulentos, mientras que una variación negativa de segundo orden altera fuertemente el comportamiento espaciotemporal del sistema.

La reacción química heterogénea estudiada es un modelo general de un tipo de reacciones catalíticas que muestra un comportamiento espaciotemporal complejo, el cual se refleja en un comportamiento oscilatorio espacial y temporal en la superficie metálica. Estas reacciones son de interés en ciertos procesos a escala nanométrica, en tratamientos de eliminaciones de contaminantes y en diversos procesos industriales.

Se presenta una solución exacta en redes pequeñas que exhibe el comportamiento general observado en redes grandes mediante simulación Monte Carlo.

Agradecimientos

Agradezco a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo. Al INIFTA, y a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata por proporcionarme el lugar de trabajo.

Al CONICET por otorgarme los recursos necesarios para llevar a cabo esta Tesis mediante su sistema de becas.

A la Agencia nacional de promoción Científica y Tecnológica y al Consejo Federal de Ciencia y Tecnología por haber financiado mediante subsidios los Proyectos del Grupo de Investigación que incluyeron este trabajo.

Al Dr. Eduardo Mola, por haberme brindado participación en su Grupo de Investigación y por su dedicación como Director de Doctorado. A la Dra. Isabel Irurzun, por sus importante contribución en su papel de co directora de Beca ante el CONICET.

A Darío Scolari, por su valioso aporte en el estudio de la reacción BZ y por prestarme algunas imágenes de su Trabajo Final. A Daniela Andrés por las imágenes escaneadas. A Verónica Pastor por su colaboración en la simulación Monte Carlo.

Agradezco especialmente a las autoridades del INIFTA, y a todos los que allí trabajan. En el Instituto aprendí y me formé, y por eso lo considero mi casa.

A Santiago, Jesús, Martín y Barbarita, por la sonrisa y el mate de bienvenida, cada día. A Cristina Cordero, por los buenos consejos. A Alicia Ledesma, a los comensales del entrepiso, a los integrantes del Ballet Estable. A todos por el afecto.

A mis compañeros del Grupo de Investigación, especialmente a Alejandro Bea, Leandro Dammig Quiña, Luis Otegui y nuevamente a Verónica Pastor, por las charlas, la amistad y el trabajo conjunto. Su compañía fue muy importante en esta etapa.

A Cecilia y a todos mis compañeros del Museo de Física de la UNLP, por su ejemplo de alegría y compromiso, por su apoyo y por haber creado un espacio donde crecer. A Roberto Mercader, por sus consejos. A Verónica Chappa, Marisa Bab, Yasser Loscar, por su apoyo y amistad.

A Elena, Mario y Daniela Bergero, mi querida familia, y a Diego Petrucci, mi compañero. Muchas gracias por estar ahí y darme motivos para seguir adelante.

Indice

<u>Introducción</u>	1
<u>Primera parte</u>	
1-1 Patrones espaciotemporales.	3
Reacciones químicas autocatalíticas.	
1-2 Ecuaciones de Reacción- Difusión	7
Coeficientes de difusión dependientes de la concentración.	
1-3 Análisis de Estabilidad Lineal	14
Clasificación de sistemas	
Sistemas bistables.	
Sistemas excitables.	
Sistemas oscilatorios.	
1-4 Reducción de sistemas	17
Simplificación de sistemas dinámicos.	
1-5 La reacción BZ	18
La reacción de Belousov- Zhabotinski.	
El modelo de Oregonator.	
Dispositivo experimental.	
Trabajos futuros.	
1-6 La dinámica cardíaca .	36
Descripción del sistema.	
Modelado.	
1-7 Referencias	45
<u>Segunda parte: Patrones espaciotemporales en el modelo de Bär</u>	
2-1 Resumen	48
2-2 Introducción	49
2-3 La reacción $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}\{110\}$	51
Descripción del mecanismo en base a evidencias experimentales.	
Modelado del comportamiento cinético y espaciotemporal de la reacción.	

2-4 El Modelo de Bär.	60
Antecedentes con coeficiente de difusión constante.	
Análisis dinámico del modelo. Puntos fijos, transiciones.	
Estadística de defectos	
Análisis HS (Hierarchical Structure)	
2-5 Implementación computacional para la resolución numérica	73
Detalles computacionales.	
Condiciones de contorno.	
Planteo matemático del coeficiente de difusión.	
2-6 Dependencia lineal del coeficiente de difusión con la concentración.	77
Antecedentes en una dimensión.	
Dependencia lineal en dos dimensiones	
Resultados	
Inhibición de turbulencia.	
Comparación con otros casos de difusión constante.	
Estadística de defectos.	
2-7 Dependencia cuadrática del coeficiente de difusión con la concentración.	92
a) Coeficiente cuadrático positivo.	
Mecanismos y patrones.	
Caracterización de estados caóticos.	
Estadística de defectos.	
b) Coeficiente cuadrático negativo.	
Descripción de mecanismos y patrones. Dependencia de la condición inicial.	
Inhibición de turbulencia.	
2-8 Conclusiones	106
2-9 Referencias	108

Tercera parte: La reacción química heterogénea $2A + B_2 \rightarrow 2AB$

3-1 Resumen	111
3-2 La reacción $2A + B_2 \rightarrow 2AB$	112
Ejemplos y generalidades.	
Probabilidad de adherencia.	
3-3 Modelado	115
Conteo de microestados.	
Matriz de probabilidad de transición.	

Velocidad de reacción.	
Cubrimiento superficial promedio.	
3-4 Solución analítica para red de 2x2	122
Distribución inicial de microestados.	
3-5 Comparaciones con simulaciones Monte Carlo	124
Detalles computacionales.	
Resultados.	
Extensión a redes mayores.	
3-6 Conclusiones y trabajo futuro	129
3-7 Referencias	130

Apéndices

A. Difusión Fickiana	131
B. Clasificación de puntos fijos	134
C. Modelo de FitzHugh-Nagumo	137

Indice de tablas y figuras

Tabla 1-1-1. Reacciones químicas superficiales catalíticas que presentan comportamientos oscilantes.

Figura 1-2-1. Fotografía compuesta del ciclo de vida de *Dictyostelium discoideum*.

Figura 1-2-2. Patrones de tipo espirales en agregados de *Dictyostelium discoideum* en superficie de agar.

Figura 1-3-1. Nullclines y puntos fijos para una sistema de dos variables.

Figura 1-5-1. Desarrollo de turbulencia en la reacción BZ debido a inestabilidad Doppler.

Figura 1-5-2. División de una onda (*splitting*) en la reacción BZ fotosensible.

Figura 1-5-3. Aniquilación de una espiral en la reacción BZ fotosensible.

Tabla 1-5-4. Constantes de velocidad para el mecanismo FKN y el modelo de Oregonator.

Figura 1-5-5. Nullcline y perfil de concentración del modelo Oregonator.

Figura 1-5-6. Dispositivo experimental montado para la reacción BZ.

Figura 1-5-7. Fotografías de la reacción BZ, mostrando patrones tipo círculos concéntricos.

Figura 1-5-8. Fotografías de la reacción BZ, mostrando marcados efectos de borde.

Figura 1-5-9. Fotografía de la reacción BZ, mostrando patrones tipo espiral.

Figura 1-5-10. Fotografía de la reacción BZ, mostrando turbulencia.

Figura 1-5-11. Serie temporal experimental de la reacción BZ.

Figura 1-5-12. Efecto del promediado espacial.

Figura 1-5-13. Efecto del promediado temporal.

Figura 1-5-14. Función de autocorrelación para la serie temporal de intensidad correspondiente a un píxel en la filmación de la reacción BZ.

Figura 1-5-15. Reconstrucción tridimensional del atractor de la reacción BZ.

Figura 1-6-1. Modelo de cable para la propagación del potencial de acción en una dimensión espacial.

Figura 1-6-2. Red eléctrica como aproximación al modelo bidimensional de reacción-difusión para la propagación de ondas en tejido cardíaco.

Figura 1-6-3. Variedades de trayectorias de los centros de ondas de tipo espiral.

Tabla 1-6-4 Tipos de ondas espirales y sus manifestaciones clínicas.

Figura 2-3-1. Imágenes de patrones espaciotemporales generados durante la reacción de oxidación de CO sobre Pt{110}, obtenidas mediante microscopía PEEM.

Figura 2-3-2. Esquema ilustrativo del mecanismo básico de la reacción de oxidación de CO.

Figura 2-3-3. Estados correspondientes a la transición de fase estructural en la superficie de Pt{110}

Figura 2-3-4. Función $f(u)$ para los parámetros $u_0 = 0.35$ y $\delta v = 0.05$

Figura 2-3-5. Patrones de Turing generados por el modelo propuesto por Verdasca.

Tabla 2-3-6. Parámetros y variables del modelo KEE.

Figura 2-4-1. Nullclines para del Modelo de Bär, para $a = 0.84$ y $b = 0.07$.

Figural 2-4-2. Desarrollo de turbulencia

Figura 2-4-3. Diagrama de fase para el modelo de Bär.

Figura 2-4-4. Algunos patrones obtenidos con difusión constante $D = 1$, $a = 0.84$, $b = 0.07$.

Figura 2-4-5. Isolíneas de concentración para u y v , correspondiente a un estado turbulento.

Figura 2-4-6. Dependencia de la varianza y el valor medio del número de defectos con el parámetro de control en el modelo de Bär

Figura 2-4-7. Trayectorias de los defectos topológicos.

Figura 2-4-8. Análisis de similaridad HS para el modelo de Bär.

Figura 2-4-9. El parámetro de similaridad como función del parámetro de control en el Modelo de Bär.

Figura 2-5-1. Fracción f de condiciones aleatorias que conducen a una dinámica no periódica que perdura a un tiempo dado

Figura 2-5-1. Esquema de nueve puntos para el cálculo del Laplaciano.

Figura 2-6-1. Diagrama espaciotemporal del desarrollo de una onda en un medio unidimensional con difusión constante.

Figura 2-6-2. Diagrama espaciotemporal del desarrollo de una onda en un medio unidimensional con $k_u = -0.7$

Figura 2-6-3. Diagrama espaciotemporal del desarrollo de una onda en un medio unidimensional con $k_u = 1.5$

Figura 2-6-4. Perfiles espaciales de concentración.

Figura 2-6-5. Tiempo de inducción del backfiring en el modelo de Bär unidimensional con coeficiente de difusión variable.

Figura 2-6-6. Dependencia temporal de $D(u)$

Figura 2-6-7. Patrones representativos obtenidos considerando dependencia lineal del coeficiente de difusión

Figura 2-6-8. Imágenes y diagrama espaciotemporal del sistema para $\epsilon = 0.07$ y distintos valores del coeficiente lineal de difusión.

Figura 2-6-9. Evolución temporal mostrando el desarrollo de la inestabilidad de espiral.

Figura 2-6-10. Perfiles de concentración.

Figura 2-6-11. Patrones obtenidos con distintos coeficientes de difusión constante

Figura 2-6-12. Estados turbulentos.

Figura 2-6-13. Estadística de defectos en el modelo de Bär con $D(u)$ linealmente dependiente con u .

Figura 2-6-14. Estadística de defectos en el modelo de Bär con $D(u) \neq 1$

Figura 2-7-1. Forma de $u(t)$ y $D(u,t)$, con dependencia cuadrática positiva

Figura 2-7-2. Patrones representativos en el modelo de Bär con $D(u) = 1 - 4u + 4u^2$.

Figura 2-7-3. Estadística de defectos en el modelo de Bär, con $D(u) = 1 - 4u + 4u^2$.

Figura 2-7-4. Trayectorias de algunos defectos topológicos en el modelo de Bär.

Figura 2-7-5. Dependencia temporal de $u(t)$ y $D(u,t)$ para diferentes valores de k_{uu} .

Figura 2-7-6 Patrones generados para dependencias del tipo $D(u) = 1 - k_{uu}u + k_{uu}u^2$

Figura 2-7-7. Serie temporal del número medio de defectos μ .

Figura 2-7-8 Espectros de potencia para los casos de la Figura 2-7-7.

Figura 2-7-9. Número de defectos μ para el estado turbulento generado con $\epsilon = 0.10$, en función de distintos coeficientes cuadráticos positivos k_{uu} .

Figura 2-7-10 Estadística de defectos en función de distintos coeficientes cuadráticos positivos k_{uu} .

Figura 2-7-11. Dependencia temporal $u(t)$ y $D(u,t)$ con dependencia cuadrática negativa.

Figura 2-7-12. Estados del sistema para distintas condiciones iniciales.

Figura 2-7-13. Estados del sistema para distintas condiciones iniciales tipo espiral.

Figura 2-7-14. Evolución del sistema con dependencia cuadrática negativa a partir de una espiral homogénea.

Figura 2-7-15. Evolución del sistema con dependencia cuadrática negativa a partir de una espiral inhomogénea.

Figura 2-7-16. Procesos de evolución para distintas condiciones iniciales.

Figura 2-7-17. Inhibición de turbulencia mediante la aplicación de pulsos.

Figura 2-7-18. Formación de ondas circulares en la inhibición de turbulencia.

Figura 2-7-19. Esquema preliminar de comportamiento del sistema con dependencia cuadrática negativa ($k_{uu} = -4$) frente a distintas condiciones iniciales.

Figura 3-3-1. Microestados representativos para el sistema en una red de 2×2 .

Tabla 3-3-2. Degeneraciones de los microestados del sistema en una red de 2×2

Figura 3-3-3. Probabilidades de transición a partir del microestado 11.

Tabla 3-3-4. Elementos no nulos de la matriz de probabilidad de transición.

Figura 3-5-1. Resultado analítico de la dependencia de los cubrimientos de A, B y sitios libres, y la velocidad de reacción en función de la probabilidad de desorción.

Figura 3-5-2. Resultado Monte Carlo de la dependencia de los cubrimientos de A, B y sitios libres, y la velocidad de reacción en función de la probabilidad de desorción.

Figura 3-5-3. Gráfico de la velocidad de reacción media $\langle v \rangle$ versus Pd. Solución analítica.

Figura 3-5-4. Gráfico de la velocidad de reacción media $\langle v \rangle$ versus S. Solución analítica.

Figura 3-5-5. Gráfico tridimensional de $\langle v \rangle$ máxima versus S y Pd para una red de 2×2 .

Figura 3-5-6. Gráfico tridimensional de $\langle v \rangle$ máxima versus S y Pd para redes de 4×4 y 8×8

Apéndices

Figura B-I. Puntos críticos en un espacio de fase bidimensional.

Figura B-II. Ejemplo de bifurcación de Hopf.

Figura C- I. Esquema de un potencial de acción.

Figura C-II. Isolíneas nulas de u y v para el modelo FHN.

Figura C-III. Desestabilización de una espiral hacia un estado turbulento en el modelo FHN.

Figura C-IV. Diagrama de fase de la dinámica de espirales en el modelo FHN.

Introducción

Esta Tesis se encuentra enmarcada en el trabajo desarrollado en el Grupo de Sistemas Complejos del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas de la UNLP. La Primera Parte es una introducción sobre aspectos generales de los patrones espaciotemporales y su modelado, incluyendo como ejemplos dos sistemas de particular interés: la reacción de Belousov-Zhabotinsky y la dinámica cardíaca.

Con respecto al primer ejemplo, se está llevando adelante en el Grupo un esfuerzo experimental para el montado y puesta a punto de un dispositivo que permita complementar el estudio del sistema; exponiéndose los objetivos y resultados preliminares. Se cuenta para este trabajo con la dedicada participación de Darío Scolari.

El segundo ejemplo se enmarca en un ambicioso proyecto del Grupo de trabajo donde esta tesis fue desarrollada, que apunta al estudio multidisciplinar del comportamiento dinámico del corazón humano. Sobre este particular se encuentra actualmente en ejecución la Tesis doctoral de la Médica Daniela Andrés, con objeto de la creación y el estudio de una Base de Datos de registros electrocardiográficos de larga duración. Como síntesis del objetivo planteado a largo plazo en esta área, podemos citar a D. Christini y Leon Glass en su trabajo *Mapping and control of complex cardiac arrhythmias* (Chaos 8:1-19 2002)

“Hasta ahora, los expertos en dinámica no habían intervenido de forma apreciable en el diseño de tratamientos clínicamente relevantes. Sin embargo, los evidentes aspectos no lineales del corazón y su paralelismo con la bien conocida dinámica de los sistemas físicos, la investigación de vanguardia que está llevándose a cabo en muchos factores y el reto que supone la importancia de las enfermedades cardíacas para el ser humano, conducirán con certeza a apasionantes descubrimientos en los próximos años.”

En la Segunda Parte se presenta en particular al estudio de la formación y comportamiento de patrones espaciotemporales en el Modelo de Bär. Algunos de los resultados obtenidos se encuentran publicados en *Chemical Physics Letters* 445 (2007) 157-161, con título *Spatiotemporal patterns in the Bär model induced by concentration-dependent diffusivities*.

Finalmente, la Tercera Parte de este trabajo de Tesis se enmarca en otro de los temas de desarrollo en el Grupo de Investigación: el estudio de la química de superficies. El comportamiento de reacciones químicas heterogéneas en superficies metálicas es objeto de estudio tanto de modo analítico como computacional. En particular, se realizan estudios sobre superficies de dimensiones pequeñas, motivadas porque en la práctica, muchas de estas reacciones catalíticas ocurren en partículas cristalinas nanométricas que presentan características y comportamientos diferentes a los que se encuentran para superficies de tamaño macroscópico. Los primeros resultados obtenidos se encuentran publicados en *Chemical Physics Letters* 449 (2007) 115-119, con título *The heterogeneous catalytic reaction $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ exactly solved on a small lattice*.

Parte de las publicaciones del Grupo de Investigación en las áreas mencionada se cita en la presente Tesis y puede encontrarse en las referencias, acompañados de las siglas GSC al final de la cita correspondiente.

Primera Parte

1- 1 Patrones espaciotemporales

En el estudio de sistemas químicos y físicos en condiciones de no equilibrio termodinámico -cuya descripción podría plantearse como la interacción de un conjunto de elementos microscópicos-, se ha observado muy frecuentemente la aparición de fenómenos macroscópicos emergentes.

La formación de estructuras coherentes en fluidos, o la aparición de zonas bien diferenciadas en la concentración de alguna especie en una reacción química, son ejemplos de estos comportamientos emergentes que surgen espontáneamente en algunos sistemas. Estos estados se definen por la aparición de una inhomogeneidad en alguna de las variables relevantes en la descripción del sistema, que puede ser espacial y/o temporal. Cuando esto ocurre en un sistema, se dice que se han generado patrones espaciotemporales.

La complejidad emergente es una consecuencia de las situaciones distantes del equilibrio termodinámico [1]. Un ejemplo muy simple en el cual un sistema evoluciona de un desorden a una organización macroscópica evidente en condiciones de no equilibrio es la formación de remolinos en el experimento de Bénard. Se trata de un experimento sencillo de hidrodinámica. Si calentamos lentamente un líquido desde abajo, el fenómeno que aparece es la conductividad térmica hacia la capa superior a menor temperatura. Pero para gradientes mayores a cierto valor límite, se generarán "celdas" en las cuales el fluido girará en forma de remolinos. La correlación entre el movimiento de millones de moléculas microscópicas con sus vecinas será la responsable de la aparición de flujos macroscópicos organizados. En este ejemplo, y a pesar del papel destructivo asignado tradicionalmente a la disipación de energía en un sistema, la distancia con respecto al equilibrio puede resultar la creadora de nuevas estructuras.

La distancia al equilibrio termodinámico, y la consecuente generación de patrones espaciotemporales resultan fenómenos sumamente ubicuos en la Naturaleza [2]. Dos sistemas que soportan la generación de patrones espaciotemporales y que han sido ampliamente estudiados por la química y la biología, son las reacciones químicas oscilantes, y el corazón. Ambos ejemplos son casos de osciladores disipativos, que ocurren en sistemas que presentan irreversibilidad. A diferencia del caso conservativo de un péndulo sin roce, tanto el reloj químico como el corazón son sistemas que no conservan memoria. Si la reacción química oscilante es sometida a una perturbación, por ejemplo un pulso de temperatura o concentración, luego de un intervalo transiente, el sistema retomará las oscilaciones con la misma frecuencia y amplitud originales. En el caso del corazón, el sistema tiene una frecuencia de entre 70 y 80 latidos por minuto en el individuo promedio, lo que se conoce como *ritmo sinusal*. Sin embargo, esta regularidad puede ser destruida; el caso extremo de desregulación es la fibrilación, en la cual el corazón pierde completamente la capacidad de contraerse para generar un latido. La ausencia de memoria en el sistema es responsable de que las numerosas perturbaciones que sufre el corazón cada día no conduzcan a la desregulación del ritmo cardíaco. Nuevamente, si la perturbación es eliminada, y no hay daño físico permanente, el corazón retoma su ritmo normal.

Reacciones químicas autocatalíticas

Las reacciones químicas catalizadas sobre superficies son procesos que pueden mostrar un comportamiento complejo, ya que constituyen sistemas de muchas partículas interactuantes, lejos del equilibrio termodinámico y con cinéticas muy variadas. Presentan multiplicidad de estados estacionarios, estados turbulentos, inestabilidades, formación de patrones por el adsorbato, transiciones de fase cinéticas, excitabilidad y oscilaciones, entre otros comportamientos [3]. Estas características las convierten en objeto de estudio como casos específicos [4]. En la Tabla 1-1-1 se presenta una lista parcial de reacciones químicas superficiales catalíticas, que presentan comportamientos oscilantes.

Especies	Superficies
$\text{CO} + \text{O}_2$	Pt, Pd, CuO, Ir
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	Pt, Pd, Ni
$\text{NH}_3 + \text{O}_2$	Pt
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	Pt
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$	Pt
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{O}_2$	NaY (zeolite)
N_2O (descomposición)	CuO

Tabla 1-1-1 Reacciones químicas superficiales catalíticas que presentan comportamientos oscilantes [1].

Por otra parte, los procesos de catálisis heterogénea revisten interés para la industria química, en particular en los últimos años resulta de interés su rol en procesos a escalas nanométricas. Estas reacciones son de interés además en la eliminación de las sustancias contaminantes que se generan en los motores de explosión de los automóviles y en diversos procesos industriales.

En general, un proceso de catálisis heterogénea puede describirse en etapas elementales:

- a) Difusión de reactivos hasta la superficie del catalizador.
- b) Adsorción y desorción de los reactivos sobre la superficie, con posible disociación.
- c) Reacción en los sitios activos de la superficie. Puede ocurrir mediante el mecanismo de Eley – Rideal, en el cual pueden existir reacciones entre moléculas adsorbidas y moléculas en fase gaseosa, o bien por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood –más frecuente y de más interés-, en el cual las sustancias se adsorben y las reacciones tienen lugar sobre la superficie, o
- d) Difusión de alguna especie sobre la superficie.
- e) Desorción del producto.
- f) Difusión del producto en fase líquida o vapor.

El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood asume las siguientes hipótesis:

- La superficie es estable y homogénea.
- Hay un número fijo de sitios superficiales activos, y cada uno puede adsorber sólo una molécula.
- Todos los sitios son equivalentes.
- La energía de una molécula adsorbida es independiente de la presencia de otras moléculas. No hay interacción lateral adsorbato - adsorbato.

Los modelos más realistas deben incluir otros fenómenos como la reestructuración de la superficie (espontánea o inducida por el adsorbato), las interacciones laterales entre adsorbatos, la heterogeneidad de la superficie, el tamaño del catalizador, etc.

La adsorción sobre la superficie genera un cambio en el estado de las especies adsorbidas, incluso dando lugar a la disociación de las mismas, y a la reacción. La desorción final de los productos y la regeneración de la superficie hace posible que el proceso sea autosostenido, manteniéndose indefinidamente mientras tenga reactivos disponibles. Si la superficie se modifica o satura de modo tal que no puede seguir cumpliendo su rol de catalizador, se dice que está envenenada, y la reacción se detiene. Puede suceder también que el proceso sea estable sólo para determinados valores de los parámetros, mientras que para otros valores siga comportamientos muy diferentes.

Por otra parte, el tratamiento de estas reacciones se hace generalmente en términos de energía potencial. El proceso tendrá entonces lugar cuando el sistema supere la barrera de energía ΔE entre los estados inicial y final. La probabilidad de que esto ocurra es – según la ley de Boltzmann – proporcional a $\exp(-\Delta E/kT)$, donde k es la constante de Boltzmann, y T la temperatura.

La modelización de reacciones químicas catalíticas se lleva a cabo fundamentalmente con dos métodos: ecuaciones cinéticas planteadas a partir de considerar una aproximación de campo medio, y simulaciones Monte Carlo. Estos métodos permiten de alguna manera incorporar características como la reestructuración de la superficie del catalizador, distribución específica de sitios activos, movilidad de las moléculas, etc. Otros métodos, como el autómatas celular y la dinámica molecular, han sido menos empleados en estos estudios, por las dificultades técnicas que implica la introducción de características especiales de la cinética y de la superficie de modo de considerar una situación más realista.

La primera reacción química homogénea oscilatoria fue reportada por Bray en 1921, sin despertar mayor entusiasmo en la comunidad científica de la época, por su aparente violación de la segunda ley de la termodinámica. Alrededor de 1950 se conoció otro ejemplo, la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ). Esta reacción fue estudiada por Belousov como una modelización simple de un proceso metabólico celular –el ciclo de Krebs, que describe la oxidación de cadenas de carbono para producir dióxido de carbono, el cual vuelve a su composición original vía la formación de ácido cítrico– y se la considera hoy como el prototipo de las reacciones oscilantes. Básicamente se trata de

la oxidación de ácido malónico por iones bromato en un medio ácido y con cerio como catalizador. El resultado sorprendente fue la observación durante alrededor de una hora de variaciones periódicas en el color de la solución, que pasaba alternativamente de amarillo a incoloro, antes de llegar al estado final de equilibrio. Asimismo, en condiciones experimentales diferentes pueden observarse otros patrones como círculos concéntricos alternadas a modo de blanco de tiro, llamados “targets”, espirales y turbulencia. Es decir, se observó en las variables un comportamiento temporal emergente, en vez de la esperable evolución monótona al equilibrio. Nuevamente, como no existían herramientas para comprender este comportamiento reportado por Belousov, se supuso que sus observaciones se debían a errores en los experimentos, y su trabajo no fue publicado hasta la confirmación por Zhabotinsky en 1961.

Cualitativamente, la autocatálisis -es decir, la retroalimentación del sistema mediante el cual los productos de pasos posteriores en el mecanismo influyen la velocidad de algunas de las etapas anteriores, y por tanto, la velocidad de sus propias producciones- es responsable del comportamiento complejo de la reacción. Analíticamente, el mecanismo de la reacción fue estudiado por Noyes, Feld y Koros [5], quienes propusieron una descripción con 22 etapas elementales. Este mecanismo fue sintetizado en un modelo de sólo dos especies químicas llamado Oregonator, en homenaje a la Universidad de Oregon donde Noyes, Feld y Koros realizaron sus investigaciones.

El otro ejemplo mencionado se trata de un sistema biológico: la propagación de impulsos eléctricos a través de las membranas de las células del sistema nervioso. En este sistema, la comunicación entre las células es el resultado de la interacción entre la bicapa lipídica que recubre las células -membrana-, los canales que se encuentran en ella y comunican hacia el interior de la célula, y los iones de sodio y potasio presentes en los fluidos. El transporte de iones es pasivo y selectivo al paso de distintas especies iónicas, siendo modulado por la diferencia de potencial eléctrico en la membrana. Hodgkin y Huxley plantearon para este sistema un conjunto de 4 ecuaciones diferenciales ordinarias que describían sus experimentos para el caso espacialmente homogéneo, tomando como variables relevantes las corrientes de iones y los voltajes de membrana. Este modelo fue reducido, al igual que el Oregonator, a sólo dos variables intervinientes por FitzHugh y Nagumo en el modelo que lleva su nombre.

Más adelante, en el desarrollo de la tesis reseñaremos con más detalle la descripción experimental y teórica de estos fenómenos.

1 –2 Ecuaciones de Reacción- Difusión

Muchos sistemas físicos, químicos y biológicos pueden ser tratados como medios excitables extendidos, los cuales soportan la propagación estacionaria de ondas de excitación.

Un sistema excitable puede definirse como aquel en el cual existe un umbral de perturbación del estado de equilibrio, las cuales resultan en excursiones prolongadas a través del espacio de fase antes del retorno al estado de equilibrio, mientras que las perturbaciones pequeñas decaen exponencialmente. Así el sistema queda dividido entre dos comportamientos cualitativamente diferentes según las perturbaciones que sufre superen o no cierto umbral de excitación. El sistema permite que pulsos idénticos pasen a través de una dada región del medio; estos pulsos interactúan entre ellos mediante colisiones y aniquilaciones. Estas ondas, que se autopropagan en los sistemas excitables a expensas de la energía almacenada en el medio, conservan su forma y su velocidad constantes; sus propiedades son diferentes a las exhibidas por las ondas en los medios conservativos. Básicamente, las autoondas consisten en un pulso de activación, que lleva al sistema de su estado de reposo a un estado excitado, seguido de un pulso inhibitorio que restaura el medio a su estado de reposo anterior, previniendo además la reexcitación inmediata del mismo.

En dos dimensiones espaciales, las ondas de excitación pueden curvarse y formar ondas espirales rotantes automantenidas. La forma y la frecuencia de rotación de estas espirales están unívocamente determinadas por las propiedades del medio. Estas ondas espirales rígidas rotantes pueden ser afectadas por inestabilidades que conducen a un meandering del centro (*tip*) de la espiral. Este movimiento del *tip* puede conducir a la ruptura de las espirales, y la consiguiente generación de turbulencia.

Los patrones espaciotemporales generados en estos contextos son muy diversos y resultan de particular interés [6]. Centros concéntricos, espirales, turbulencia y sus respectivas transiciones pueden ser modeladas por lo que se conoce como sistemas de ecuaciones de Reacción-Difusión. Las ecuaciones de Reacción- Difusión (RDE, Reaction-Diffusion Equations) constituyen el modelo matemático estándar para describir aquellos sistemas cuyas moléculas experimentan tanto reacciones químicas como fenómenos difusivos. Mediante la resolución numérica de estos modelos simples de ecuaciones diferenciales parciales donde las variables representan las concentraciones de especies químicas que funcionan como activador e inhibidor, podemos reproducir una gran variedad de patrones espaciotemporales. La idea de que sistemas de ecuaciones diferenciales homogéneas puedan exhibir estructuras heterogéneas dependientes del tiempo y el espacio se remontan a los trabajos de Turing en la década de 1950.

A nivel molecular, la difusión es un fenómeno debido al movimiento aleatorio de las moléculas en un medio dado. Si dos regiones del espacio contienen números sustancialmente diferentes de moléculas de un cierto tipo, el movimiento de las moléculas resultará –en ausencia de otros efectos- en un flujo neto de moléculas de la

región de alta concentración a la de baja. Este es un efecto estadístico que no depende del mecanismo detallado por el cual se realiza el transporte de las moléculas de un lugar al otro. La cinética de la difusión sí resulta, en cambio, dependiente del mecanismo de transporte particular.

Cuando el número de moléculas en la escala de longitudes considerada es suficientemente grande, la concentración –es decir, el número de moléculas por unidad de volumen– deviene en una magnitud continua y generalmente diferenciable en el espacio y tiempo. En este límite los sistemas de reacción-difusión pueden ser descritos mediante ecuaciones diferenciales.

Estas ecuaciones se obtienen –de modo macroscópico– a partir del planteo de la conservación de la cantidad de materia para un conjunto de especies químicas sujetas a transporte difusivo. Técnicamente, resultan de la aplicación del Teorema de la Divergencia.

Si planteamos el teorema para la concentración de la especie i -ésima U_i , en el punto \bar{x} y en el tiempo t , considerando un área S que limita un volumen V , tenemos que

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V U_i(\bar{x}, t) dx = - \int_{\Sigma} \bar{J}_i \cdot d\bar{S} + \int_V F_i(\{U\}, \bar{\lambda}) dx \quad (1-2-1)$$

Donde J es el flujo de la especie i -ésima, y F_i el conjunto de reacciones químicas de las que participa dicha especie y $\bar{\lambda}$ es el conjunto de parámetros externos que gobiernan al sistema.

Si U_i es una función continua, aplicando el Teorema de la Divergencia, se llega a

$$\frac{\partial}{\partial t} U_i(\bar{x}, t) + \nabla \cdot \bar{J} = F_i(\{U\}, \bar{\lambda}) \quad (1-2-2)$$

En el caso en que el medio sea simple y sin estructura –es decir, un solvente ordinario– si las interacciones soluto-soluto pueden despreciarse en la descripción, el sistema seguirá las dos leyes de Fick para la difusión.

Así, el flujo difusivo de partículas obedece la primera ley de Fick: $J_i = -D_i \nabla U_i$, mientras que la concentración satisface la segunda: $\partial U_i = -D_i \nabla^2 U_i$ con el coeficiente de difusión de la especie i -ésima mantenido constante por simplicidad.

Bajo estas consideraciones, se llega al sistema de ecuaciones –en general ecuaciones diferenciales parciales no lineales acopladas– de reacción-difusión:

$$\frac{\partial}{\partial t} U_i(\bar{x}, t) = D_i \nabla^2 U_i + F_i(\{U\}, \bar{\lambda}) \quad (1-2-3)$$

Donde la difusión es descrita en forma general por una matriz D . Cuando las especies difunden independientemente unas de otras, esta matriz resulta diagonal. Esta descripción es una aproximación de campo medio, e implica una longitud de difusión

característica, $\langle l^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = [D\tau]^{\frac{1}{2}}$ donde τ es la escala de tiempo característica de la reacción. Para describir apropiadamente regiones en escalas espaciales menores que l , resulta necesaria una aproximación mesoscópica o nanoscópica. En el caso más general, D depende tanto de la posición en el espacio como de la concentración U_i . La expresión (1-2-3) puede ser escrita de modo más sencillo sin representar explícitamente las variables independientes

$$\dot{U}_i = D_i \nabla^2 U_i + F_i(\{U\}, \bar{\lambda}) \quad (1-2-4)$$

En los sistemas de la forma dada en (1-2-4), la dinámica espaciotemporal está determinada por la interacción de la dinámica local no lineal -dada por el término de reacción- y el acoplamiento difusivo en el cual intervienen vecinos cercanos.

El acoplamiento se expresa en las ecuaciones de reacción-difusión en la forma de un laplaciano ya que las diferencias de concentraciones en sitios vecinos son quienes, en caso de difusión lenta, regulan las velocidades de las reacciones; no se trata de una representación de un transporte real de partículas.

Esta interacción entre reacción y difusión es la responsable de la generación de una amplia variedad de patrones espaciales y temporales complejos.

Coefficientes de difusión dependientes de la concentración

Como comentamos al pasar de la ecuación (1-2-2) a la (1-2-3), la suposición establecida es que se trata de un soluto ideal en un solvente simple y sin estructura. Sin embargo, esta suposición muchas veces no es satisfecha en sistemas reales y por lo tanto la descripción no puede hacerse en términos de las leyes de Fick. Estas situaciones son sumamente frecuentes en el caso del transporte de moléculas en sistemas biológicos, donde por una parte, el medio no puede ser pensado como carente de estructura –ya que en general está formado por células- y por otra parte, como muchas veces los metabolitos son especies iónicas, las interacciones entre solutos no pueden despreciarse.

En esta situación, al plantear el desarrollo de un modelo matemático que describa al sistema de interés se generan varios interrogantes. ¿En qué casos puede hacerse la descripción en términos fickianos? ¿Qué formas analíticas se encuentran en la práctica para los coeficientes de difusión? ¿Cuáles son las consecuencias de incluir en el modelo coeficientes de difusión dependientes del estado del sistema?

En lo que sigue de esta sección se reseñará someramente la revisión de Roussel y colaboradores [7] sobre modelos de reacción difusión con coeficientes de difusión dependientes de la concentración, donde se intenta responder estas preguntas. En ese trabajo se analizan diferentes mecanismos fisicoquímicos en tejidos biológicos que conducen a coeficientes de difusión efectivos dependientes de la concentración y se estudia el efecto de estas dependencias en algunos modelos que son empleados frecuentemente (como el modelo de Gray Scott o el de FitzHug-Nagumo). A lo largo del artículo y con varios ejemplos, se hace especial énfasis en la idea de que la suposición de coeficientes de difusión constantes en el modelado de transporte a través de tejidos biológicos es sólo una aproximación no realista, que tiene consecuencias dinámicas importantes. En muchos de los casos, la inclusión de dependencias con la concentración en los coeficientes de difusión se traduce en un desplazamiento en el diagrama de fase del sistema y en una alteración de la forma de las soluciones, aunque en otros sistemas conduce a soluciones inesperadas. En el trabajo se propone para el modelado más realista de los sistemas la utilización de la descripción de la difusión en términos de la segunda ley de Fick, con el agregado de una dependencia del coeficiente de difusión con la concentración, en primera instancia del tipo lineal.

Puede mostrarse que los modelos donde se tratan explícitamente la naturaleza celular de los tejidos biológicos para fenómenos de transporte y comunicación, pueden formularse como sistemas de reacción difusión que involucren coeficientes de difusión no constantes [7]. Sin embargo, la equivalencia entre las dos representaciones no es absoluta y debe ser analizada cuidadosamente, ya que un modelo consistente en elementos discretos –células- pueden presentar soluciones que no son soluciones del límite continuo descrito por el sistema de reacción difusión. Aunque en principio se trata de un modelo de medio continuo, las computadoras digitales con que se resuelven las ecuaciones tratan a las variables como datos discretos almacenados en una red, en pasos de tiempo también discretos. Los coeficientes de difusión, que deberían depender

de propiedades locales del sistema, son evaluados entonces en los puntos de una red. La discretización crea así una correspondencia espuria entre células y puntos de la grilla. No obstante, si la variación de las concentraciones es suficientemente lenta, es posible reemplazar la dependencia de las concentraciones en cada punto de la grilla por un vector de concentración referido a los valores locales. De este modo, el modelo resultante depende suavemente de las variables locales.

Otra situación a tener en cuenta en el modelado de sistemas de transporte entre células es el caso de tejidos formados por células no idénticas. En este caso, en la discretización del operador de difusión debe usarse una red no uniforme, y las permeabilidades – conductividades- que dependen del cociente entre área de contacto entre dos células y el volumen de la célula deben dar cuenta de la diferencia.

El caso de la difusión facilitada, mediante un mecanismo simétrico, pasivo, específico y saturable, como ocurre en el caso de transporte pasivo de glucosa, iones portadores y canales iónicos, también puede ser reducida a un sistema de reacción difusión con coeficientes de difusión apropiados. Igualmente ocurre con la difusión de señales entre células donde no existe un transporte de material de una célula a otra sino que la comunicación se establece por medio de moléculas mediadoras (*juxtacrine signal diffusion*)

La modificación propuesta por Lacalli y Harrison (1978) al modelo estándar de tipo Turing, para el desarrollo de *Dictyostelium discoideum* es otro ejemplo [1, 6]. *Dictyostelium discoideum* es una ameba unicelular, que vive habitualmente en el suelo, se alimenta de bacterias y se multiplica por fisión binaria. Cuando las amebas carecen de nutrientes inician un mecanismo de acción que requiere la comunicación entre diferentes organismos. El desarrollo se inicia cuando un grupo de amebas comienza a producir un agente quimiotáctico que atrae a otros individuos del entorno. El agregado resultante, de aproximadamente 100.000 amebas, es una estructura multicelular que tiene al menos dos tipos celulares perfectamente diferenciados: las células espora, y las células del tallo, que son células muertas que sostienen las esporas (ver Figura 1-2-1) . Las esporas eventualmente generarán amebas, cerrando el ciclo.

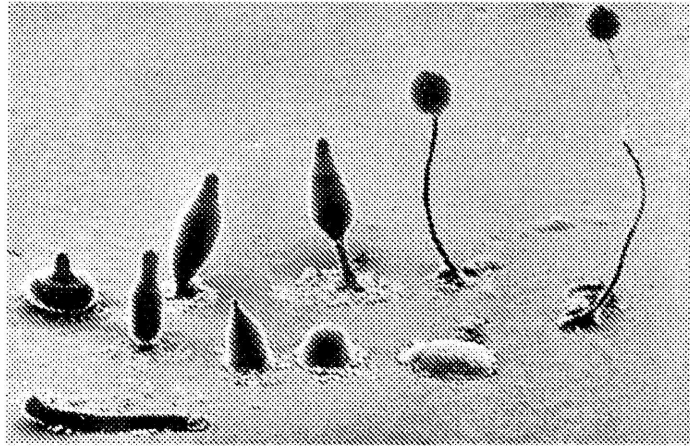


Figura 1-2-1. Fotografía compuesta del ciclo de vida de *Dictyostelium discoideum*. Copyright: Mark Grimson y Larry Blanton. Laboratorio de Microscopía electrónica, Departamento de Ciencias Biológicas, Texas Tech University.

En un agregado de *Dictyostelium* entre el 15 y el 25% de las componentes se diferencia como célula tallo, y el resto adopta la forma de espora. En el modelo estándar las dos poblaciones serían aproximadamente iguales. Lacalli y Harrison explicaron este comportamiento postulando que los coeficientes de difusión de los 2 morfógenos responsables de las diferencias dependen del estado de desarrollo de las células, el cual está a su vez determinado por la concentración de uno de los morfógenos.

Resulta interesante comentar que en los agregados de *Dictyostelium* la síntesis y emisión del agente quimiotáctico son periódicas, como ocurre en el reloj químico de la reacción BZ. Como consecuencia de estas oscilaciones se generan patrones de densidad de tipo espiral, similares a los que se encuentran en el experimento de BZ, como se observa en la Figura 1-2-2.

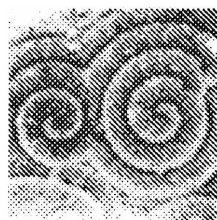


Figura 1-2-2. Patrones de tipo espirales en agregados de *Dictyostelium discoideum* en superficie de agar. El área de la figura es 1.9 x 1.9 cm². Figura tomada de Foerster et al. Development 109 11-16 (1990)

Otro ejemplo que mencionaremos es el del modelo propuesto por Mitchison (1980) para la vascularización de plantas, basado en la proposición de coeficientes de difusión dependientes del estado del sistema. En este caso, la dependencia no es directamente con la concentración, sino con el flujo local, en la dirección correspondiente, de la

hormona principal en el desarrollo vascular. El motivo para esta elección es la eliminación de un estado oscilatorio, sin sentido físico en el sistema modelado. Finalmente, el modelo para la reacción de Gray- Scott (1984), que describe los patrones generados por una reacción química autocatalítica, es un ejemplo en el cual los coeficientes de difusión dependen linealmente de la concentración. Este modelo puede utilizarse para el crecimiento del micelio de los hongos. El micelio es el cuerpo vegetativo del hongo, es una red de filamentos microscópicos inmersa en el sustrato, de donde obtiene los compuestos orgánicos necesarios para la nutrición.

1-3 Análisis de Estabilidad Lineal

Para resolver el sistema de ecuaciones en derivadas parciales (1-2-4) en una región determinada del espacio, es decir, hallar una función de \bar{x} y t que la satisfaga, es necesario especificar una condición espacial inicial, y condiciones de contorno para el dominio. Sin embargo, en el caso de sistemas de reacción-difusión espacialmente extendidos, en general no es posible resolver analíticamente las ecuaciones resultantes. Resulta en cambio posible obtener por métodos numéricos una solución a las ecuaciones planteadas en (1-2-4) -incluyendo el término difusivo- para un dado conjunto de valores de los parámetros.

Pero para sistemas *autónomos*, en los cuales la variable independiente no se explicita, también es posible realizar un tratamiento analítico –sin resolver realmente las ecuaciones- que refleje los comportamientos esperables a partir de consideraciones generales sobre la estabilidad del sistema [8]. Este análisis permite además –a diferencia de los métodos numéricos- estudiar familias enteras de soluciones.

La noción de estabilidad se refiere a que cambios pequeños ocurriendo sobre un sistema físico en un dado instante, ocasionarán cambios también pequeños en el comportamiento del mismo, en todo instante futuro.

La teoría de sistemas dinámicos no lineales permite a partir de estas ecuaciones obtener información acerca del comportamiento del sistema y clasificarlo según resulte estable, biestable, oscilatorio o excitable. Esta clasificación se obtiene estableciendo la cantidad y tipo de los puntos fijos del sistema, así como las isolíneas de derivada cero (o nullclines). En el Apéndice B se ofrece una breve descripción de cómo se obtienen y clasifican los puntos fijos de un sistema dado.

Clasificación de sistemas

Si consideramos un sistema de dos variables u_1 y u_2 , las *isolíneas de derivada cero*, o *nullclines*, corresponden a las líneas del espacio de fase que satisfacen que $\dot{u}_1 = 0$ y $\dot{u}_2 = 0$ y sus intersecciones serán entonces los puntos fijos del sistema. En la Figura 1-3-1 se ilustran de manera esquemática los casos de sistema biestable, excitable y oscilatorio.

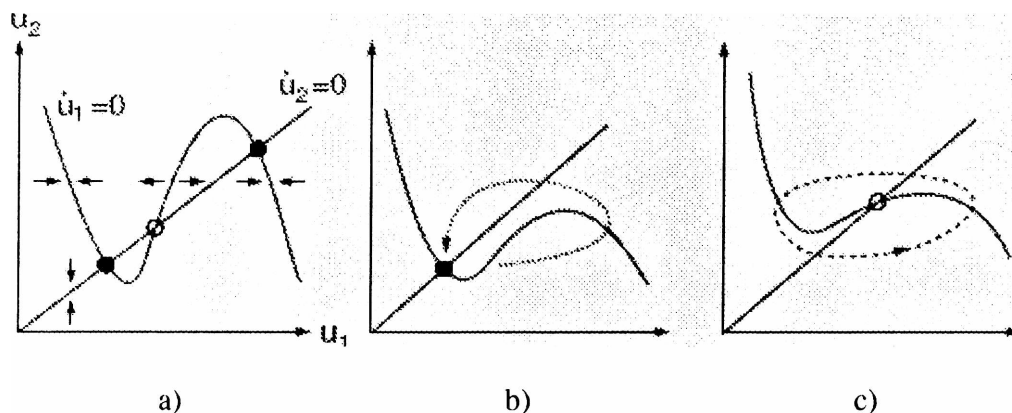


Figura 1-3-1. Nullclines y puntos fijos para una sistema de dos variables a) biestable, b) excitable, c) oscilatorio. Las flechas indican la dirección del flujo y la línea punteada indica un ciclo límite.

Sistemas biestables

El diagrama de un sistema biestable presenta típicamente tres puntos fijos: dos puntos fijos estables separados por un punto tipo silla de montar, como se ilustra en la figura 1-3-1 a). La variable u_2 decrece por encima de la recta $\dot{u}_2 = 0$ mientras que aumenta por debajo de ella. Es decir, la isolinia recta $\dot{u}_2 = 0$ es atractiva con respecto a u_2 . Las ramas de pendiente negativa de la isolinia $\dot{u}_1 = 0$ son estables con respecto a cambios en la variable, mientras que la sección intermedia es inestable. Como consecuencia, para conducir al sistema desde un estado estacionario en uno de los puntos fijos estables al otro es necesario perturbarlo de modo tal de que cruce la rama central de la isolinia de la variable u_1 . En sistemas compuestos por elementos biestables acoplados por difusión, esta transición puede ser inducida por la propagación de un frente. Estos frentes viajeros – llamados *trigger waves*– son el patrón espaciotemporal predominante en sistemas biestables extendidos.

Sistemas excitables

Los sistemas excitables están caracterizados por propiedades dinámicas particulares en la vecindad de un punto fijo estable, como se ilustra en la figura 1-3-1 b). Las perturbaciones del estado estacionario por debajo de un cierto valor umbral (llamadas *perturbaciones subcríticas*) decaen rápidamente, mientras que aquellas suficientemente grandes (*super-críticas*) inducen una excursión prolongada por el espacio de fase antes del relajamiento.

El umbral de excitación viene dado por la rama creciente de la nullcline $\dot{u}_1 = 0$.

El tiempo necesario para que el sistema pueda ser activado nuevamente luego de una excitación se denomina *período refractario*.

Los sistemas excitables extendidos espacialmente soportan la propagación de ondas. En dos dimensiones pueden autosostenerse espirales rotantes, cuya forma y frecuencia de rotación están determinadas por las propiedades del medio.

Estas ondas pueden ser afectadas por inestabilidades que generan movimientos serpenteantes del centro de la espiral (meandering) e incluso estados caóticos.

Sistemas oscilatorios

Los sistemas oscilatorios están caracterizados por la presencia de un punto fijo inestable y un ciclo límite estable. Como puede verse en el esquema c) de la figura 1-3-1, las isoclinas se intersectan en la sección inestable de la isoclinea $\dot{u}_1 = 0$.

En el caso de sistemas autónomos como el que describimos aquí las trayectorias en el espacio de fase no pueden intersectarse. En el caso de dos variables, las oscilaciones periódicas (ciclo límite) representan el comportamiento más complejo que puede encontrarse.

Los patrones típicos que se observan en sistemas extendidos espacialmente formados por osciladores periódicos acoplados difusivamente son las espirales rotantes, los círculos concéntricos alternados y –cuando las oscilaciones uniformes son desestabilizadas- caos.

1-4 Reducción de sistemas

Cuando en un mismo fenómeno coexisten procesos dominados por escalas de tiempos muy diferentes, es posible simplificar las ecuaciones diferenciales que lo modelan, incluyendo la evolución rápida en la dinámica más lenta.

En el caso de sistemas extensos de reacción-difusión, el comportamiento del mismo depende de la velocidad relativa existente entre los mecanismos de reacción y de difusión.

En el caso de que la dinámica de la difusión sea rápida comparada con los términos de reacción, serán estos últimos quienes determinen el comportamiento, ya que los términos de transporte, proporcionales a los laplacianos de las concentraciones, se anularán. En este caso límite, el sistema resultante será espacialmente homogéneo y podrá entonces describirse mediante ecuaciones diferenciales ordinarias. El número de ecuaciones resultantes podrá reducirse aún más en el caso de la existencia de diversas escalas temporales entre las reacciones.

En el caso más realista – especialmente en el modelado de sistemas biológicos- en que la difusión sea lenta comparada con la parte reactiva, el sistema de ecuaciones reducidas resultante puede incluir difusividades dependientes de las concentraciones locales de los reactivos, así como términos de difusión cruzados. En general, el significado de estos términos no tiene una interpretación sencilla. Sin embargo, el análisis de los comportamientos emergentes de esta dinámica lenta reviste de interés, ya que son los que resultan accesibles desde el punto de vista experimental.

Simplificación de sistemas dinámicos

Una vez planteado el conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la evolución de un sistema, y considerando que sea posible separar los procesos según sus escalas temporales en rápidos y lentos, es posible plantear un tratamiento perturbativo [2]. El parámetro perturbativo vendrá dado por la relación de las escalas temporales de los dos tipos de procesos.

Uno de los métodos existentes para simplificar los sistemas dinámicos de uso frecuente en sistemas homogéneos de reacciones químicas se basa en la posibilidad de reemplazar algunas de las ecuaciones diferenciales planteadas por relaciones algebraicas. Este procedimiento se conoce como eliminación adiabática. Para ponerlo en práctica, es necesario reescribir el sistema original de modo que un subconjunto de las mismas sea el que evolucione en la escala rápida. En este punto, será posible la eliminación de tantas ecuaciones diferenciales como cantidad de variables rápidas haya en el subconjunto, mediante su reemplazo por ecuaciones algebraicas. Estas ecuaciones serán incorporadas en la dinámica de las variables lentas.

1-5 La reacción BZ

La reacción de Belousov- Zhabotinsky

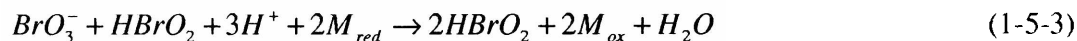
La reacción de BZ es la oxidación catalizada de una especie orgánica - ácido malónico - por bromato en un medio ácido. Cualitativamente, la autocatálisis y los mecanismos de retroalimentación son los responsables del comportamiento complejo. El mecanismo cinético que da lugar a las oscilaciones y a otros comportamientos no lineales se ha establecido a partir de -típicamente- 22 etapas elementales [9].

La reacción original incluye el par Ce(III)/Ce(IV), pero pueden ser utilizados otros pares metálicos como catalizadores, donde uno de ellos es un indicador de color sensible a la concentración de algún intermediario, **como es el caso de la ferroína**. En este último caso, el hierro oscila entre dos estados de oxidación, Fe(II) y Fe(III).

Uno de los mecanismos simplificados que permiten comprender algunas de las particularidades de la reacción está formado por un conjunto de dos pasos elementales:



donde M_{ox} y M_{red} son las formas oxidada y reducida del ión metálico catalizador redox. Entonces, la estequiometría total es:



Para obtener la velocidad de este proceso, escribimos la velocidad de producción neta de $HBrO_2$ a partir de las ecuaciones 1-5-1 y 1-5-2:

$$\frac{\partial [HBrO_2]}{\partial t} = -k_8 [BrO_3^-] [HBrO_2] [H^+] + k_{-8} [BrO_2] + k_9 [BrO_2] [M_{red}] [H^+] \quad (1-5-4)$$

Si es usado el par $[Fe(II)(phen)]^{2+}/[Fe(III)(phen)]^{3+}$ el segundo paso es relativamente rápido comparado con el paso anterior. Entonces, utilizando la aproximación del estado estacionario para BrO_2 , y sustituyendo en la ecuación de producción de $HBrO_2$, resulta que:

$$\frac{\partial[\text{HBrO}_2]}{\partial t} = k_8 [\text{BrO}_3^-] [\text{HBrO}_2] [\text{H}^+] \quad (1-5-5)$$

Donde queda en evidencia un desarrollo autocatalítico, dependiente de la primera potencia de la concentración de HBrO₂.

En un sistema cerrado y con concentraciones apropiadas de los reactivos, luego de un corto transiente, el sistema presenta oscilaciones temporales y espaciales en las concentraciones: la solución se percibe alternadamente de color rojo y azul. Las oscilaciones pueden durar dos horas con períodos de aproximadamente un minuto. En cada ciclo, los reactivos llegan a un estado cercano al estado estacionario, y la reacción comienza nuevamente. Finalmente este estado estacionario se vuelve localmente estable: el sistema alcanza el equilibrio químico.

Sin embargo, la reacción de BZ tiene además de este comportamiento oscilatorio, un estado excitable, caracterizado por un estado estacionario estable [9]. La excitabilidad de la reacción BZ ha sido estudiada en películas delgadas de la solución en una cápsula de Petri. Si el sistema en estas condiciones y en estado estacionario es sometido a pequeñas perturbaciones, por ejemplo por una ligera reducción de la concentración de ión bromato, el sistema sufrirá un breve estado transiente pero retornará a su estado anterior sin cambio de color. Pero si el estado estacionario es perturbado lo suficiente, la reacción se activa, mostrando un cambio de color antes de regresar al estado estacionario, es decir, presentando un pulso. El sistema muestra diferentes respuestas ante perturbaciones por encima o por debajo de un cierto valor crítico, o umbral.

Estos pulsos pueden iniciarse también espontáneamente en presencia de heterogeneidades en el sistema, como por ejemplo, partículas de polvo o defectos presentes en la superficie de la cápsula de Petri.

Cuando actúa una perturbación por encima de este valor crítico, se genera un pulso que se propaga radialmente debido a la difusión como una onda circular, percibiéndose en el sistema un centro claro. En esta nueva región, y en presencia de una estimulación continua o periódica, el centro oscila, originando ondas de reacción. Estas ondas se propagan por el medio a una velocidad que depende de la constante de velocidad de pseudo-primer orden para la reacción auto-catalítica y del coeficiente de difusión de la especie HBrO₂. Cada frente es una onda de oxidación que provoca el aumento de M_{ox} y HBrO₂ y la disminución de Br⁻. Inmediatamente, es seguida por otra onda de reducción, a través de la cual se regenera el Br⁻, siendo consumidas las especies M_{ox} y HBrO₂.

Así, el sistema que originariamente se encontraba homogéneo, en un estado uniforme, se ordena espontáneamente en zonas de alta concentración de un reactivo, y zonas pobres en él, dando lugar a la formación de patrones.

En el modo excitable, los experimentos con la reacción de Belousov-Zhabotinsky muestran el mismo comportamiento cualitativo que la actividad eléctrica en las membranas biológicas. Cuando la reacción tiene lugar en películas finas, en recipientes o absorbida en papel de filtro, surge un repertorio complejo de patrones de tipo espiral que puede compararse cualitativamente con lo que se observa en el tejido cardíaco.

El mecanismo de pasaje de espirales estables a turbulencia, tanto en la reacción BZ como en el músculo cardíaco, se supone relacionado con la inestabilidad generada por el efecto Doppler. Esta inestabilidad –tratada en la Sección 2-4- se origina cuando deja de satisfacerse la relación de dispersión del medio excitable y ya no puede sustentarse la propagación de ondas. En la Figura 1-5-1 se ilustra el mecanismo.

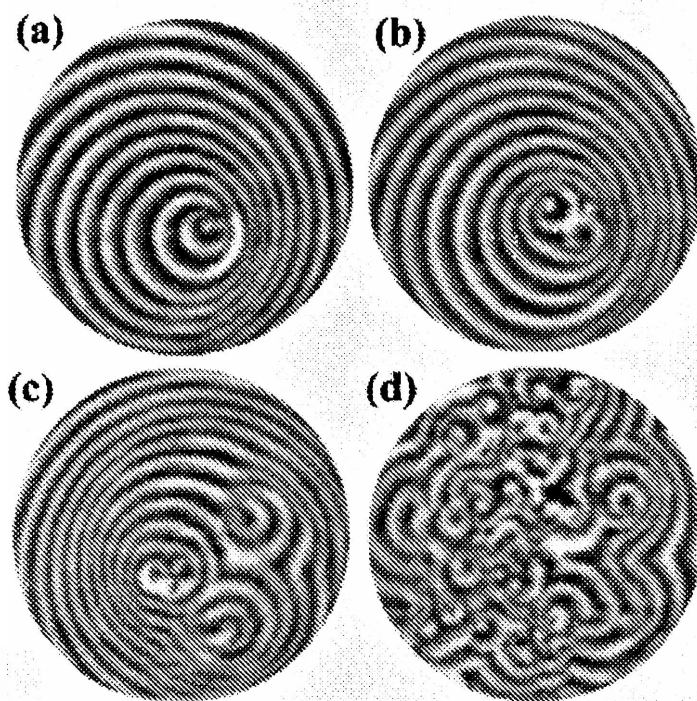


Figura 1-5-1 Desarrollo de turbulencia en la reacción BZ debido a inestabilidad Doppler. La región mostrada es de 19.5 mm de diámetro. La concentración de ácido malónico es de 0.01 M (a) $t = 0$ s (b) $t = 100$ s, nuevos defectos se organizan en espirales. (c) $t = 400$ s, (d) $t = 2000$ s, turbulencia. Figura extraída de [10].

Es posible adaptar la reacción BZ para que resulte sensible a la luz visible. Utilizando como catalizador el complejo de Rutenio $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, que es sensible a la radiación electromagnética en el rango visible, y por lo tanto es posible implementar un control externo.

En particular, Markus y colaboradores [11] estudiaron este fenómeno en la reacción BZ fotosensible, imponiéndole al sistema un pulso de luz durante intervalos cortos. Para

llevar a cabo la reacción fotosensible, fijaron el complejo Ru^{2+} a una matriz de silicagel. El pulso de luz fue implementado con una lámpara halógena de 250 W, con control digital de intensidad.

Con estas condiciones experimentales, Markus y colaboradores reportaron por primera vez la división espontánea de ondas en un medio excitable bidimensional real. Sus observaciones se aprecian en la Figura 1-5-2. En la misma, el color blanco corresponde a Ru^{3+} , el negro a Ru^{2+} y los niveles de gris a la zona refractaria. La intensidad de la luz fue mantenida constante en 6 W/m^2 a excepción de los pulsos para la inducción del *splitting*.

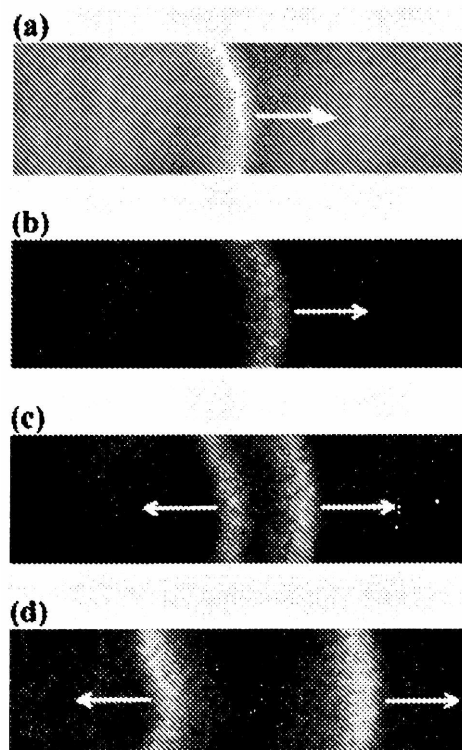


Figura 1-5-2. División de una onda (*splitting*) en la reacción BZ fotosensible. Sistema de 0.1 mm de espesor. (a) $t = 0$ Onda propagándose de izquierda a derecha, durante el pulso de luz (22 W/m^2 durante 3 s) (b) $t = 3$ s Forma de la onda luego del pulso. (c) $t = 4.5$ s Dos ondas propagándose en direcciones opuestas. (d) $t = 8$ s Estado final. El tamaño de la imagen es de 4.8 mm x 1.4 mm. Figura extraída de [11].

Estos estudios resultan relevantes en cuanto al control en la formación de patrones en medios excitables. Como se verá en la Sección 2-7 b), la aplicación a medios excitables de pulsos en el parámetro de control es uno de los métodos para la eliminación de estados turbulentos. En la Figura 1-5-3 se muestra la aniquilación de una onda espiral en la reacción BZ mediante un pulso de luz.

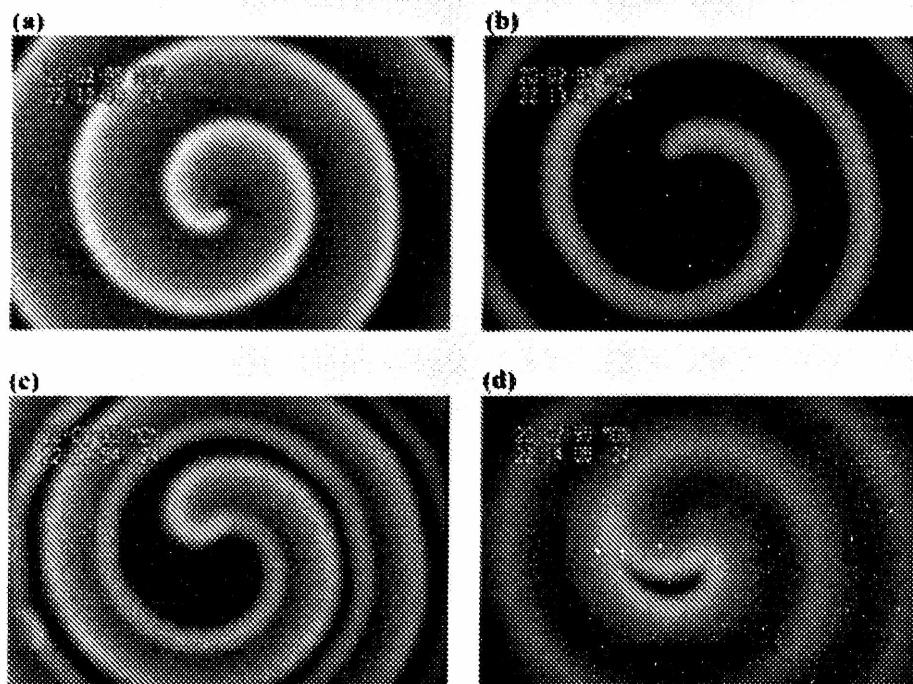


Figura 1-5-3. Aniquilación de una espiral en la reacción BZ fotosensible. (a) $t = 0$ Espiral ocupando toda la cápsula de Petri (b) $t = 46$ s Estado de la espiral luego del pulso de luz (22 W/m^2 durante 20 s). (c) $t = 55$ s La espiral comienza a dividirse en dos. (d) $t = 66$ s Onda en colisión, conduciendo a la eliminación de la espiral. El tamaño de la imagen es de $8.2 \text{ mm} \times 6.3 \text{ mm}$. Figura extraída de [11].

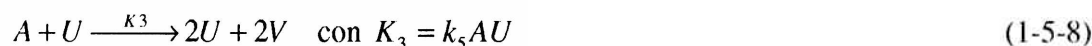
El Modelo de Oregonator

La reacción BZ puede representarse por un modelo matemático involucrando pocas variables. Para esto se supone:

- que las concentraciones de las especies reactantes se mantienen constantes
- que para algunas de las especies intermediarias más reactivas, pueden ajustarse las concentraciones, manteniéndolas en pseudo-equilibrio con las variables más lentas.

El modelo Oregonator es el modelo más simple para modelar la reacción BZ, y se obtiene a partir del esquema FKN propuesto por Field, Körös y Noyes [5]. Este esquema ya es una simplificación, en el cual han sido despreciadas las etapas elementales de reacción que son muy rápidas y por lo tanto no afectan a las propiedades del sistema. Como el sistema se supone en un estado estacionario, tampoco se consideran en la descripción las especies intermediarias que se crean y se destruyen en la etapa posterior. El esquema FKN puede entonces escribirse como:





En las ecuaciones (1-5-6) a (1-5-10) el símbolo A corresponde a BrO_3 , B corresponde a la especie orgánica oxidable, P corresponde a HOBr , U corresponde a HBrO_2 , V corresponde al catalizador oxidado y W corresponde a Br^- . El factor estequiométrico f representa el número de iones de bromo cuando se reducen dos iones del catalizador. El factor f provee al modelo un parámetro ajustable, y es mantenido constante en el caso más simple.

Las constantes de velocidad para el modelo FKN están dadas en la Tabla 1-5-4.

	FKN	Oregonator
k_1	$8 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6.4 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_2	$6 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2.4 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_3	$2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1.28 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_4	$3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_5	$42 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$33.6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_c	$1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabla 1-5-4. Constantes de velocidad para el mecanismo FKN y el modelo de Oregonator. Para las constantes del modelo de Oregonator se asume $[\text{H}^+] = 0.08 \text{ M}$.

Las ecuaciones correspondientes a la evolución de las especies intermediarias U , V y W son:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = k_3 A W - k_2 U W + k_5 A U - 2k_4 U^2 \quad (1-5-11)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = 2k_5 A W - k_c B V \quad (1-5-12)$$

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = -k_3AW - k_2UW + \frac{1}{2}f.k_cBV \quad (1-5-13)$$

El modelo Oregonator está formado por tres ecuaciones diferenciales que expresan la variación de la concentración de las especies HBrO_2 , Br^- y el catalizador oxidado. Las ecuaciones diferenciales adimensionalizadas se obtienen reemplazando las variables U , V , W y τ en las ecuaciones (1-5-11) a (1-5-13) por u , v , w y t definidas por las expresiones (1-5-14):

$$u = 2k_4U/k_5A, \quad v = k_c k_4 BV / (k_5A)^2, \quad w = k_2W/k_5A, \quad t = k_c B \tau \quad (1-5-14)$$

Las ecuaciones adimensionales resultantes se muestran a continuación:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} (qw - uw + u - u^2) + \nabla^2 u \quad (1-5-15)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v \quad (1-5-16)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} (-qw - uw + fv) + \nabla^2 w \quad (1-5-17)$$

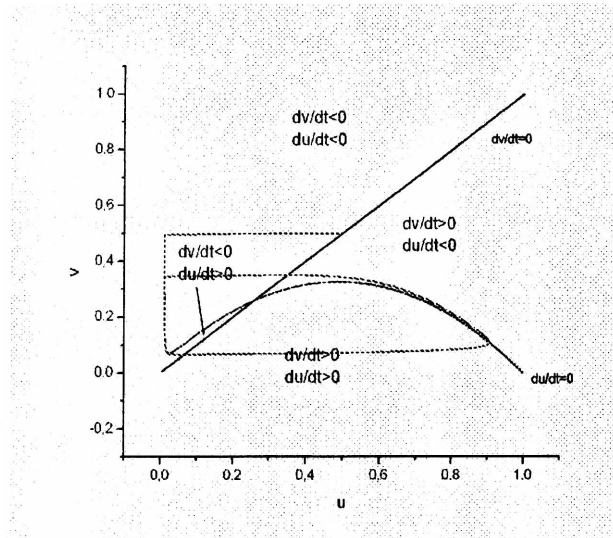
Las constantes de velocidad están dadas por la Tabla 1-5-4. Los tres parámetros adimensionales ajustables, los cuales determinan el tipo de patrón espaciotemporal emergente, son:

$$\varepsilon = k_c B / k_5A, \quad \varepsilon' = 2K_c k_4 B / k_2 k_5A, \quad q = 2k_3 k_4 / k_2 k_5 \quad (1-5-19)$$

Para los valores típicos $A = 0.06\text{M}$ y $B = 0.02\text{M}$ tenemos que $\varepsilon = 1.0 \cdot 10^{-2}$, $\varepsilon' = 2.5 \cdot 10^{-5}$ y $q = 9.0 \cdot 10^{-5}$.

Las nullelines del sistema para u y v (dadas por $\frac{\partial u}{\partial t} = 0; \frac{\partial v}{\partial t} = 0$) así como un perfil de concentración típico se muestran en la Figura 1-5-5.

a)



b)

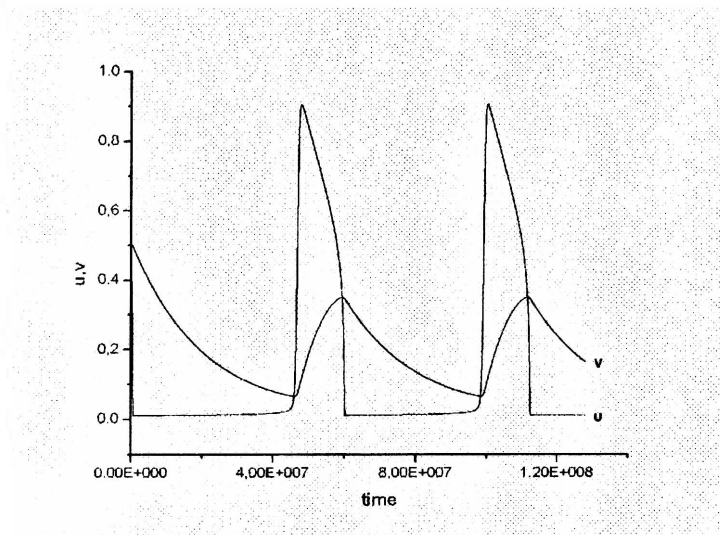


Figura 1-5-5 Nulleline y perfil de concentración del modelo Oregonator, a) Nullcline de v (negro), u (azul) y una trayectoria posible del sistema (rojo) $f = 0.8$. b) Perfiles de concentración de u y v . Se ha considerado el sistema en estado estacionario en cuanto a la variable w ($dw/dt = 0$). No se consideran para este análisis los términos difusivos.

Dispositivo experimental

Se describen a continuación los detalles de las soluciones y del dispositivo experimental desarrollado en el laboratorio del Grupo de Sistemas Complejos. Este dispositivo fue diseñado para el estudio de la formación de patrones espaciotemporales en sistemas excitables. Dentro de este estudio, resultan de particular interés el control e inhibición de los patrones formados, de modo que en el dispositivo se ha tenido en cuenta la implementación de distintos mecanismos para la variación controlada de las condiciones experimentales.

El dispositivo fue montado con la activa colaboración de Darío Scolari, y está actualmente abocado al estudio de la dinámica espaciotemporal de la reacción BZ. Un reporte exhaustivo de los experimentos realizados y sus filmaciones se encuentran en la referencia [12].

El dispositivo empleado se muestra en la Figura 1-5-6. La fuente de luz es una lámpara halógena blanca de 250 W y un reflector (*L*), ubicados de forma tal que los rayos de luz emergentes queden alineados con el centro de la cápsula de Petri (*cp*). Se coloca una placa dispersora de luz (*pd*), para tener una distribución homogénea de intensidad de luz sobre toda la superficie. Por encima de esta placa se coloca otra de color negro (*pn*) para crear un mejor contraste en la imagen registrada por la cámara filmadora (*ca*). La luz que atraviesa la placa (*cp*), hace lo propio a través de la cápsula de Petri que contiene la mezcla, y llega hasta la lente de la cámara. Finalmente, los datos son llevados a una terminal de computadora para su almacenamiento digital y posterior análisis.

Los reactivos utilizados fueron:

- Acido malónico (anhidro). Libre de impurezas. PM: 104.1. SIGMA Chemical Company.
- Acido sulfúrico puro. Merck. Pro análisis. 95-97 % P/P, $\delta = 1,84$ grs/ml
- Bromato de sodio. PM: 150.89 (ANEDRA) Reactivo analítico.
- Bromuro de sodio. PM: 102.89. (ANEDRA) Reactivo analítico.
- Ferroina 1/40 M. (ANEDRA)

La reacción fue llevada a cabo en cápsulas de Petri de vidrio de 9-10 cm de diámetro. La confección de las soluciones de los reactivos utilizados se produjo respetando las concentraciones indicadas en la Referencia [9], empleando 67 ml de H₂O, 2 ml de H₂SO₄ (puro) y 5 grs. de NaBrO₃. El matraz donde se prepara la solución de bromato de sodio debe ser envuelto con papel de aluminio para evitar la descomposición por efecto de la luz. Luego, se toman 6 ml de esta solución y se agregan 0,5 ml de una solución

1 gr/10 ml de NaBr y 1 ml de solución 1 gr/10ml de ácido malónico. Se espera que el Br_2 producido se desvanezca. Finalmente, se agrega 1 ml de ferroína 2 mM. Para las soluciones se empleó agua destilada filtrada mediante un sistema Millipore.

En las Figura 1-5-7, 1-5-8 y 1-5-9 se muestran algunas de las imágenes obtenidas en el laboratorio con las soluciones y el dispositivo experimental descritos.

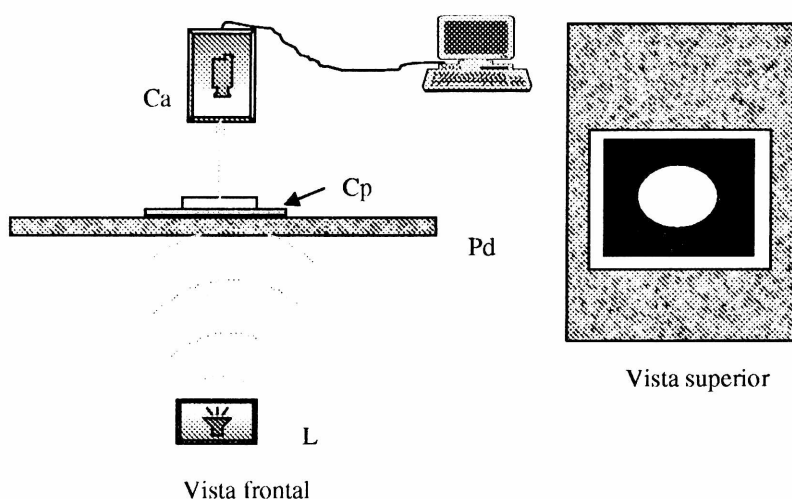


Figura 1-5-6. Dispositivo experimental montado para la realización y filmación de la reacción BZ. L: lámpara halógena, Ca: cámara filmadora, Cp: cápsula de Petri, Pd: placa difusora.

Como primer paso en el estudio, se determinaron las condiciones experimentales para la obtención de los diferentes tipos de patrones espaciotemporales, determinándose las siguientes pautas:

- Para la generación de patrones tipo círculos concéntricos son determinantes las inhomogeneidades presentes en el sistema. La causa más frecuente son las imperfecciones en la superficie de la cápsula de Petri donde se lleva a cabo la reacción. Otra causa frecuente son las burbujas. Durante el transcurso de la reacción se generan moléculas de bromo, generando burbujas. Aquellas burbujas que no son eliminadas de la solución se convierten en centros de

patrones *target*, como puede observarse en las imágenes de las Figuras 1-5-7 y 1-5-8.

- Para la formación de patrones de tipo espiral (Figura 1-5-9), se siguieron las recomendaciones de la referencia [9]. Las espirales se generan debido a la existencia de zonas de distinta excitabilidad en el medio. Cuando la onda se propaga a través de esta región se desvía, rompiéndose el frente de onda y formándose dos bordes libres que serán los centros de dos espirales rotantes. La manera práctica sugerida para favorecer la generación de espirales es inclinando ligeramente el recipiente donde tiene lugar la reacción.
- La formación de estados turbulentos se logra con un aumento en la concentración de ácido malónico en la mezcla de reacción (Figura 1-5-10)

A partir de las filmaciones pueden obtenerse las series temporales de la intensidad para cada píxel de la imagen registrada, proporcional a la concentración de Fe(II) en ese sitio (Figura 1-5-11). Estas series son sometidas a filtrados y promediados temporales y espaciales. Por ejemplo considerando los promedios de las intensidades de las series registradas en un área de 2×2 píxeles (Figura 1-5-12) y promediando los puntos adyacentes de la serie resultante con una ventana temporal δ (Figura 1-5-13). Estos tratamientos se realizan con objeto de disminuir el ruido experimental presente en las señales

Los ruidos se deben a diversos factores relacionados con el dispositivo empleado. Primeramente, el método óptico de registro es muy susceptible a las perturbaciones. La fuente principal de ruido son las fluctuaciones de alta frecuencia en la intensidad de la lámpara halógena, así como la iluminación del medio ambiente. Por otra parte, durante el transcurso de la reacción se generan moléculas de bromo, generando burbujas. Aquellas burbujas que no son eliminadas de la solución se convierten frecuentemente en centros de patrones tipo círculos concéntricos, como puede observarse en las imágenes de la Figura 1-5-7. El movimiento de las burbujas en la solución genera perturbaciones en el sistema. Las variaciones en los parámetros externos, como la temperatura, también introducen fluctuaciones indeseables.

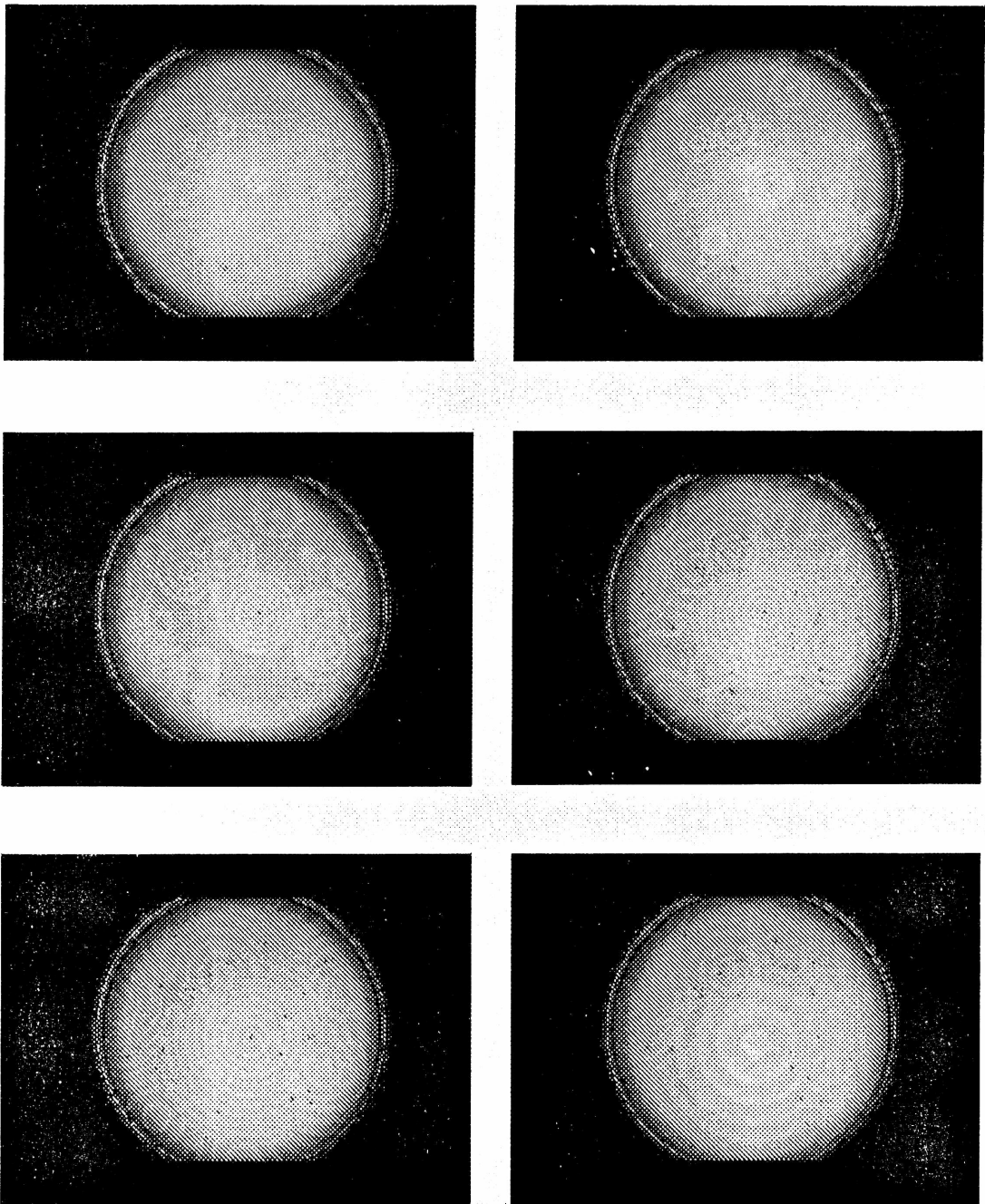


Figura 1-5-7. Fotografías de la reacción BZ, mostrando patrones tipo círculos concéntricos. Las imágenes fueron obtenidas en el laboratorio mediante el dispositivo de la Figura 1-5-6. Las burbujas de bromo (puntos oscuros) se convierten en centros de patrones tipo *target*. Concentraciones: NaBrO_3 5.4×10^{-2} g/ml, H_2SO_4 3.9×10^{-2} g/ml, NaBr 5.8×10^{-3} g/ml, ácido malónico 2.4×10^{-2} g/ml. [12]

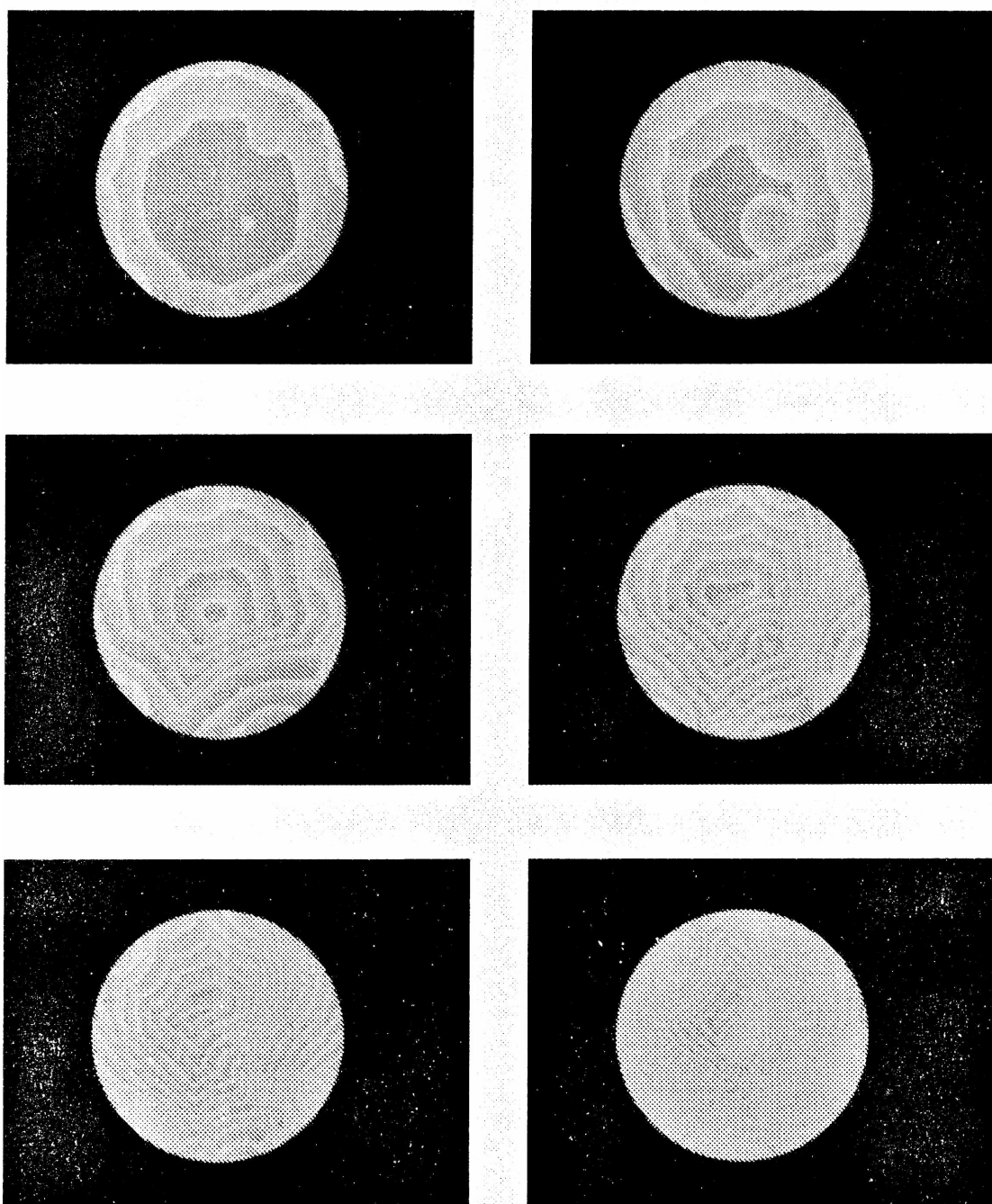


Figura 1-5-8. Fotografías de la reacción BZ, mostrando marcados efectos de borde. Las imágenes fueron obtenidas en el laboratorio mediante el dispositivo de la Figura 1-5-6. Concentraciones: NaBrO_3 4.7×10^{-2} g/ml, H_2SO_4 3.9×10^{-2} g/ml, NaBr 5.6×10^{-3} g/ml, ácido malónico 7.1×10^{-3} g/ml. [12]



Figura 1-5-9. Fotografía de la reacción BZ, mostrando patrones del tipo espiral. La imagen fue obtenida en el laboratorio mediante el dispositivo de la Figura 1-5-6. Concentraciones: NaBrO_3 5.3×10^{-2} g/ml, H_2SO_4 3.7×10^{-2} g/ml, NaBr 5.9×10^{-3} g/ml, ácido malónico 1.8×10^{-2} g/ml. [12]

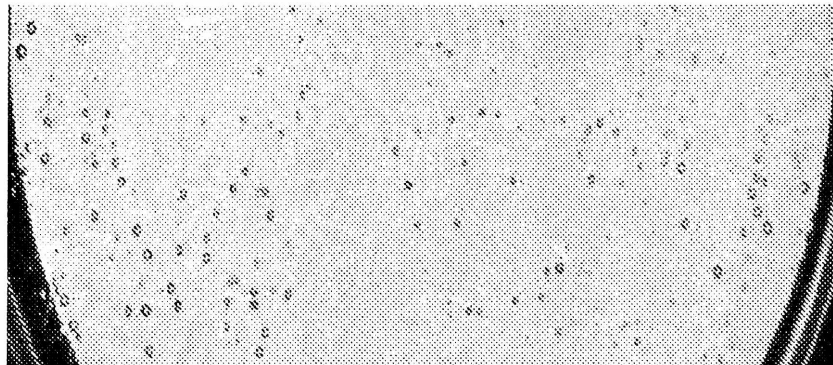


Figura 1-5-10. Fotografía de la reacción BZ, mostrando turbulencia. La imagen fue obtenida en el laboratorio mediante el dispositivo de la Figura 1-5-6. Concentraciones: NaBrO_3 5.1×10^{-2} g/ml, H_2SO_4 4.0×10^{-2} g/ml, NaBr 5.7×10^{-3} g/ml, ácido malónico 1.4×10^{-2} g/ml. [12]

Las señales obtenidas se pueden tratar con los métodos estándar de estudio de series temporales. Por ejemplo, para cada serie puede calcularse la función de autocorrelación (Figura 1-5-14) y a partir de ellas obtener el tiempo de retraso (*delay time*) para reconstruir el atractor del sistema (Figura 1-5-15). El método más relevante para la reconstrucción del espacio de fase está basado en el teorema de Takens y Sauer. Permite la reconstrucción del espacio de fase cuando no es posible observar todas las variables relevantes ni se conocen las ecuaciones del sistema dinámico. Según el teorema, la reconstrucción es posible a partir del comportamiento temporal de una sola de las variables del sistema, introduciendo un retraso temporal.

A su vez, el atractor puede brindar información sobre la presencia de ruido en el sistema.

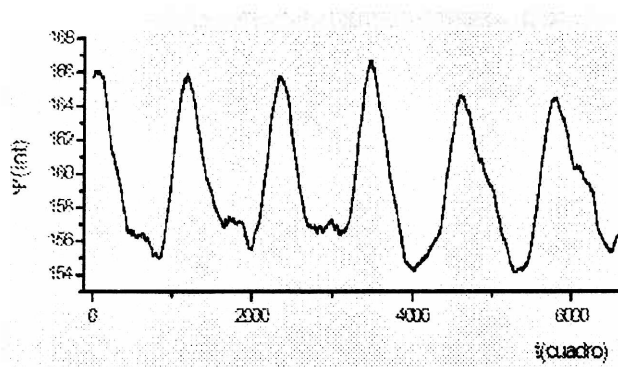


Figura 1-5-11. Serie temporal experimental de la reacción BZ. En el eje de abscisas se indica el número de cuadro de la filmación, correspondiente a 0.04 segundos. El eje de ordenadas representa intensidad de la señal.

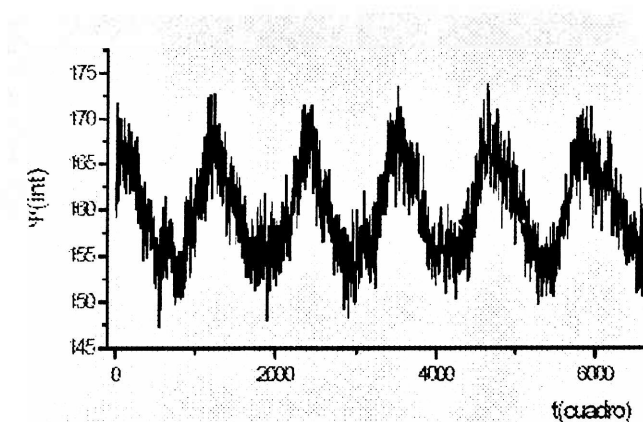


Figura 1-5-12. Efecto del promediado espacial. Serie temporal experimental de la reacción BZ, filtrada mediante un promediado local (2x2 píxeles).

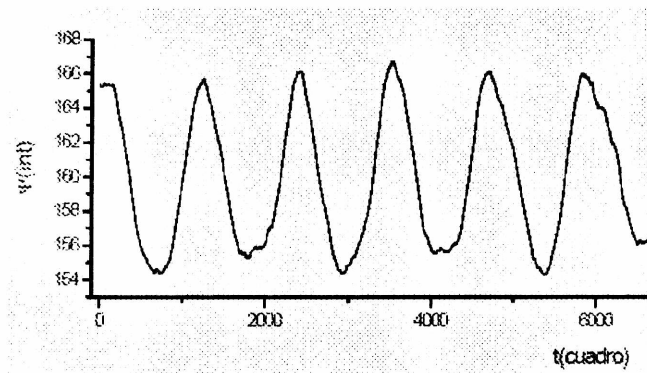


Figura 1-5-13. Efecto del promediado temporal. Serie temporal experimental de la reacción BZ, tratada mediante un promediado local (2x2 píxeles) y un promediado temporal con ventana $\delta = 250$ puntos adyacentes.

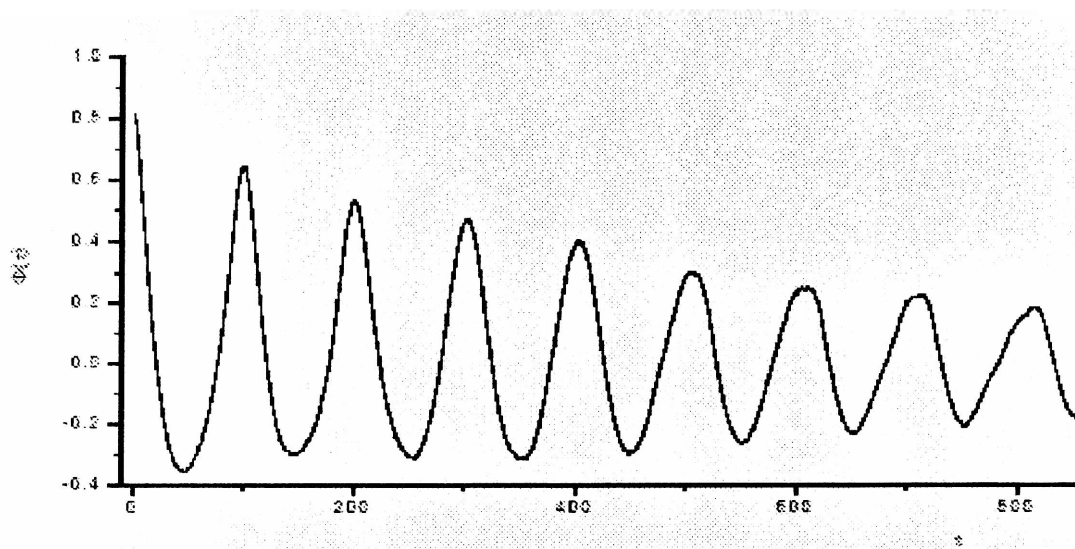


Figura 1-5-14. Función de autocorrelación $\Phi(\tau)$ para la serie temporal de intensidad correspondiente a un píxel en la filmación de la reacción BZ. El tiempo de retraso es aquel para el cual la función toma $1/e$ de su valor inicial.

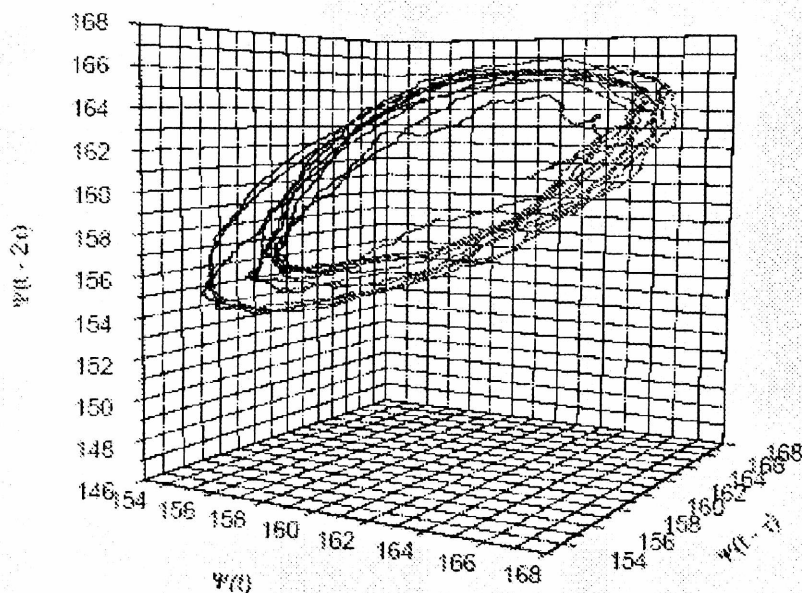


Figura 1-5-15. Reconstrucción tridimensional del atractor con una serie temporal de la reacción BZ, mediante el método de retraso temporal, utilizando $\tau = 90$ cuadros.

Trabajos futuros

El prototipo experimental para el estudio de la formación espontánea de patrones espaciotemporales de concentración en medios químicos, soportados por la disipación de energía libre, es la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Esta reacción es relativamente simple de implementar en el laboratorio y con los mecanismos experimentales adecuados puede usarse para el estudio de aspectos generales de la iniciación y control de patrones espaciotemporales.

Actualmente, el Grupo de Sistemas Complejos cuenta con dos dispositivos experimentales diseñados para el estudio de la reacción BZ. Uno de ellos permite el estudio de la dinámica espaciotemporal del sistema BZ extendido. Está diseñado para generar estímulos externos a la reacción mediante una fuente de luz, cuyo comportamiento puede ser controlado por una computadora. En la reacción BZ fotosensible, se emplean como par redox las especies fotosensibles Rh(III)/Rh(IV).

El segundo dispositivo permite realizar la reacción BZ en un reactor agitado, con la obtención de un registro temporal del estado sistema mediante un electrodo redox.

Complementariamente a los dispositivos existentes se plantea la construcción de una celda termostatizada, y el ensayo de filtros de ruido más adecuados para el tratamiento de los datos obtenidos.

Como próximos pasos en el avance hacia un mejor estudio del comportamiento dinámico de la reacción BZ por medios experimentales se plantean los siguientes puntos:

- La implementación de esquemas de control de patrones a través de una retroalimentación retrasada, es decir, aplicando un estímulo externo que dependa del estado previo del sistema. Esta retroalimentación puede ser local o global. Una de las posibilidades en este sentido es el estudio de la reacción BZ fotosensible. La frecuencia de las espirales en el sistema BZ fotosensible típicamente disminuye con el aumento de la intensidad de la iluminación, de modo que con el dispositivo experimental de la Figura 1-5-6 es posible el uso de la luz para la creación de inhomogeneidades. Estos resultados pueden contrastarse con el modelo matemático, mediante la inclusión del efecto de la luz en el modelo de Oregonator ya implementado.
- El uso de esquemas de *forcing* periódico y *forcing* caótico de baja dimensión en el régimen oscilante del sistema, con objeto de estudiar los mecanismos de sincronización.
- Un interrogante ampliamente estudiado es si las fluctuaciones microscópicas pueden actuar como núcleos para los patrones tipo centros (círculos concéntricos), o si es necesario un núcleo catalítico. Las respuestas dadas hasta el momento son controvertidas. Si bien se ha observado la iniciación espontánea sin partículas visibles actuando como núcleos, con una resolución de 6 micrones, esto sería teóricamente imposible en regímenes lejos de bifurcaciones de Hopf. Con los dispositivos desarrollados es posible abordar experimentalmente este problema y determinar los mecanismos de iniciación en sistemas electroquímicos excitables.
- El seguimiento de la reacción BZ en un reactor agitado, mediante la utilización de electrodos sensibles a la concentración de alguna de las especies presentes, permite obtener series temporales del estado del sistema. Por ejemplo, puede emplearse el electrodo de platino que responde principalmente a la cupla metálica $[\text{Fe(II)(phen)}]^{+2}/[\text{Fe(III)(phen)}]^{+3}$. El potencial medido E responde a una relación de concentraciones de acuerdo a la ecuación de Nernst: $E = E_r + 0.059 \log ([\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}])$. La señal se obtiene entonces mediante el registro del potencial de la cupla $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ con un potenciostato.
- El estudio del efecto de obstáculos aleatorios en el medio sobre la propagación de estructuras ordenadas como centros o espirales.

1-6 La dinámica cardíaca.

Descripción del sistema

La actividad normal del corazón consiste en una secuencia de contracciones musculares repetitivas activadas por la propagación de una excitación eléctrica a través del músculo cardíaco. Esta excitación se manifiesta como un cambio en el potencial eléctrico a ambos lados de la membrana celular: el *potencial de acción* (ver Apéndice C). Todas las células del tejido cardíaco son capaces de generar un cambio en su potencial transmembrana, en respuesta a un estímulo adecuado. A su vez estas células se encuentran acopladas a sus vecinas por canales intercelulares, constituyendo así un medio excitable –las fibras musculares– donde la excitación se propaga y se generan diferentes patrones espaciales y temporales [13].

El acoplamiento intercelular es diferente en las direcciones paralela y perpendicular al eje mayor de la célula, que es la dirección de la fibra muscular. Como consecuencia, el tejido cardíaco no es isotrópico y tampoco lo es la propagación: las ondas viajan aproximadamente a 1 m/s en dirección longitudinal de una fibra muscular y 0.3 m/s en dirección transversal.

El flujo de iones a través de la membrana celular constituye una corriente eléctrica, que altera el potencial transmembrana. Estas corrientes son a su vez dependientes de los cambios en el potencial de membrana.

Los mecanismos de excitación de las células cardíacas son complejos; hay una gran cantidad de corrientes iónicas involucradas. Cada célula cardíaca tiene una membrana aislante formada por una bicapa de fosfolípidos, separando el medio interno del externo. Las principales especies iónicas que pueden fluir a través de la membrana son sodio, calcio, potasio y cloro. Las concentraciones intra y extracelulares de las mismas son muy diferentes: la concentración extracelular de sodio es aproximadamente 30 veces mayor que la intracelular, mientras que la concentración intracelular de potasio es aproximadamente 30 veces mayor que la exterior. El calcio y el cloro tienen concentraciones un poco mayores fuera de la membrana. En estado de reposo, la membrana de las células cardíacas es más permeable a la salida del potasio que al paso de iones de sodio hacia el interior, de modo que existe una diferencia de potencial entre el interior y el exterior de la célula. Se dice entonces que la membrana está polarizada, siendo la diferencia de potencial de aproximadamente -90 mV.

El flujo de iones a través de los canales iónicos es pasivo, debido a la presencia de un gradiente electroquímico. La membrana posee además canales iónicos que son selectivos a los diferentes iones presentes en el medio, determinando diferencias de potencial entre un lado y el otro de la membrana. A su vez, los canales son sensibles a las diferencias de potencial. El flujo iónico que se genera por la actividad de los canales

origina corrientes eléctricas suficientes como para producir cambios rápidos en el potencial de membrana.

También existe un flujo de iones activo, a través de bombas iónicas e intercambiadores que utilizan energía de la célula para transportar iones a través de la membrana; las bombas de $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}$ y de $\text{Na}^+\text{-K}^+$ son ejemplos de este tipo de transporte. Aunque las corrientes generadas por las bombas iónicas son pequeñas, juegan un importante papel en el mantenimiento de las concentraciones intra y extracelulares.

Las corrientes iónicas principales en el corazón son las corrientes de sodio (responsables de las ondas de excitación), de calcio (ondas de contracción), y potasio (corriente rectificadora, que marca el retorno al estado activo).

El *potencial de reposo*, es decir, la diferencia de potencial a ambos lados de la membrana cuando la célula está en reposo, es de aproximadamente -90mV . Inicialmente, los iones Na^+ y Ca^{2+} están a concentraciones más altas en el espacio extracelular que en el interior. Cuando un estímulo llega a la célula, se alteran las propiedades de la membrana, aumentando la permeabilidad al sodio debido a la apertura de los canales iónicos específicos. El sodio entra entonces de forma masiva en el interior de la célula, subiendo rápidamente el potencial de membrana hasta alcanzar los 30mV , en lo que se conoce como fase de despolarización rápida. Se abren entonces los canales de calcio, entrando los iones Ca^{2+} a la célula. Luego, en la fase de repolarización lenta, se cierran los canales de sodio y se abren los de potasio. Se activa entonces el pasaje de potasio hacia fuera de la célula, iniciándose la fase de repolarización rápida hasta que el potencial vuelve a su valor de reposo.

Las ondas de despolarización de los potenciales de membrana celular en el tejido cardíaco son los precursores de las contracciones musculares coordinadas que permiten el funcionamiento del corazón como una bomba propulsora. Una pequeña perturbación de las ondas puede tener resultados despreciables, sin embargo, perturbaciones mayores, ocasionadas por ejemplo por zonas de tejido dañado o inactivo, pueden afectar el comportamiento cíclico normal, generando ondas anómalas que derivan, a su vez, en arritmias complejas.

En las capas de tejido pueden propagarse frentes de onda planas, circulares, y espirales. Estos últimos son de particular importancia ya que tienen la característica de autosostenerse en el tiempo, y su rotación no está necesariamente asociada a un obstáculo anatómico en el tejido.

Cuando varias de estas ondas coexisten, bajo ciertas condiciones su interacción puede conducir al sistema a un estado desordenado, identificado como fibrilación ventricular. En este estado, cada célula descarga su potencial de acción de manera independiente; como consecuencia, el corazón pierde su capacidad de funcionar sincronizadamente. Este estado resulta mortal sin intervención rápida de un equipo desfibrilador.

En el Grupo de Sistemas Complejos, donde se ha desarrollado esta tesis, el estudio de la dinámica cardíaca se ha abordado desde diferentes perspectivas: el modelado

matemático, la experimentación, y el análisis de electrocardiogramas mediante técnicas propias de la dinámica no lineal [14,15].

Los estudios experimentales y numéricos sobre propagación en tejido cardíaco han sido realizados mayormente en sistemas bidimensionales, con láminas de entre 1 y 2 cm de espesor, suficientes para permitir el comportamiento dinámico.

Modelado

Probablemente, el ejemplo biológico más estudiado de un proceso de reacción-difusión anisotrópico es el de la propagación de la excitación eléctrica en el músculo cardíaco. Evidentemente, un modelo realista debería incorporar diversas condiciones como la geometría y propiedades del tejido, la fuente y naturaleza del estímulo, las inhomogeneidades presentes. Sin embargo, los fenómenos asociados con modos normales y anormales de propagación son posibles de modelar con sistemas sencillos. Los modelos desarrollados para la reacción de Belousov-Zhabotinsky son ejemplos de modelos simples que representan el mismo comportamiento cualitativo.

La propagación de frentes de onda en una lámina tisular es frecuentemente modelizada por medio de sistemas de reacción-difusión en medios continuos bidimensionales. En este caso, el tensor de conductividad juega el rol del tensor de difusión, y las variables son los potenciales eléctricos intra y extra celulares. Aunque como mencionamos el medio es anisotrópico, esta anisotropía es uniforme y puede eliminarse cambiando la escala en una de las direcciones, asumiendo entonces que se trata de un medio isotrópico.

En la cita [16] se referencian cronológicamente las sucesivas aproximaciones al modelado matemático de la excitación celular cardíaca; ofreceremos aquí un breve extracto. El modelado del ritmo cardíaco tiene sus orígenes en 1928, cuando Van der Pol adaptó un modelo matemático de la relajación de un oscilador para representar la excitación cardíaca, el cual representaba de un modo simple la periodicidad. En 1952 Hodgkin y Huxley plantearon el comportamiento del potencial de acción del axón de calamar, sentando las bases para el modelado del potencial de acción cardíaco. En 1961 el modelo fue simplificado en lo que conoce como modelo de FitzHugh-Nagumo. Paralelamente, en 1962 Noble planteó un modelo de propagación del potencial de acción en tejido cardíaco de ovejas, específicamente para células del Haz de Purkinje¹. El modelo de Hodgkin-Huxley fue extendido por McAllister y colaboradores en 1975, según resultados obtenidos en estudios experimentales de voltajes de membrana en preparaciones tisulares aisladas. En 1977 Beeler y Reuter publicaron un modelo de propagación de potencial de acción para las fibras miocárdicas ventriculares, a partir de experimentos con preparaciones de tejido ventricular.

La posibilidad dada por el desarrollo de nuevas técnicas de estudio de células aisladas aportó nueva información que fue incluida en la representación matemática en un

¹ Fibras de Purkinje: fibras miocárdicas que conducen el potencial de acción cardíaco. Se localizan en las paredes internas ventriculares del corazón.

modelo publicado por Noble y Difrancesco en 1985. Entre 1991 y 1994, Luo y Rudy desarrollaron una serie de modelos de propagación del potencial de acción ventricular, basados en experimentos sobre células de tejido ventricular de cerdos de Guinea, incluyendo en ellos la descripción de los cambios dinámicos en concentraciones y flujos iónicos. En 1994, el modelo de FitzHugh-Nagumo fue modificado por Rogers y McCulloch para obtener representaciones más adaptadas y realistas a la propagación en tejido cardíaco, siendo mejorado nuevamente en 1996 por Aliev y Panfilov. En 1997 y 1998 el Grupo de Electrofisiología de Oxford construyó un paquete de programas llamado *Oxsoft Heart*, donde se incluyen familias de modelos para diferentes tipos de tejidos cardíacos de mamíferos.

En algunas regiones donde la propagación del potencial de acción se realiza a lo largo de una fibra fina y delgada de tejido, por ejemplo, en el haz de Purkinje, la conducción puede modelarse como si tuviera lugar en una única dimensión espacial, en una fibra cilíndrica. El modelo correspondiente a esta simplificación es el llamado *Modelo de cable*, y fue planteado primeramente por Noble y luego retomado por Holden y Panfilov en 1977 [16]. En este modelo, la excitabilidad de la membrana es descrita mediante capacitores, mientras que las resistencias modelan el interior de las células y los canales intercelulares. Por simplicidad se supone que el espacio extracelular tiene una resistencia despreciable con respecto al intracelular, aunque puede hacerse un tratamiento más general.

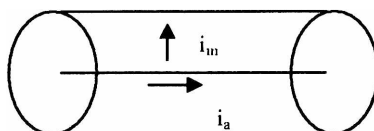


Figura 1-6-1 Modelo de cable para la propagación del potencial de acción en una dimensión espacial. La corriente i_a circula a lo largo del eje del cable mientras que la corriente de membrana i_m atraviesa la membrana circular. La resistencia axial es r_a . De acuerdo a la ley de Kirkhoff, los cambios en i_a dependen del flujo en i_m .

La Figura 1-6-1 ilustra el modelo de cable para el tejido cardíaco. La corriente axial es i_a , la corriente de membrana es i_m . Se asume que el tejido cardíaco está embebido en un reservorio de fluido extracelular, de modo que cualquier cambio en el potencial extracelular es despreciable. La fase intracelular se considera como una resistencia eléctrica simple r_m . V es el potencial transmembrana (equivalente al potencial intracelular cuando el extracelular es cero). Siguiendo la ley de Ohm, la corriente axial resulta proporcional al gradiente del voltaje:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -r_a i_a \quad (1-6-1)$$

donde r_a es la resistencia axial del cable por unidad de longitud. La corriente axial sólo puede cambiar por una corriente fluyendo a través de la membrana:

$$-\frac{\partial i_a}{\partial x} \approx \frac{\Delta i_a}{\Delta x} = \frac{i_m}{\Delta x} \quad (1-6-2)$$

Combinando las ecuaciones 1-6-1 y 1-6-2 resulta:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -r_a \frac{\partial i_a}{\partial x} = \frac{r_a i_m}{\Delta x} \quad (1-6-3)$$

La corriente de membrana es entonces proporcional a la segunda derivada del potencial de membrana V .

La corriente total de membrana i_m incluye dos componentes: la corriente iónica total i_{ion} , y la corriente capacitiva i_c . La membrana celular está compuesta por una película interna con una baja constante dieléctrica, y dos capas superficiales con una constante dieléctrica superior. Así, podemos considerar a la membrana como un condensador de placas paralelas, con una capacitancia c_m por unidad de longitud:

$$c_m \frac{\partial V}{\partial t} = i_c \quad (1-6-4)$$

Considerando a la corriente total de membrana como la suma de sus dos componentes tenemos:

$$\frac{1}{r_a} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = i_c + i_{ion} = c_m \frac{\partial V}{\partial t} + i_{ion} \quad (1-6-5)$$

Asumiendo que el potencial de acción se mueve a lo largo del cable a una velocidad constante, la distancia x recorrida en un tiempo dado t está determinado por la velocidad de conducción v , de modo que $v \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial t}$, permitiendo simplificar la ecuación resultante:

$$\frac{1}{r_a v^2} \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = c_m \frac{\partial V}{\partial t} + i_{ion} \quad (1-6-6)$$

Para un cable excitable con una relación no lineal entre corriente y voltaje para la densidad de corriente iónica J_{ion} , y considerando el límite continuo, la ecuación diferencial parcial se reescribe como:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{J_{ion}}{C_m} + D \nabla^2 V \quad (1-6-7)$$

donde C_m es la capacidad de la membrana por unidad de superficie. La densidad de corriente puede calcularse a partir de un modelo de cinética de canales iónicos, para el potencial de acción.

El coeficiente de difusión D en este modelo depende de la capacidad de la membrana por unidad de superficie C_m y de la resistencia axial r_a como $D = \frac{1}{C_m r_a}$.

Como la resistencia axial del cable por unidad de longitud r_a resulta ser dependiente del voltaje, es aquí donde surge la motivación para la introducción de un coeficiente de difusión no constante, sino con una dependencia del voltaje.

La extensión al modelo de cable para la descripción de la propagación bidimensional de frentes de onda por el tejido cardíaco se plantea aproximando el sistema por una red de resistencias eléctricas y capacitores [13], como se muestra en la Figura 1-6-2.

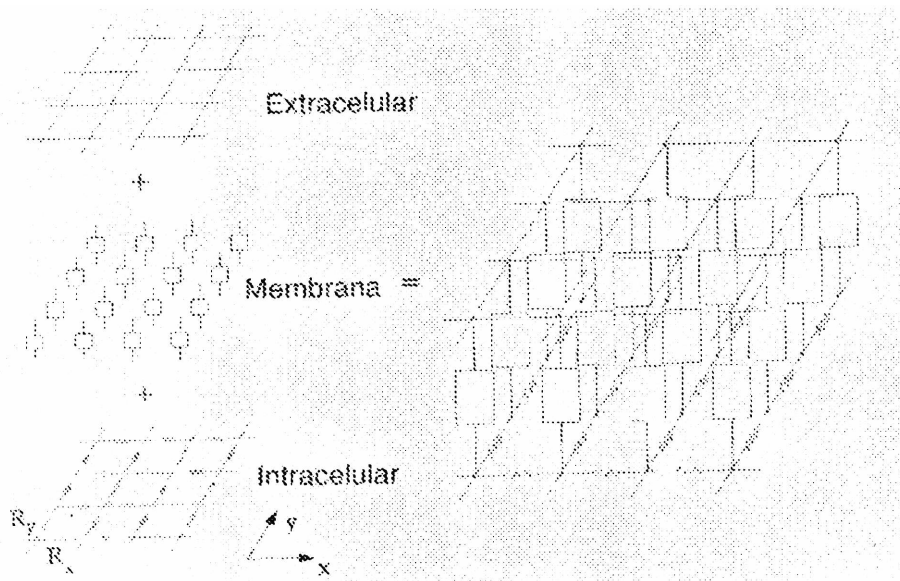


Figura 1-6-2. Red eléctrica como aproximación al modelo bidimensional de reacción-difusión para la propagación de ondas en tejido cardíaco. La diferencia en el tamaño de las resistencias representa la anisotropía del tejido. Las resistencias son menores en la dirección paralela a la de las fibras musculares (abscisa) que en la dirección perpendicular a las mismas (ordenada), de modo que $R_x < R_y$. Los capacitores que modelan la membrana representan la capacidad de la misma en paralelo con la conductividad de los canales de iones activos. Figura extraída de [13]

El sistema bidimensional puede presentar tres tipos de frente de onda: plana, circular (elíptico en caso de anisotropía), y espiral, según dónde se inicie la excitación. Si la excitación transcurre sólo a lo largo de un borde de la lámina bidimensional, se obtiene un frente de ondas planas, propagándose a una velocidad que depende del ángulo entre las fibras del tejido y la dirección de propagación. Si en cambio la excitación se origina

en un punto interior de la lámina, el frente de onda será elíptico (caso anisótropo) o circular (caso isótropo) y la velocidad de propagación depende del radio de curvatura. El tercer tipo, las ondas espirales, posee características particulares. Estas ondas son automantenidas, tienen una singularidad en su centro y pueden girar tanto alrededor de un obstáculo anatómico como de un punto cualquiera de un tejido homogéneo. Los obstáculos no excitables con bordes agudos pueden originar ondas espirales a partir de un frente de otro tipo. Estas espirales pueden girar rígidamente alrededor de un eje fijo, con su centro con velocidad cero o en una órbita circular, o bien puede mostrar un comportamiento serpenteante (*meandering*) en los cuales el centro genera figuras geométricas hipocicloides (“flores”) u otras figuras con intersecciones [17] (ver Figura 1-6-3)

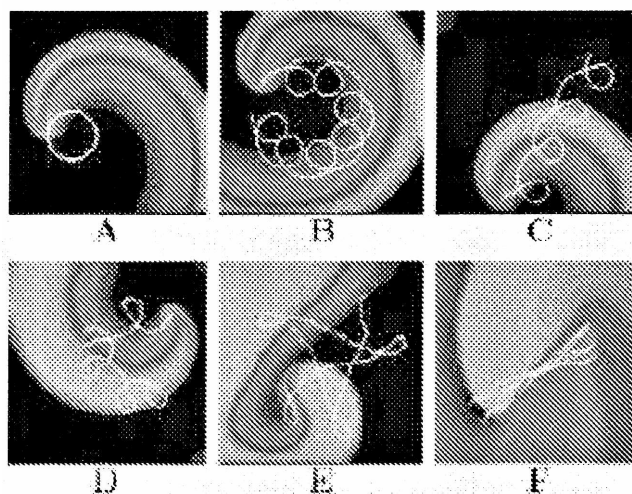


Figura 1-6-3 Algunas variedades de trayectorias de los centros de las ondas de tipo espiral. A Circular, B Epicicloide, C Cicloide, D Hipocicloide, E Hiperserpenteante, F Lineal. Figura extraída de [17].

En medios excitables heterogéneos, las espirales pueden tener movimientos de deriva, que puede ser causada por gradientes presentes en el medio. Estos gradientes pueden generarse experimentalmente con la estimulación eléctrica del tejido mediante la colocación de electrodos. Varias ondas espirales estables pueden coexistir en este tipo de medios, con distintos modos de interacción según el grado de heterogeneidad. Por debajo de un cierto valor umbral de heterogeneidad, la espiral de mayor frecuencia destruye a las otras, mientras que por encima pueden coexistir aisladas unas de otras por zonas de comportamiento turbulento.

El sistema puede presentar bajo ciertas condiciones la transición de ondas espirales a estados caóticos. La transición de ondas espirales a caos resulta de particular interés, ya que es una representación adecuada del pasaje de una taquicardia ventricular a una fibrilación ventricular.

Desde el punto de vista fisiológico, un mecanismo fundamental para la transición es el causado por las *reentradas*. La reentrada es una onda de excitación que viaja repetidamente a lo largo de una trayectoria cerrada en el músculo cardíaco. Las arritmias reentrantes son consideradas las más frecuentes y peligrosas médicamente, y pueden deberse a causas anatómicas o funcionales. La reentrada anatómica se desarrolla alrededor de un obstáculo anatómico, es decir, una región no excitable fija y delimitada. En cambio, la reentrada funcional se desarrolla en regiones homogéneas del tejido, y suele desembocar en taquicardias y fibrilación. Las reentradas han sido visualizadas directamente en capas delgadas de tejido cardíaco.

Desde el punto de vista dinámico, las transiciones pueden conducir a estados caóticos. Estudios numéricos sobre modelos de dos variables del tipo FitzHugh-Nagumo (ver Apéndice C) en medios homogéneos han mostrado que el mecanismo más simple que induce la inestabilidad tiene lugar cuando aparece una bifurcación de Hopf secundaria que lleva a la espiral de un estado de serpenteo o *meandering* a otro donde el movimiento del centro es cuasiperiódico. La transición siguiente lleva a la espiral a describir un serpenteo caótico, donde la trayectoria descrita por el centro es irregular. Una nueva transición conduce a la ruptura de las espirales. [13]

Los diversos mecanismos existentes para la transición –tanto matemáticos como fisiológicos– han sido profusamente estudiados; en la Referencia [17] puede encontrarse una revisión detallada de los mismos. El control de la inestabilidad de las ondas espirales, a través del bloqueo o inactivación de los mecanismos, podría evitar la transición hacia la fibrilación cardíaca.

Estudios de tipo teórico han mostrado que el movimiento del centro de la espiral de reentrada, bajo ciertas condiciones se ve reflejado en el pseudo-electrocardiograma resultante, identificándose en ellos diferentes arritmias. En la referencia [18] Starmer y colaboradores estudiaron el rol de las corrientes de repolarización durante las reentradas, en un modelo bidimensional del tipo FHN para un conjunto de células idénticas. Reduciendo las corrientes repolarizadoras, han encontrado que se generan reentradas funcionales: una repolarización prolongada resulta en un movimiento no estacionario del centro de la espiral.

En la Tabla 1-6-4 presentamos la clasificación más frecuente de las taquiarritmias cardíacas en base al comportamiento de las ondas espirales: espirales estables, espirales serpenteantes (cuasi periódicamente y de modo caótico) y ruptura de espirales.




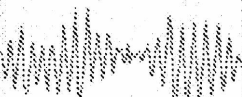

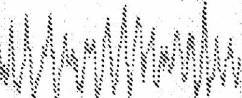

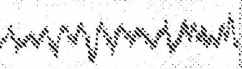
Mecanismo subyacente	Dinámica espacial	Electrocardiograma	Presentación clínica
Onda espiral estable			TV monomórfica
Onda espiral con serpenteo casi periódico			Tasas de puntos
↓	↓	↓	↓
Onda espiral con serpenteo caótico			TV polimórfica
↓	↓	↓	↓
Disgregación de ondas espirales			FV

Tabla 1-6-4 Tipos de ondas espirales y sus manifestaciones clínicas. Primera columna: características de las ondas. Segunda columna: ondas y recorrido de los centros de las espirales. El en caso de ruptura de espirales se muestra el estado resultante. Tercera columna: registro electrocardiográfico. Cuarta columna: Taquiarritmias ventriculares. FV: fibrilación ventricular, TV: taquicardia ventricular. Figura extraída de Referencia [13]

1-7 Referencias

- [1]. *Exploring complexity*. G. Nicolis, I. Prigogine. W.H. Freeman and Cia Editors. New York. 1989
- [2] PhD Thesis, *Procesos de Autoorganización en sistemas biológicos*. Damián Strier, Buenos Aires, 2002
- [3] PhD Thesis *Controlling turbulence and pattern formation in chemical reactions* Mathias Bertram, Berlín, 2002
- [4] PhD Thesis *Simulación de reacciones químicas catalizadas sobre superficies homogéneas y fractales*. Antonio Gómez Labrador, Sevilla, 2005.
- [5] R. Noyes, R. Field, E. Körös. *Journal of the American Chemical Society*, 94 25 (1972)
- [6] *The Theory and Applications of Reaction-Diffusion Equations – Patterns and Waves*. Peter Grindrod, Clarendon Press, Oxford. Second Edition 1996
- [7] C. Roussel, M Roussel, *Progress in Biophysics & Molecular Biology* 86 (2004) 113-160
- [8] *Chaos, a Introduction to Dynamical Systems*. K. Alliwod, T. Sauer, J. Yorke. Springer 1996
- [9] *Oscillations. Waves and Chaos in chemical kinetics*. Stephen K. Scott. Oxford University Press, 1995
- [10] Q.Ouyang, HSwinney, G. Li. *Phys. Rev. E* 84 (2000) 5
- [11] A. Muñuzuri, V. Pérez-Villar, M. Markus *Phys. Rev. E* 79 (1997) 1941-1944
- [12] *Dinámica de reacciones químicas oscilatorias*. Darío Scolari, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP (2006) (GSC)
- [13] *Cardiac Electrophysiology: from cell to bedside*. Zipes J. Jalife. Ed. Marbán. 4^{ta} Edición. Madrid, 2006
- [14] I. Irurzun, P. Bergero C. Cordero; M. Defeo; J.L. Vicente, E. Mola *Chaos, Solitons and Fractals* 16 (2003) 699-708 GSC

[15] D. Andrés, I. Irurzun, E. Mola, J. Mitelman. *Applied Physics Letters* 89 (2006) 144111-144113 GSC

[16], *Computation of excitation and propagation in inhomogeneous mammalian ventricular tissue*. PhD Thesis Zenglan Li, School of Biomedical Sciences, University of Leeds, UK, 2001

[17] Fenton, E. Cherry, H Hastings, H. Evans. *Chaos* 12 (2002) 852-892

[18] C. Starmer, D. Romashko, R. Reddy, Y. Zilberter, J. Starobin, A. Grant, V. Krinsky *Circulation* 92 (1995) 595-605

Segunda Parte

Patrones espaciotemporales en el modelo de Bär

2-1 Resumen

En esta parte del presente trabajo se analizan los efectos de la difusividad en la formación de patrones espaciotemporales en el régimen excitable del Modelo de Bär en 2 dimensiones.

Este estudio se centra en los estados turbulentos, incluyendo aquellos de ruptura de espirales. Se exploraron dependencias tanto lineales como cuadráticas del coeficiente de difusión con la concentración del activador. Incorporando al modelo una dependencia lineal negativa del coeficiente de difusión con la concentración de activador se encontró una inhibición de la inestabilidad de espirales, mientras que la dependencia lineal positiva no arrojó resultados novedosos. Dependiendo de las condiciones de contorno, la inhibición para dependencia lineal negativa es total (bajo condiciones de contorno de no flujo) o sólo retardada (condiciones de contorno periódicas). La zona caótica es cualitativamente modificada con este tipo de dependencia.

Con respecto a variaciones de tipo cuadrática positiva del coeficiente de difusión se reportan aquí modificaciones notables en la estadística de defectos de estados turbulentos. En el caso de dependencia cuadrática negativa surge una dependencia notable de las condiciones iniciales.

Algunos de los resultados obtenidos se encuentran publicados en el artículo *Spatiotemporal patterns in the Bär model induced by concentration-dependent diffusivities*, Chemical Physics Letters 445 (2007) 157-161.

2 –2 Introducción

Diversos patrones espaciotemporales como patrones tipo círculos concéntricos, ondas espirales y turbulencia han sido observados en medios excitables, y convertido en objeto de modelos matemáticos. En particular, los estados con comportamientos turbulentos han sido estudiados extensamente, tanto de modo teórico como experimental [1-4].

La formación de patrones, modelada mediante ecuaciones de reacción-difusión ha sido mayormente estudiada considerando difusión constante. Sin embargo, este es un caso excepcional. En las reacciones químicas superficiales, por ejemplo, este caso corresponde al modelado de un adsorbato no interactuante que ocupa sólo un sitio de la superficie, considerando dicha superficie como un arreglo de sitios equivalentes. En sistemas reales, diversos factores como la presencia de fuerzas intermoleculares, las interacciones mediadas por sustrato e incluso el bloqueo de sitios adyacentes por adsorbatos, pueden ser los responsables de coeficientes de difusión que varían con el cubrimiento [5-6]. Se han considerado también otros modos de acoplamiento no triviales [9-10].

Existe también un gran número de otros sistemas en los cuales el coeficiente de transporte depende fuertemente de las concentraciones locales: transporte activo a través de canales iónicos en la célula, transporte de glucosa glucosa-dependiente, transporte autocatalítico de protones, transporte de péptidos protón-dependiente, e incluso procesos de dinámica de poblaciones [11-13].

En general, el significado de los términos de transporte no puede interpretarse de un modo sencillo. Estos términos difusivos en las ecuaciones de reacción-difusión pueden pensarse, no como términos de transporte genuinos, sino como una manifestación de la presencia en el sistema de escalas rápidas incluidas en la descripción mediante el parámetro ϵ (ver Ec. 2-4-1). Entonces, estos términos aparecen como consecuencia de la existencia de correlaciones locales entre las concentraciones debidas a las escalas rápidas.

Roussel y colaboradores estudiaron la dependencia de la difusividad con la concentración en el modelo de medio excitable de Gray-Scott. Este modelo de dos variables fue implementado en una dimensión espacial [5]. En el trabajo citado, Roussel mostró que la dependencia con la concentración puede inducir una transición de comportamiento auto replicante a patrones estacionarios, sin cambio en la difusividad relativa entre activador e inhibidor.

En el caso del modelo de Bär implementado en una dimensión espacial y con condiciones de contorno de no flujo, Roussel reportó la existencia de un efecto estabilizador generado por la dependencia de la difusión con la concentración [6]. También en una dimensión espacial y sobre el modelo de Bär, Zimmermann y

colaboradores [7] estudiaron la transición del sistema desde estados con propagación estable de pulsos al comportamiento espaciotemporal caótico. Este estudio resulta de interés ya que el abordaje experimental de un sistema real unidimensional (canales estrechos de actividad catalítica) pueden ser realizados mediante técnicas microlitográficas.

En este trabajo, nosotros estudiamos el modelo de Bär en 2 dimensiones espaciales, considerando condiciones de contorno periódicas [1, 2]. Se analizaron los efectos sobre los patrones generados por este modelo, considerando la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración del activador.

El foco del trabajo se estableció en los estados turbulentos. El desarrollo de estos estados es un tópico relevante en diversos problemas biológicos [17-21]. Actualmente es aceptado que las arritmias ventriculares son generadas por la existencia de ondas espirales de actividad eléctrica en el músculo cardíaco. La evolución de este estado a la fibrilación ventricular implica una transición de un estado dominado por patrones de tipo espirales a otro estado caótico o turbulento. La elucidación de la influencia de los procesos de transporte en el desarrollo de estados caóticos puede ser relevante en el tratamiento de estas arritmias y en el diseño de drogas para tal fin.

Los estados turbulentos han sido caracterizados realizando la estadística de defectos. Las variaciones del número medio de defectos y su varianza son cantidades relacionadas con la excitabilidad del medio. Recientemente se ha mostrado que la estadística de defectos es dependiente de la dimensión del sistema dinámico, así como de la existencia de ruido. En este trabajo mostramos además que la estadística de defectos resulta alterada por las características del proceso difusivo que tiene lugar en el sistema.

Se reseña también el método HS (*Hierarchical Structure*) desarrollado en 1994 por She y Leveque para la caracterización de sistemas complejos extendidos espacialmente, como una alternativa al estudio de estadística de defectos [30].

2-3 La reacción $\text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt}\{110\}$

Descripción del mecanismo en base a evidencias experimentales

La reacción de oxidación de CO sobre superficies de platino $\text{Pt}\{110\}$ en condiciones de alto vacío es –dentro de las reacciones químicas catalizadas heterogéneamente– la situación experimental donde mejor se aprecia la formación espontánea de patrones. Para temperaturas bajas ($T < 500 \text{ K}$) se han detectado espirales, frentes y pulsos solitarios, mientras que con temperaturas mayores $T > 540 \text{ K}$ se han observado ondas estables y turbulencia.

En la Figura 2-3-1 se muestran imágenes de la reacción obtenidas mediante microscopía PEEM (microscopía por fotoemisión de electrones). Las series temporales obtenidas a partir de la filmación de la reacción han sido también objeto de estudio desde la topología, buscando una caracterización de los estados turbulentos a partir de la reconstrucción de los atractores [22].

Estos comportamientos son compatibles con los modelados por los sistemas de reacción-difusión.

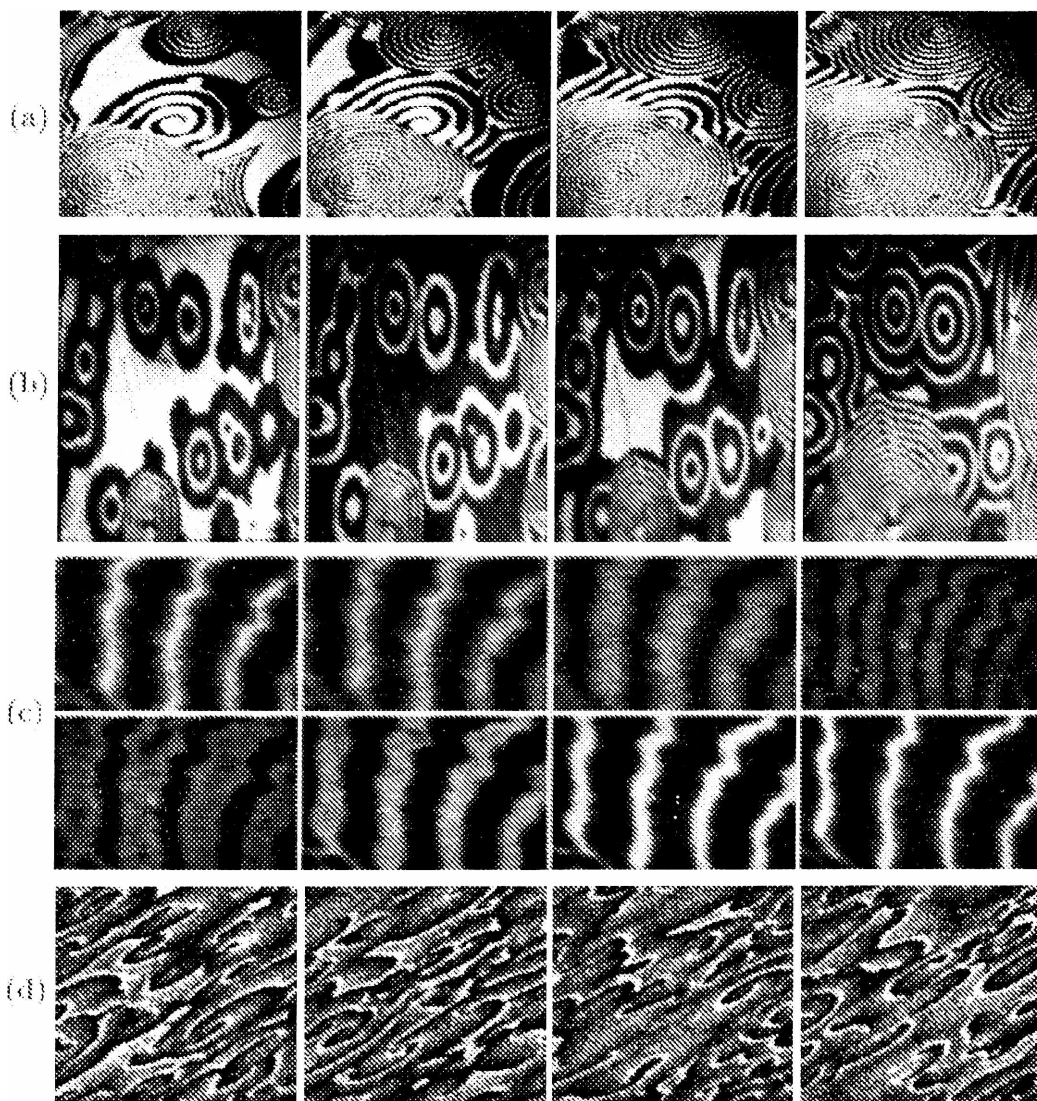


Figura 2-3-1 Imágenes de patrones espaciotemporales generados durante la reacción de oxidación de CO sobre Pt{110}, obtenidas mediante microscopía PEEM. Las áreas oscuras corresponden a regiones con alto cubrimiento de oxígeno; las claras indican zonas con alto cubrimiento de CO. (a) Espirales rotantes, (b) Patrones tipo círculos concéntricos, (c) ondas estacionarias, (d) Turbulencia (temperatura $T = 536 \text{ K}$, $p_{\text{co}} = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, $p_{\text{o}} = 20.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). El tamaño de las imágenes individuales es (a) $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, (b) $200 \times 300 \mu\text{m}^2$, (c) $300 \times 200 \mu\text{m}^2$, (d) $360 \times 360 \mu\text{m}^2$. La recopilación de imágenes fue tomada de la referencia [8]

La reacción de oxidación de CO sobre Pt{110} es de particular interés además porque es estrictamente bidimensional (sólo tiene lugar sobre la superficie) e isotérmica (el calor de reacción es rápidamente absorbido por el cristal de Platino). Otro factor que la hace atractiva es que sólo intervienen dos especies reactantes, CO adsorbido y O, los cuales forman CO_2 en una etapa simple de reacción. La reacción superficial es dependiente del cubrimiento de ambas especies. Los parámetros externos de control

están dados por la temperatura de la superficie T y las presiones parciales de CO y O_2 , que pueden ser ajustadas de modo independiente. Bajo condiciones isotérmicas ($T < 600 \text{ K}$) y de baja presión ($p < 10^{-3} \text{ mbar}$), la oxidación de CO sobre superficies simples de platino tiene lugar vía el mecanismo de Langmuir- Hinshelwood, mediante el cual ocurren cambios estructurales en la superficie mediados por el CO [8].

El esquema de la reacción es entonces como sigue:



donde $*$ denota un sitio libre de adsorción, $_g$ indica fase gaseosa y $_{ad}$ denota las especies adsorbidas.

Las moléculas de oxígeno y CO se adsorben antes de que tenga lugar la reacción debido a la existencia de una alta barrera de energía en la fase gaseosa. La adsorción de O_2 es disociativa. Las moléculas de CO se encuentran menos fuertemente ligadas sobre la superficie que los átomos de oxígeno, por lo cual pueden desorberse o difundir por la superficie. Estos procesos son despreciables para el oxígeno adsorbido en las condiciones usuales de experimentación. ($T < 600 \text{ K}$). A temperaturas superiores a 300 K , el dióxido de carbono producido se desorbe inmediatamente, dejando dos sitios libres para la desorción. El mecanismo se ilustra a continuación, en la Figura 2-3-2.

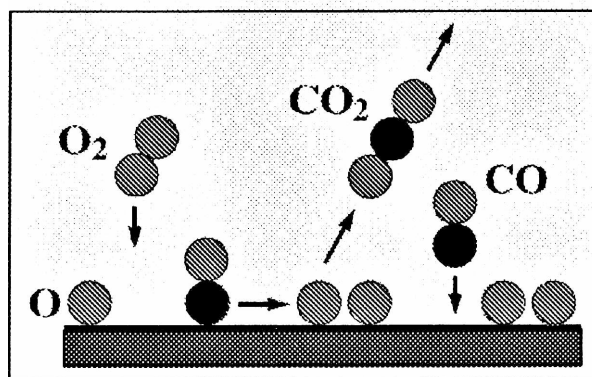


Figura 2-3-2 . Esquema ilustrativo del mecanismo básico de la reacción de oxidación de CO : adsorción de moléculas de CO y O_2 , difusión de CO , y finalmente, reacción.

En un amplio rango de parámetros, el sistema presenta un comportamiento biestable entre un estado reactivo, con alto cubrimiento de oxígeno, y un estado no reactivo, con alto cubrimiento de CO. La inhibición de adsorción es asimétrica: el oxígeno adsorbido forma una estructura abierta donde las moléculas de CO pueden adsorberse y reaccionar, mientras que sobre los sitios ocupados con CO se inhibe la adsorción de oxígeno, envenenando la reacción en el caso de tener un cubrimiento completo de CO.

Existe un mecanismo adicional, inducido por el sustrato: la transición de fase estructural en la capa del sustrato. La superficie limpia de Pt{110} se reconstruye en una estructura de tipo 1 x 2 (ver Figura 2-3-3), que es revertida por la adsorción de moléculas de CO. La adsorción de oxígeno es más favorable en la fase 1 x 1, de modo que la transición de fase puede generar una oscilación entre los dos estados con diferente actividad catalítica.

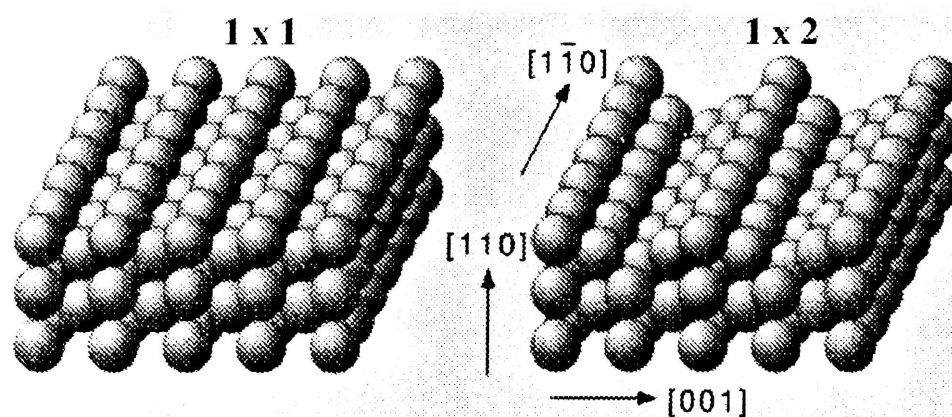


Figura 2-3-3. Estados correspondientes a la transición de fase estructural en la superficie de Pt{110}, inducida por el cubrimiento de CO. Izquierda: alto cubrimiento. Derecha: bajo cubrimiento.

El mecanismo de las oscilaciones puede ser comprendido del siguiente modo: comenzando con un cubrimiento parcial de CO en la fase 1 x 1, la velocidad de adsorción del oxígeno es alta. El consumo de las moléculas adsorbidas de CO resulta entonces elevado, disminuyendo el cubrimiento. Por debajo de un valor crítico del cubrimiento de CO la superficie se reconstruye en la fase 1 x 2, sobre la cual la adsorción de oxígeno será baja. Como consecuencia, el cubrimiento de CO aumenta, y al superar cierto valor umbral, la reconstrucción es invertida, regresando así al estado inicial de fase 1 x 1 con alto cubrimiento de CO. La transición 1 x 2 a 1 x 1 comienza para un cubrimiento de CO de 0.2 y se completa para un valor de 0.5.

El acoplamiento espacial a lo largo de la superficie catalítica es provisto por dos mecanismos diferentes. En primer lugar, la difusión espacial de moléculas de CO da lugar a un acoplamiento local entre sitios vecinos. La difusión es rápida a lo largo de la orientación $\{1\bar{1}0\}$ de la superficie de Pt $\{110\}$, mientras que es menor en un factor de 2

en la dirección paralela a la orientación $\{001\}$. Debido a esta anisotropía en la difusión, los patrones espaciales que se generan en el sistema están deformados elípticamente. El segundo mecanismo es el acoplamiento espacial vía la fase gaseosa como consecuencia del balance de masa en la reacción. Como el camino libre medio en la fase gaseosa es en general mayor que el tamaño de la cámara donde tiene lugar la reacción (debido a las presiones parciales de los reactivos), las variaciones locales en la presión parcial que resultan del consumo de los reactantes se extienden rápidamente y afectan al sistema completo. El acoplamiento por este segundo mecanismo puede pensarse entonces como global.

Modelado del comportamiento cinético y espaciotemporal de la reacción

Un modelo simple propuestos para la descripción de esta reacción sobre sustrato de Pt{110}, denominado KEE, fue propuesto por Krische, Eiswirth y Ertl en 1992 [23] como extensión de un modelo de dos variables (Bär, Zülicke, Eiswirth, Ertl [24]) que no incluía los cambios estructurales en la superficie. El modelo consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, basado en la descomposición de la reacción en etapas elementales. Retomando el esquema planteado para la reacción en las etapas elementales (2-3-1) a (2-3-4), dado que el CO_2 constituye un producto inerte y los otros gases exhiben pequeñas variaciones en sus presiones parciales, puede suponerse que no son esenciales en la descripción del mecanismo. Ese mecanismo tampoco incorpora los grados de libertad espaciales. Las variables relevantes son entonces los cubrimientos O_{ad} , CO_{ad} y el cubrimiento de sitios libres. La descripción así planteada, considerando 3 variables, puede ser simplificada aún más. Dado que las variables satisfacen la restricción de que la suma de los cubrimientos de las tres especies debe ser igual a la unidad, puede eliminarse una de las cantidades involucradas. Las variables elegidas son CO_{ad} y O_{ad} y sus cubrimientos son representados por u y v , respectivamente.

El modelo KEE de dos variables describe aceptablemente el dominio de oscilaciones en el plano definido por las presiones parciales de CO y O_2 respectivamente, mostrando un acuerdo semicuantitativo con los resultados experimentales.

Sin embargo, este modelo tan simplificado no da cuenta de las oscilaciones observadas para ciertos valores de los parámetros [23], debiendo incorporarse el efecto de la transición de fase estructural mediante el agregado de una tercera variable. La variable w es entonces incluida en el modelo, denotando la fracción de sitios de la superficie con estructura 1×1 .

El conjunto de ecuaciones resultante es:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k_1 p_{co} S(CO) - k_2 u - k_3 uv \quad (2-3-5)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k_4 p_{o_2} S(O_2) - k_3 uv \quad (2-3-6)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_5 [f(u) - w] \quad (2-3-7)$$

En las ecuaciones (2-3-5) a (2-3-7), k_3 representa la velocidad de producción de dióxido de carbono, k_2 representa la constante de velocidad de desorción de las moléculas de CO. Las constantes k_1 y k_4 , representan las velocidades con que el CO y O_2 impactan la superficie, a una presión unitaria, respectivamente. Se calculan a partir de la teoría cinética de los gases asumiendo un comportamiento ideal:

$$k_i = \frac{N_A}{\theta_M} \sqrt{2\pi M_i RT} \quad (2-3-8)$$

donde θ_M es el número de sitios en una monocapa y M_i es el peso molecular de la especie.

Las cantidades p_{co} y p_o son las presiones parciales de CO y oxígeno, respectivamente. Las variables u y v toman valores en el intervalo de 0 a 1. El parámetro k_5 denota la constante de velocidad de la transición de fase (dependiente de la temperatura).

Los coeficientes de adherencia de CO y oxígeno vienen dados por las expresiones:

$$S(CO) = S_{co} (1 - u^3) \quad (2-3-9)$$

$$S(O_2) = S_{o_2} (1 - u - v)^2 \quad (2-3-10)$$

Los parámetros s_{co} y s_{o_2} representan las probabilidades de adherencia para la adsorción de CO y oxígeno sobre la superficie limpia. El término $(1 - u^3)$ en el coeficiente de adherencia de CO describe un efecto precursor: las moléculas de CO pueden ocupar el estado *on top* de otra molécula de CO y luego difundir sobre la superficie. El coeficiente de adherencia no cambia notablemente para valores pequeños del cubrimiento de CO [23]. El exponente cúbico proviene de la suposición de que el número promedio de sitios ocupados por la molécula de CO antes de la desorción es 3. La adsorción disociativa del oxígeno conduce a una cinética de segundo orden en la fracción de sitios vacantes $(1 - u - v)$.

Introduciendo las expresiones (2-3-9) y (2-3-10) en (2-3-5) y (2-3-6) respectivamente, resulta:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k_1 p_{co} S_{co} (1 - u^3) - k_2 u - k_3 uv \quad (2-3-11)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = k_4 p_{o_2} S_{o_2} (1 - u - v)^2 - k_3 uv \quad (2-3-12)$$

Junto a la expresión (2-3-7) estas últimas forman el modelo KEE de tres variables.

La función $f(u)$ en (2-3-7) es el valor de equilibrio de w , determinado por el cubrimiento de CO. En el modelo original, se utilizó una aproximación de $f(u)$, pero más adelante se introdujo una dependencia funcional:

$$f(u) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{u_0 - u}{\delta u}\right)} \quad (2-3-13)$$

propuesta a partir de un ajuste de datos experimentales obtenidos por técnicas de LEED (difracción de electrones lentos) y STM (microscopía de efecto túnel) [23, 25]. La forma funcional de $f(u)$ corresponde a una sigmoidea, se muestra en la Figura 2-3-4.

El parámetro u_0 determina el valor umbral por encima del cual la cantidad de moléculas de CO adsorbidas producen una transición de fase en la estructura superficial. La cantidad δu especifica la forma del escalón.

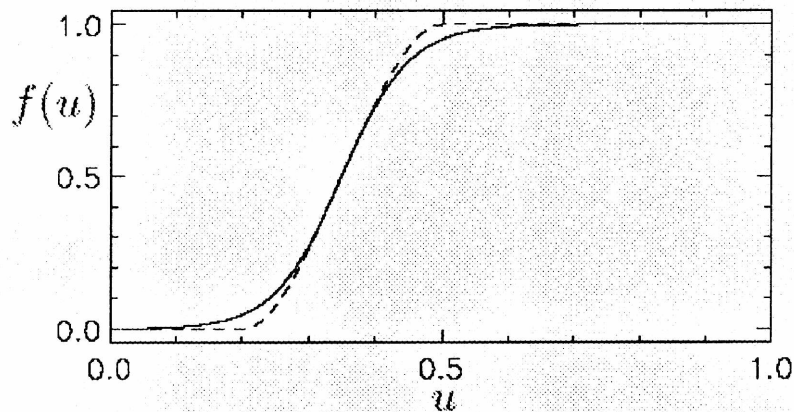


Figura 2-3-4 Función $f(u)$ para los parámetros $u_0 = 0.35$ y $\delta u = 0.05$ (línea sólida) y su aproximación original (línea de trazos). Por debajo de $u = 0.2$ la superficie se encuentra casi totalmente en la fase reconstruida 1×2 . Por encima de $u = 0.5$ la superficie se encuentra en su mayoría en la fase 1×1 .

En las referencias [23, 26] se presentan resultados de este modelo. Sin embargo, el modelo KEE genera estados caóticos para valores no realistas de los parámetros, y predice zonas de biestabilidad más anchas que las observadas experimentalmente.

Verdasca et al [9] incluyeron el acoplamiento espacial a la descripción matemática, encontrando que la región de oscilaciones pierde estabilidad. En dos dimensiones espaciales, en estas condiciones, el modelo predice para valores realistas de los parámetros la existencia de patrones estacionarios simétricos de tipo Turing (Figura 2-3-5), representando la continuación del dominio oscilatorio para valores decrecientes de las presiones parciales de CO y O₂. Este modelo resulta adecuado para la descripción de patrones de tipo simétrico.

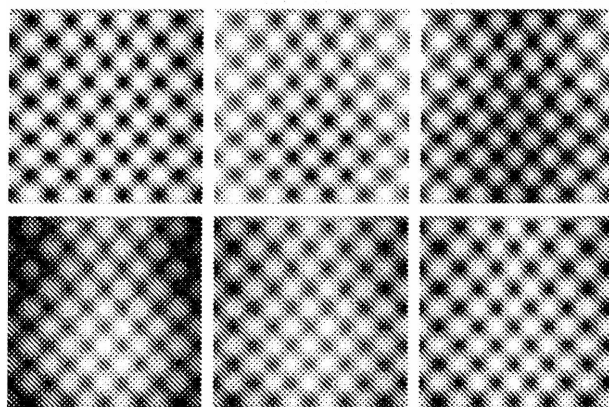


Figura 2-3-5 Patrones de Turing generados por el modelo propuesto por Verdasca, con condiciones periódicas de contorno. Figura obtenida de la referencia [9].

El acoplamiento espacial es introducido mediante la difusión de CO, la cual es muy grande comparada con la difusión de O. La difusión sobre la superficie Pt{110} es, como vimos, anisotrópica. El coeficiente D debe tener en cuenta las orientaciones cristalográficas {110} y {001}

$$D\Delta u = D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (2-3-14)$$

La anisotropía en la difusión es eliminada escaleando ambas constantes D_x y D_y a la unidad.

Además de la difusión superficial introducida en la ecuación de la variable u , en el modelo se considera el acoplamiento con la fase gaseosa. Durante la reacción oscilatoria, la presión parcial de CO varía periódicamente, de modo que debe ser considerada como una variable extra, para la cual debe plantearse una ecuación de balance:

$$\frac{dp_{co}}{dt} = \frac{J_{i\delta}}{V} \left[p_{coe} - p_{co} \left(1 + \frac{V_{ML}}{J_{i\delta} A} \int_A dr^2 \left\{ k_1 p_{co} \left[1 - \left(\frac{u}{u_s} \right)^3 \right] - k_2 u \right\} \right) \right] \quad (2-3-15)$$

La constante $J_{i\delta}$ denota el flujo de gas hacia adentro y hacia fuera del reactor, V es el volumen de la cámara de vacío, A es el área de la superficie catalítica y p_{coe} es la presión de CO en la entrada de gas. En la Tabla 2-3-6 se muestran los parámetros y variables utilizadas.

La variación espacial de p_{co} es despreciada, ya que en las condiciones de alto vacío del experimento, el camino libre medio de las moléculas del gas es mucho mayor que las dimensiones de la superficie del cristal.

La integral en la ecuación anterior es tomada sobre la superficie completa. La intensidad del acoplamiento global depende del parámetro V_{ML} , que es el volumen de una monocapa de CO en las condiciones mencionadas.

Variable	u cubrimiento de CO		
	v proporción de superficie en la estructura 1x1		
	w cubrimiento de O		
Parámetro			
CO	k_u	velocidad de adsorción	$4.18 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ Torr ML}^{-1}$
	S_0	coeficiente de sticking	1
	u_s	Cubrimiento de saturación	1
O2	k_w	velocidad de adsorción	$7.81 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ Torr ML}^{-1}$
	S_{w1}	coeficiente de sticking en 1x1	0.6
	S_{w2}	coeficiente de sticking en 1x2	0.4
	w_s	cubrimiento de saturación	0.8
Velocidades con $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$			
$k3$	reacción	$A_3 = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$E_r = 10 \text{ kcal/mol}$
$k2$	desorción de CO	$A_2 = 2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$	$E_d = 38 \text{ kcal/mol}$
$k5$	transición de fase	$A_5 = 200 \text{ s}^{-1}$	$E_u = 7 \text{ kcal/mol}$
D	coeficiente de difusión	$10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (alta T)	
$J_{i\sigma}$	velocidad de bombeo	360 l s^{-1}	
V	volumen de la cámara	55 l	

Tabla 2-3-6. Parámetros y variables del modelo KEE. ML: monocapa.

El modelo KEE planteado con 3 variables -(2-3-11), (2-3-12) y (2-3-7)- puede ser simplificado mediante la eliminación adiabática de la variable v , que representa el cubrimiento de oxígeno. Para su eliminación, se iguala a cero la derivada en la expresión (2-3-12), obteniéndose la variable v en función de u . Luego, la expresión obtenida para $v(u)$ resultante debe introducirse en (2-3-11).

Finalmente, reescalando las variables restantes, se llega a la forma final conocida como Modelo de Bär [27]. Así planteado, el modelo resulta una versión linealizada del modelo FitzHugh-Nagumo (ver Apéndice C)

2-4 El modelo de Bär.

Antecedentes con coeficiente de difusión constante.

El modelo de Bär es una modelización de la oxidación de CO sobre superficies de Pt{110} en condiciones de alto vacío, basado en el planteo de las etapas elementales de reacción. Incluye además acoplamiento espacial por medio de la difusión de CO en la superficie y la interacción entre la reacción y la fase gaseosa. Este acoplamiento provee una vía rápida de sincronización para la superficie completa, y compite con el acoplamiento local dado por la difusión superficial de CO.

Matemáticamente, el modelo de Bär es un modelo de reacción-difusión de dos variables, el cual ha sido bien caracterizado asumiendo un medio espacialmente homogéneo y coeficientes de difusión constantes [2]. En el modelo los parámetros relevantes son b –el umbral de excitación- y ε –la relación de escalas de tiempo entre la variable rápida, -o activador- u , y la variable lenta -o inhibidor-, v . La variable rápida tiene en su descripción dinámica un término difusivo.

El modelo puede escribirse como:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= \nabla(D\nabla u) - \frac{1}{\varepsilon} u(u-1)\left(u - \frac{v+b}{a}\right) \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= f(u) - v\end{aligned}\tag{2-4-1}$$

donde $f(u)$ viene dada por:

$$\begin{array}{ll} 0 & u < 1/3 \\ 1 - 6.75 u (u-1)^2 & 1/3 \leq u \leq 1 \\ 1 & u > 1 \end{array}\tag{2-4-2}$$

Tanto en el caso del modelo estándar de FitzHugh-Nagumo, así como en el modelo Oregonator, se propone una relación proporcional entre la producción de inhibidor y la concentración de activador.

La forma particular de $f(u)$ propuesta en el modelo de Bär fue planteada para el tratamiento de la reacción química $\text{CO} + \text{O}_2$ sobre Pt{110}. La función, mostrada en la

Figura 2-3-4, tiene como efecto establecer una limitación en la producción de inhibidor v por encima de un umbral dado por el valor $1/3 u$.

Análisis dinámico del sistema. Puntos fijos, transiciones.

La forma de $f(u)$ (2-4-2) planteada conduce a dos puntos fijos inestables para condiciones excitables del modelo. El retraso en la producción de inhibidor facilita la propagación de pulsos para valores inusualmente grandes de ϵ , en la versión unidimensional.

El sistema modela un medio excitable para valores pequeños positivos de b y $a < 1+b$.

El análisis de estabilidad del sistema -sin considerar la difusión- conduce a la existencia de 3 puntos fijos, uno estable para $b = 0$ y dos inestables. El punto fijo inestable más grande no aparece en el modelo de FitzHugh Nagumo.

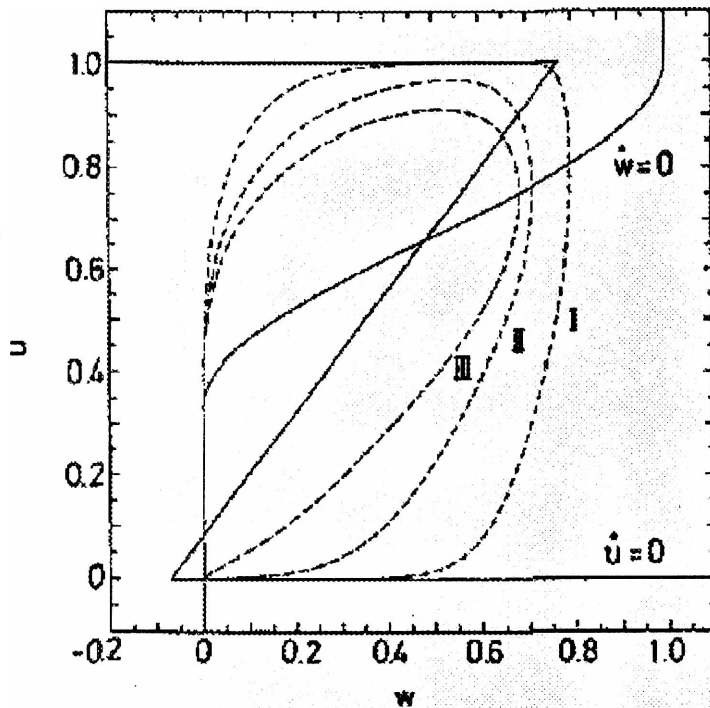


Figura 2-4-1. Nullclines para el Modelo de Bär, para $a = 0.84$ y $b = 0.07$. La variable w del gráfico corresponde a la variable v en este trabajo. La línea punteada muestra los perfiles de pulsos correspondientes a diferentes valores de ϵ (I, $\epsilon = 0.04$; II, $\epsilon = 0.07$; III, $\epsilon = 0.10$). Imagen tomada de Bär et al [28]

Cuando el modelo es resuelto numéricamente en dos dimensiones espaciales, a medida que los parámetros ϵ y b se modifican, surge una amplia diversidad de patrones espaciotemporales.

El sistema exhibe espirales estables rotantes en el rango $0.010 < \epsilon < 0.069$. Para $\epsilon \approx 0.069$ estas espirales se vuelven inestables a través de un mecanismo conocido como serpenteo o *meandering*. En este mecanismo, los centros de las espirales comienzan a moverse, las espirales interactúan y comienzan a desintegrarse. El serpenteo es un mecanismo observado en aquellos sistemas con una producción retrasada de inhibidor. A medida que se avanza con valores de $\epsilon \geq 0.07$ las espirales están completamente rotas y el sistema presenta comportamiento turbulento. En la Figura 2-4-2 se muestra el desarrollo temporal de la turbulencia para $\epsilon = 0.08$, $a = 0.84$, $b = 0.07$ a partir de una onda plana rota como condición inicial. Para $\epsilon = 0.2245$ el sistema presenta una bifurcación de Hopf (ver Apéndice A).

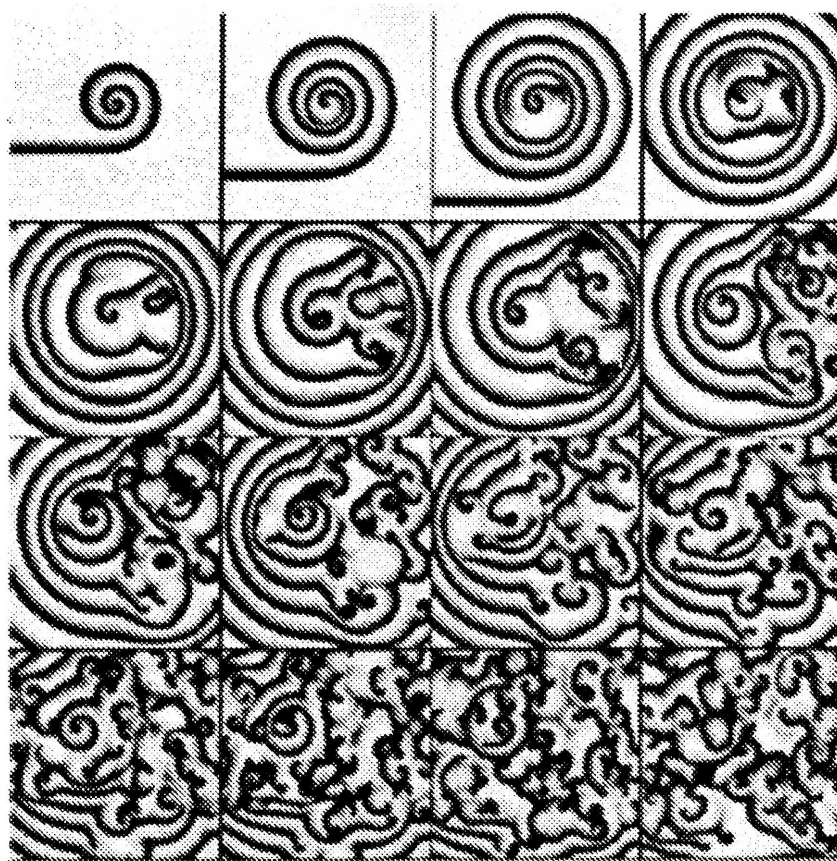


Figura 2-4-2. Desarrollo de turbulencia para $\epsilon = 0.08$, $a = 0.84$, $b = 0.07$. La condición inicial fue una onda plana rota. El área mostrada de cada imagen individual es de 100×100 puntos de una red de 256×256 ($dx = 0.39$, $dt = 0.031$). El intervalo de tiempo entre figuras es de 6.41 pasos. El nivel de gris es proporcional a la concentración del inhibidor. Figura tomada de [1]

La relación de dispersión en un medio excitable presenta un período mínimo τ_{\min} por debajo del cual no existen soluciones de ondas viajeras periódicas. Cuando el parámetro de control ϵ es incrementado, τ_{\min} crece más rápidamente que el período de rotación de las espirales, τ_0 de acuerdo a las leyes de escala típicas:

$$\tau_{\min} \sim \epsilon^\alpha \quad (2-4-3)$$

$$\tau_0 \sim \epsilon^\gamma \quad (2-4-4)$$

con $\alpha > \gamma$. Cálculos numéricos realizados en el modelo de Bär arrojaron valores aproximados de 0.07 para α y 0.04 para γ [28].

Las espirales se vuelven inestables si los dos valores τ_{\min} y τ_0 convergen, ya que la secuencia periódica de ramas de la espiral debe satisfacer la relación de dispersión $\tau_0 > \tau_{\min}$.

La inestabilidad de las espirales ocurre cuando el centro de la espiral comienza a serpentear convirtiéndose en una fuente de ondas periódicas en movimiento. El centro de la espiral aumenta su velocidad al aumentar ϵ , de modo que el efecto Doppler se hace cada vez más notorio, generando una gran variación en el período de las ramas internas de la espiral. En la dirección de propagación del centro de la espiral se observa que el espacio entre las ramas es menor. Finalmente, cuando el menor período causado por el efecto Doppler cae por debajo del período mínimo del sistema τ_{\min} , las ondas adyacentes interactúan y se destruyen, creando los defectos.

Como las leyes de escala se suponen universales, se esperaría encontrar un comportamiento similar en otros sistemas. Sin embargo, como la ley de escala es usualmente válida para valores pequeños de ϵ , y como τ_0 crece muy rápidamente para ϵ grandes y finalmente diverge en el límite de existencia de espirales, los períodos τ_{\min} y τ_0 no se aproximan. Es decir, la inclusión de un retraso en la producción de inhibidor, que permite la existencia de espirales para valores elevados de ϵ y favorece además la conservación de las leyes de escala, habilita el fenómeno de ruptura de las espirales.

Este mecanismo de ruptura de espirales, que no presupone la existencia de perturbaciones externas ni de inhomogeneidades en el medio, se ha propuesto también como uno de los posibles responsables de la fibrilación cardíaca. Se lo ha observado también en la reacción BZ [29].

La ruptura de espirales ha sido observada para valores de b menores que $b = 0.18$ para $a = 0.84$. En el régimen excitable, la ruptura está siempre precedida por el serpenteo, que ocurre aproximadamente para $\epsilon = 0.07$. Sin embargo, el serpenteo no es un prerequisite necesario para la ruptura de espirales sino que sólo lleva el umbral de estabilidad a valores menores de ϵ . En el régimen oscilatorio (valores de b negativos con $a = 0.84$ y

ϵ cercano a 0.08) se ha observado la transición directa de espirales estables a turbulencia [28].

Dados valores constantes de a y b , la zona refractaria (región del sistema que no puede ser excitada nuevamente antes de cierto tiempo) de los pulsos se hace menor a medida que ϵ aumenta, y desaparece para un dado valor crítico de ϵ . La desaparición de la zona refractaria conduce entonces a una reexcitación de los pulsos que antes se propagaban establemente. Los eventos de esta reexcitación, o backfiring, se hacen más frecuentes y eventualmente aparecen oscilaciones globales de naturaleza turbulenta, para valores de ϵ aún mayores.

En la Figura 2-4-3 se muestra el diagrama de fase completo para el modelo de Bär en un medio homogéneo, como se presenta en la referencia [28]. La región entre las regiones turbulentas T1 y T2 está definida por el comienzo de las reexcitaciones en el sistema unidimensional, pero no está asociado a cambios abruptos en el comportamiento del sistema en 2D. A partir de valores crecientes de ϵ las trayectorias pasan cada vez más tiempo alrededor del punto fijo inestable, sin poder alcanzar el equilibrio. Los patrones en las regiones T1 y T2 corresponden a turbulencia mediada por defectos.

Otra particularidad del sistema es que, a diferencia de otros modelos estándar, presenta dos regiones del espacio de fase con serpenteo de espirales.

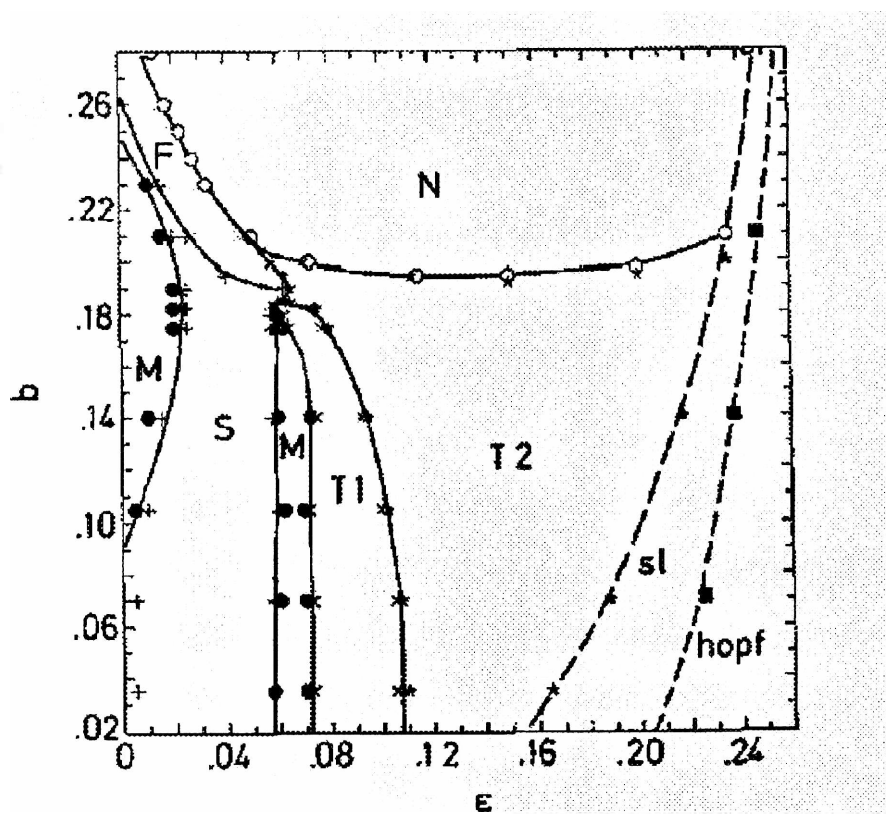


Figura 2-4-3. Diagrama de fase para el modelo de Bär con difusión constante para u , y condiciones de contorno periódicas. $a = 0.48$. (S) Espirales con rotación rígida (M) Meandering, traducido aquí como serpenteo, (N) Ausencia de ondas, (T1) Turbulencia 1. Ruptura de espirales (T2) Turbulencia 2. Backfiring. El *saddle-loop* (SI) crea un ciclo límite estable alrededor del punto fijo inestable. Este ciclo límite es luego destruido por la bifurcación (Hopf), la cual cambia el nodo inestable en uno estable. Tomado de Bär et al [28]

La figura 2-4-4 muestra los resultados numéricos del modelo en 2D, donde se aprecian los patrones típicos de cada región. Estas representaciones gráficas las obtuvimos en el presente trabajo de Tesis variando ϵ para $a = 0.84$, $b = 0.07$, de modo de recorrer diferentes zonas del diagrama de fase.

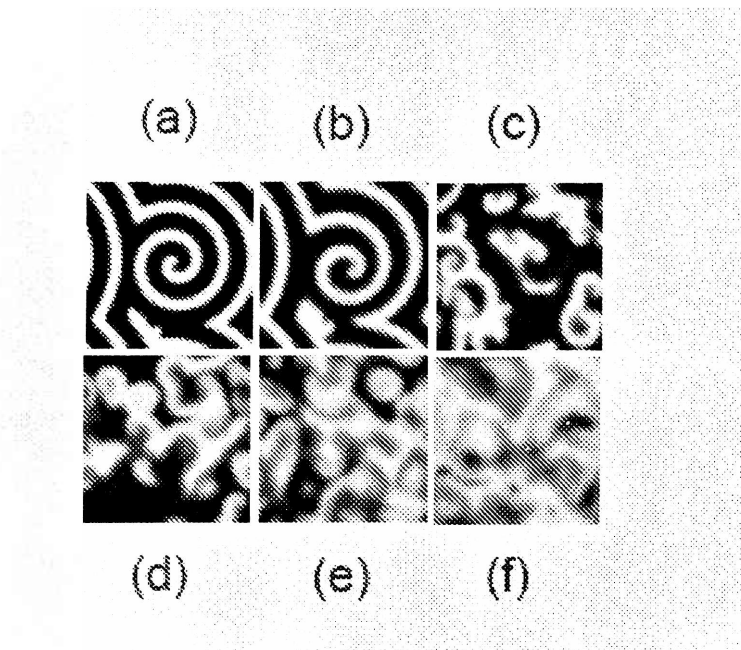


Figura 2-4-4. Algunos patrones obtenidos con difusión constante $D = 1$, $a = 0.84$, $b = 0.07$ para a) $\epsilon = 0.04$, b) $\epsilon = 0.06$, c) $\epsilon = 0.075$, d) $\epsilon = 0.08$, e) $\epsilon = 0.12$, f) $\epsilon = 0.14$. El nivel de gris representa la concentración de u .

La inspección de los perfiles de concentración en los regímenes turbulentos (para a y b constantes), muestran que la zona refractaria de los pulsos se vuelve menor incrementando ϵ hasta un valor crítico ϵ_c . Para $a = 0.84$ y $b = 0.07$, $\epsilon_c \approx 0.107$, donde se anula. Este valor ϵ_c determina una transición entre los estados T_1 y T_2 (Figura 2-4-2) definida por el comienzo del proceso denominado *backfiring*. Este mecanismo consiste

en la reexcitación y creación de nuevos pulsos detrás de la aparición de un pulso dado. El backfiring genera en el sistema complicados comportamientos espaciotemporales, tanto turbulentos como periódicos, aunque el estado turbulento es el predominante. Los estados periódicos sólo han sido observados en el inicio de la transición y en sistemas reducidos. Como los pulsos se aniquilan en las colisiones, el backfiring puede incluso manifestarse en estados transientes, que luego de un tiempo de evolución conducen al sistema a un estado estable homogéneo.

Estadística de defectos

Los regímenes que presentan patrones turbulentos, dominados por el movimiento rápido, la nucleación y la aniquilación de vórtices o dislocaciones, han sido frecuentemente caracterizados [2, 28, 29] a partir de la estadística de defectos puntuales. Las variaciones del número medio de defectos y su varianza son cantidades relacionadas con la excitabilidad del medio. Recientemente se ha mostrado que la estadística de defectos es dependiente de la dimensión del sistema dinámico, así como de la existencia de ruido [15-17]. En este trabajo de Tesis mostraremos además que la estadística de defectos resulta alterada por las características del proceso difusivo que tiene lugar en el sistema.

Los defectos topológicos son ceros locales del parámetro de orden. En el modelo de Bär corresponden entonces a la situación en que u y v adoptan los valores del punto fijo inestable superior del término reactivo de la ecuación (2-4-1).

Los defectos topológicos se identifican en un sistema a partir de las intersecciones en los gráficos de isolíneas de u y v cuando las variables adoptan los valores del punto fijo (Figura 2-4-5).

El número total de defectos presentes en el sistema es en realidad exactamente el doble del número de pares, debido a que la carga topológica debe conservarse en la red. Si se plantean condiciones de contorno periódicas, esta carga topológica debe ser igual a cero, de manera que los defectos deben crearse y aniquilarse en pares de carga topológica opuesta¹ [15].

¹ Los defectos están caracterizados por una carga topológica entera m_{top} que es definida como:

$$\frac{1}{2\pi} \oint \nabla \phi(\bar{r}, t) \cdot d\bar{l}$$
 donde $\phi(\bar{r}, t)$ es la fase local y la integral es tomada a lo largo de una curva cerrada rodeando el defecto. Un defecto topológico corresponde entonces a un punto en el medio donde la amplitud local es cero y la fase no está definida. Típicamente se observan defectos con $m_{top} = \pm 1$.

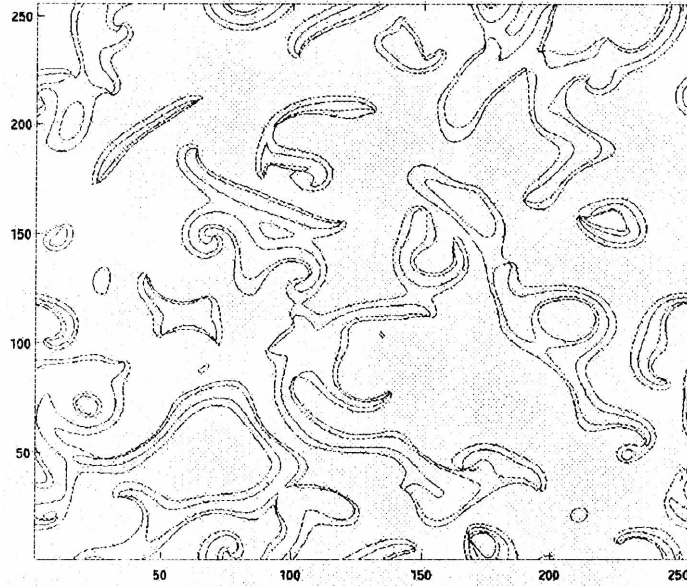


Figura 2-4-5. Isolíneas de concentración para u y v , correspondiente a un estado turbulento. Las intersecciones corresponden a defectos topológicos.

El número de defectos n presenta fluctuaciones debido a la aniquilación y creación de los mismos: los defectos son creados espontáneamente a partir de las fluctuaciones, difunden por el medio durante algún tiempo y finalmente se destruyen espontáneamente. La estadística de estos defectos (su número medio μ y varianza σ^2 en un intervalo de tiempo) medida para cada valor de ϵ permite describir la estructura de los estados turbulentos en este sistema (Figura 2-4-6).

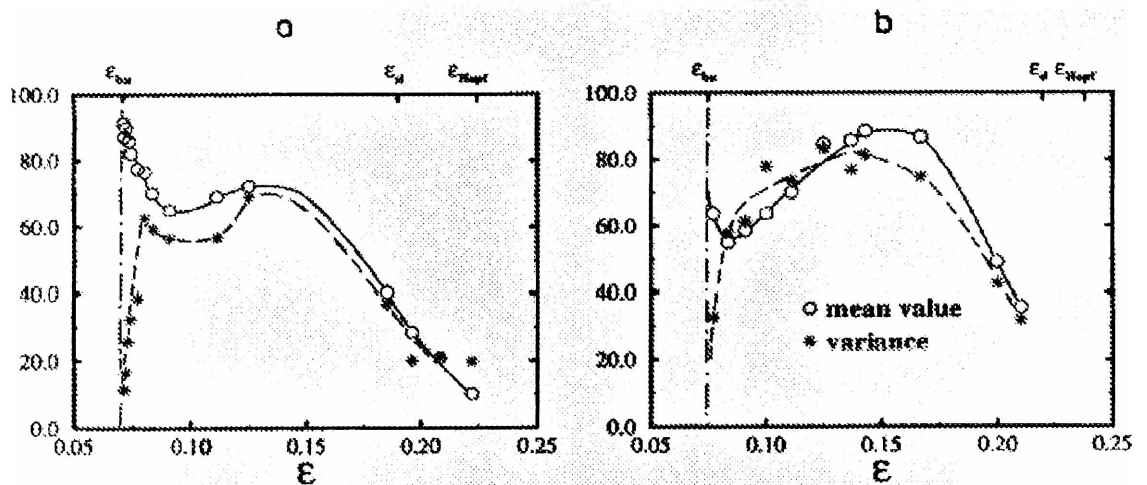


Figura 2-4-6 Dependencia de la varianza y el valor medio del número de defectos con ε en el modelo de Bär con difusión constante, para (a) $a = 0.84$, $b = 0.07$, (b) $a = 0.84$, $b = 0.14$, en el régimen turbulento. El promediado se tomó sobre 3000 unidades de tiempo. ε_{bu} , ε_{sl} , ε_{Hopt} denotan las transiciones de ruptura de espirales, *saddle-loop*, y Hopf, respectivamente. Figura tomada de [2].

La movilidad de los defectos también ha sido estudiada: se sabe que los defectos inicialmente fijos y rotantes, van gradualmente perdiendo su movimiento rotacional al incrementarse ε (Figura 2-4-7 a)) hasta que su grado de libertad se reduce a movimiento enteramente traslacional, o modo difusivo (Figura 2-4-7 b)).

Es decir, a medida que ε se incrementa, el sistema tiene una transición que puede asimilarse por analogía a un cambio de fase desde un estado tipo “hard-disk liquid” (líquido de discos rígidos) hasta un estado tipo “point gas” (gas de puntos) [2].

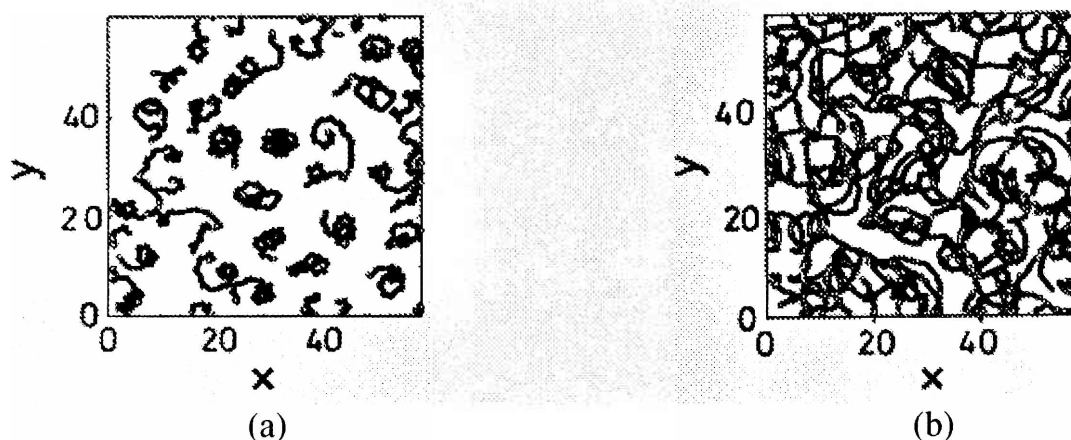


Figura 2-4-7 Trayectorias de los defectos topológicos. (a) $a = 0.084$, $b = 0.07$, $\varepsilon = 0.071$, (b) $a = 0.084$, $b = 0.07$, $\varepsilon = 0.125$. Las trayectorias están tomadas sobre un intervalo de 77 unidades temporales, y una red de 59×59 unidades espaciales. Figura tomada de [2].

Los defectos topológicos por debajo de la transición a estados turbulentos representan simplemente el centro de las espirales estables, y su número se mantiene constante en el tiempo. La ruptura de espirales y su autorreplicación conduce en cambio a un incremento en el número de defectos hasta que el sistema llega a un nuevo estado con el número de defectos fluctuando alrededor de un valor constante, en el cual se igualan las velocidades de creación y aniquilación.

Cerca de la transición de ruptura, la varianza del número de defectos es considerablemente menor que el valor de μ (distribución sub-poissoniana) [28]. Lejos de la transición, la varianza aumenta hasta aproximarse al valor de μ . La turbulencia se propaga más lentamente por el medio, generando transientes más largos. El aumento en σ^2 es causado por una movilidad mayor en los defectos.

En la Referencia [16] Wang expone resultados del efecto del ruido en la estadística de defectos en sistemas con turbulencia mediada por defectos. Estos resultados fueron obtenidos para la ecuación compleja bidimensional de Ginzburg-Landau (CGLE), con el agregado de ruido modelado mediante una distribución Gaussiana aleatoria (ruido blanco). Posteriormente, Wang estudió el efecto de este ruido en el modelo de Bär [17]. El efecto reportado para el sistema en presencia de ruido es un aumento en la generación de defectos, que son creados a velocidad constante, y un aumento en la destrucción de los mismos, a una velocidad proporcional al número de defectos. Estos efectos son más marcados a medida que se incrementa el nivel de ruido. La presencia de ruido reduce drásticamente la vida media de los defectos.

Análisis HS (Hierarchical Structure)

Liu, She y colaboradores [4] plantean que a pesar de que la estadística de defectos ha brindado resultados interesantes en algunos sistemas como la ecuación compleja bidimensional de Ginzburg-Landau (CGLE), el método no resulta en general apropiado. El principal motivo para esta afirmación es que la relación entre el número de defectos y las dimensiones espaciales y temporales del sistema no ha sido completamente establecida. No se ha estudiado esta relación para sistemas de todos los tamaños y para todos los intervalos temporales. Otra desventaja planteada en [4] es que en muchos sistemas, cuando el patrón espaciotemporal deviene caótico, la identificación de los defectos no siempre es posible, volviendo poco fiable la estadística. Por otra parte, diferentes medios pueden presentar diferentes estadísticas para $n(t)$, dependiendo de la dinámica local subyacente; este hecho contradice la posibilidad de una descripción universal de la turbulencia mediada por defectos. Una propuesta para salvar esta situación es el uso de una estadística de segundo orden, estudiando las correlaciones de segundo orden en adelante [15].

She y Leveque desarrollaron en 1994 [30] el análisis de estructura jerárquica (HS, *Hierarchical Structure*) para el estudio de la turbulencia, proponiéndolo nuevamente en 2004 como método alternativo para la descripción cuantitativa de los estados de sistemas no lineales espacialmente extendidos. A pesar de las diferencias presentes en los mecanismos que conducen a la inestabilidad en diferentes sistemas, así como en los patrones generados, en todos ellos existen transiciones de estados ordenados a otros desordenados. Estas transiciones tienen un factor común: la aparición de fluctuaciones en múltiples escalas e intensidades.

El análisis HS proporciona una descripción de estas fluctuaciones. La idea básica es que dichas fluctuaciones generadas por la interacción no lineal entre muchos grados de libertad tienen propiedades expresables en términos de escaleo multifractal, cuya dimensión puede ser entendida en términos de una relación de similaridad entre las estructuras de intensidad creciente de momentos sucesivos de orden p . Esta relación de

similaridad fue propuesta para el estudio de la turbulencia como una generalización de la similaridad completa de escala de Kolmogorov.²

Según se expresa en [4], la similaridad es satisfecha en una amplia variedad de sistemas complejos como las variaciones en variables climáticas, el flujo de Couette-Taylor, los agregados limitados por difusión (DLA), la convección de Rayleigh-Bénard, la variación de la densidad de nucleóticos en las secuencias de ADN, el flujo en anillos rotantes, entre otros.

En la referencia [4] se plantean los detalles del método y se discute su aplicación a la reacción de Belousov-Zhabotinsky, al sistema CGLE y al modelo de Bär (Figuras 2-4-8 y 2-4-9).

El método consiste básicamente en el cálculo del exponente de escala β , que puede calcularse tanto a partir de experimentos como numéricamente, y da cuenta de la similitud entre las fluctuaciones de distintas intensidades presentes en el sistema. El exponente tiene un rango $0 \leq \beta \leq 1$; cuanto más próximos a 1 sean los valores, indican que las estructuras intensas y débiles son más similares.

Liu y colaboradores sugieren el uso del exponente β para el estudio de sistemas tanto experimentales como numéricos que exhiban patrones espaciotemporales bidimensionales dinámicamente complejos, como los estudiados aquí. Este parámetro de escala permitiría caracterizar el grado de turbulencia en los sistemas cerca de la transición, así como el grado de heterogeneidad de los múltiples estados desordenados lejos de la transición.

En la Figura 2-4-8 se presentan los cálculos de β para cuatro diferentes patrones espaciotemporales. El análisis de similaridad se satisface para todos los valores del parámetro de control ε del modelo de Bär. En la Figura 2-4-9 se muestra la variación de β en función del parámetro ε , con difusión constante. Puede verse la correspondencia entre grados de orden y los valores de β : a medida que ε aumenta, el patrón espaciotemporal pierde gradualmente la correlación, lo cual se refleja en la disminución de β .

² La teoría de Kolmogorov para la turbulencia (1941) está basada en las simetrías de la ecuación de Navier-Stokes. Observó que a medida que un escurrimiento laminar pasa al régimen turbulento, las simetrías de las ecuaciones de NS se van perdiendo hasta que ninguna resulta válida. Kolmogorov establece como hipótesis que en el límite del número de Reynolds tendiendo a infinito, todas las posibles simetrías de la ecuación de NS son restauradas -en un sentido estadístico- para las pequeñas escalas y lejos de las fronteras. Bajo las suposiciones anteriores, el escurrimiento turbulento es auto-similar en las pequeñas escalas: posee un único exponente de escala.

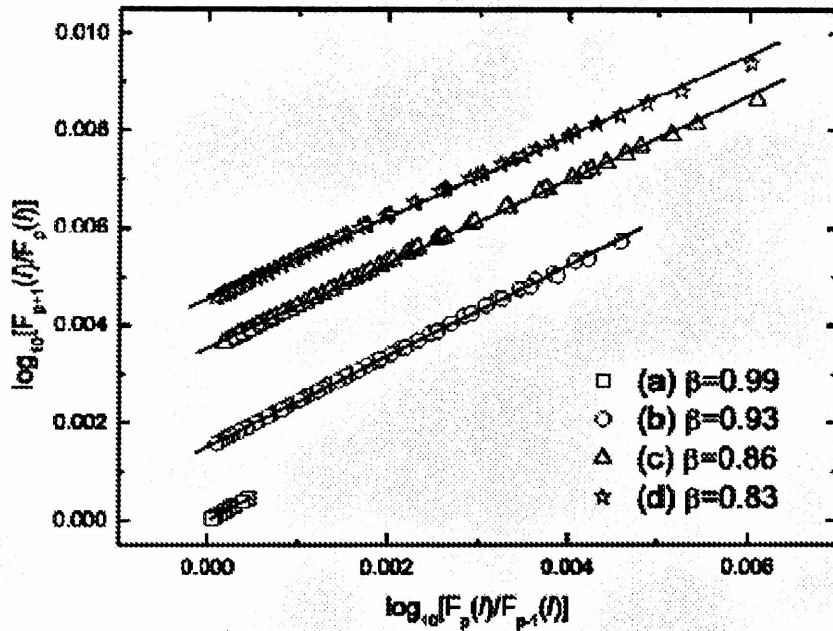


Figura 2-4-8 Análisis de similaridad HS para el modelo de Bär. Los cálculos de β se realizaron a partir de las fluctuaciones en el activador u , obtenido con $a = 0.084$ y $b = 0.07$, en una red cuadrada de 256×256 sitios y con difusión constante. $F_p(l)$ es la función de jerarquía de orden p . l es la longitud de escala del sistema. La obtención de líneas rectas (desplazadas verticalmente para su mejor visualización) indica la validez del análisis. El exponente β resulta del ajuste por cuadrados mínimos. Los patrones correspondientes son (a) espirales (b) meandering (c) ruptura de espirales y (d) caos espaciotemporal. Figura tomada de [4].

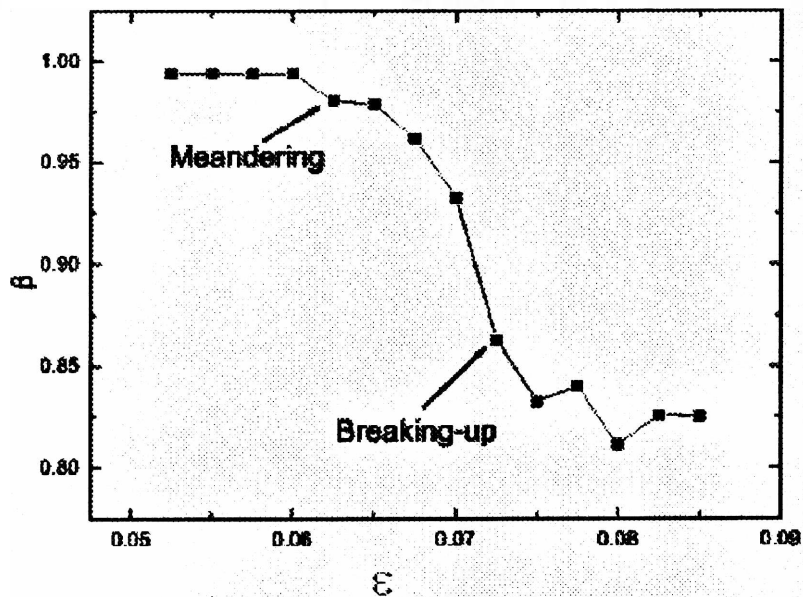


Figura 2-4-9 El parámetro de similaridad β como función del parámetro de control ε en el modelo de Bär, para $a = 0.084$ y $b = 0.07$, en una red cuadrada de 256×256 sitios y con difusión constante. Los cálculos de β se realizaron a partir de las fluctuaciones en el activador u . En la Figura se identifica la transición de un estado ordenado (correspondiente a patrones espirales) a otro con serpenteo (indicado como *Meandering*), pasando por la ruptura de espirales (*Breaking-up*) y llegando finalmente a un estado caótico. Tomada de [4].

2 –5 Implementación computacional para la resolución numérica

Detalles computacionales

La resolución numérica del sistema de ecuaciones fue realizada en un arreglo bidimensional de 256×256 puntos con condiciones de contorno periódicas. El código del programa fue escrito en lenguaje C y ejecutado en el cluster de computadoras del Grupo de Sistemas Complejos. La resolución del sistema extendido espacialmente presenta un alto costo computacional en cuanto al tiempo de cálculo necesario para la evolución de los estados del sistema dados por un conjunto de parámetros determinados hasta su estado estacionario. Los tiempos involucrados van desde pocos días hasta meses de cálculo.

Para los cálculos se han considerado fijos los parámetros $a = 0.84$ y $b = 0.07$, pues para estos valores el sistema se halla bien caracterizado [1, 2]. Se han variado el parámetro de control ϵ y los coeficientes constantes, lineales y cuadráticos de la difusión.

Condiciones de contorno

La elección de estas condiciones de tamaño y clase de condiciones de contorno reside básicamente en los resultados reportados en la referencia [31], donde se ha demostrado numéricamente la existencia de una transición suave entre una dinámica transiente de corta vida (en la cual el sistema cae en un estado homogéneo) y una dinámica caótica, a medida que se incrementa el tamaño del sistema. Esto ocurre tanto para condiciones de contorno periódicas como de no flujo. En el trabajo citado se muestra que para sistemas pequeños (redes cuadradas de tamaño $L < 15$), todas las condiciones iniciales decaen rápidamente a un estado asintóticamente constante, o a un estado periódico. A medida que se incrementa el tamaño del sistema, aumenta también la fracción de condiciones iniciales que no decaen sino que presentan una dinámica sustentable no periódica. Esta dinámica no periódica resulta estadísticamente estacionaria para sistemas suficientemente grandes.

Para sistemas mayores a $L = 35$, surgen diferencias entre los distintos tipos de condiciones de contorno. Para condiciones periódicas, los estados transientes mueren rápidamente, o bien se sostienen de modo indefinido. Pero en el caso de tener condiciones de no flujo, todas las condiciones iniciales eventualmente decaen en un estado estacionario, con transientes que escanean exponencialmente con el tamaño. Estos resultados reportados en [31] indican que en medios excitables de tamaños intermedios pueden presentar tanto dinámica caótica – no periódica- como periódica o constante.

Las condiciones de contorno periódicas aseguran que si el sistema no decae rápidamente, entonces el estado se mantiene indefinidamente, asegurando una dinámica estacionaria. Como la fracción de estados que sobreviven aumenta con el tamaño del sistema, como se muestra en la Figura 2-5-1, nuestra elección nos independiza en la práctica de este tipo de sensibilidad a las condiciones iniciales.

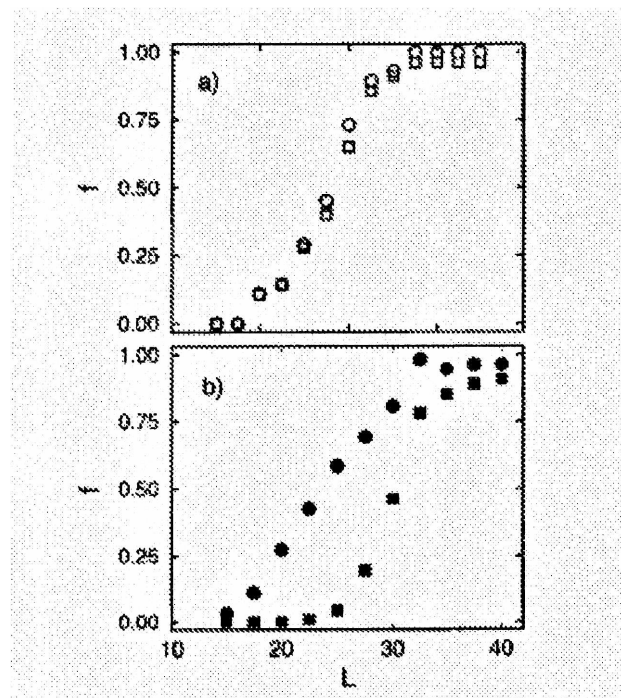


Figura 2-5-1. Fracción f de condiciones aleatorias que conducen a una dinámica no periódica que perdura a un tiempo dado. Los valores de f han sido calculados sobre un total de 100. a) Para condiciones de contorno periódicas con tiempo de corte $T = 100$ (círculos), 1000 (cuadrados) o tiempos aún mayores, la transición tiene la misma forma, con sistemas de longitud $L > 25$ casi siempre se obtiene una dinámica sostenible. b) para condiciones de no flujo con tiempo de corte $T = 100$ (círculos), 1000 (cuadrados), el transiente medio depende del valor umbral. La comparación entre estos gráficos muestra que la dinámica es sustancialmente menos sustentable a un tiempo dado con condiciones de contorno de no flujo. Gráficos extraídos de [31].

Por otra parte, como se ha mencionado previamente, los regímenes turbulentos han sido frecuentemente descritos en términos de defectos topológicos. Planteando condiciones de contorno periódicas en el sistema, la carga topológica de estos defectos debe ser igual a cero, de manera que los defectos deben crearse y aniquilarse en pares de carga topológica opuesta [15].

Planteo matemático del coeficiente de difusión

Para la integración numérica del término de difusión se utilizó un esquema de Euler con una configuración de 9 puntos vecinos para el cálculo del Laplaciano, como se ilustra en la Figura 2-5-1. El valor utilizado para los intervalos Δx y Δy fue 0.196.

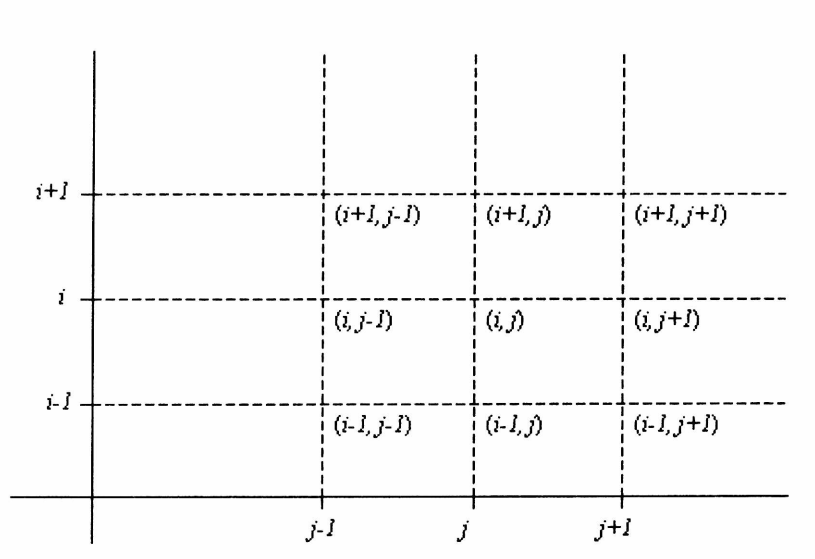


Figura 2-5-1. Esquema de nueve puntos para el cálculo del Laplaciano.

El flujo difusional de una especie (α) en un medio donde hay otras especies presentes, depende del gradiente de todas ellas, no únicamente de su propio gradiente. El flujo de cada especie es expresado generalmente como

$$J_{\alpha} = \nabla(D_{\alpha}(c)\nabla c_{\alpha}) \quad (2-5-1)$$

donde c es el vector de la concentración local. En general D_{α} puede depender de c_{α} tanto como de las otras concentraciones presentes en el sistema.

Si D depende de c siguiendo la forma de la ecuación 2-5-1, la aplicación de este esquema en una grilla bidimensional [32] es:

$$\begin{aligned}
J = & \frac{1}{6(\Delta x)^2} (D_{i+1/2, j+1/2} c_{i+1, j+1} + 4D_{i, j+1/2} c_{i, j+1} + 4D_{i, j-1/2} c_{i, j-1} + D_{i-1/2, j-1/2} c_{i-1, j-1}) + \\
& - \frac{1}{6(\Delta x)^2} (4D_{i, j+1/2} + 4D_{i, j-1/2} + D_{i+1/2, j+1/2} + D_{i-1/2, j-1/2}) c_{i, j} + \\
& \frac{1}{6(\Delta y)^2} (D_{i+1/2, j-1/2} c_{i+1, j-1} + 4D_{i+1/2, j} c_{i+1, j} + 4D_{i-1/2, j} c_{i-1, j} + D_{i-1/2, j+1/2} c_{i-1, j+1}) + \\
& \frac{1}{6(\Delta y)^2} (4D_{i+1/2, j} + 4D_{i-1/2, j} + D_{i+1/2, j-1/2} + D_{i-1/2, j+1/2}) c_{i, j}
\end{aligned} \tag{2-5-2}$$

donde se ha omitido el subíndice α por simplicidad. Los coeficientes $D_{i,j}$ vienen dados por las expresiones 2-5-3 a 2-5-10.

$$D_{i+1/2, j+1/2} = \frac{D_{i+1, j+1} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-3}$$

$$D_{i, j+1/2} = \frac{D_{i, j+1} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-4}$$

$$D_{i, j-1/2} = \frac{D_{i, j-1} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-5}$$

$$D_{i-1/2, j-1/2} = \frac{D_{i-1, j-1} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-6}$$

$$D_{i+1/2, j-1/2} = \frac{D_{i+1, j-1} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-7}$$

$$D_{i+1/2, j} = \frac{D_{i+1, j} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-8}$$

$$D_{i-1/2, j} = \frac{D_{i-1, j} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-9}$$

$$D_{i-1/2, j+1/2} = \frac{D_{i-1, j+1} + D_{i, j}}{2} \tag{2-5-10}$$

El paso de integración en el tiempo fue elegido en cada caso para asegurar la estabilidad matemática. Los resultados son independientes del paso de integración, para valores suficientemente pequeños de Δt .

2-6 Dependencia lineal del coeficiente de difusión con la concentración.

Como hemos reseñado en la Sección 1-2, en muchos sistemas no puede asumirse la validez de las leyes de Fick para la difusión. En particular, en los sistemas biológicos muchas especies químicas son transportadas dentro y fuera de las células por transportadores específicos que muestran saturación a altas concentraciones. Esta difusión no es fickiana, ya que no aumenta de forma estrictamente proporcional al gradiente. Además, frecuentemente los metabolitos modulan las funciones de los transportadores. En el caso de la reacción química superficial de CO sobre Pt{110}, la existencia de fuerzas intermoleculares (directas o vía el sustrato) entre las moléculas adsorbidas de CO y O puede conducir a dependencias (isotrópicas o anisotrópicas) de D con u .

Consideraremos entonces la influencia de la concentración local del activador u en el coeficiente de difusión sobre el comportamiento del modelo de Bär. Dicho de otro modo, consideraremos que $D(u)$ cambia en el tiempo y el espacio según las variaciones de u .

En esta Sección asumiremos que:

$$D(u) = D_u^0 [1 + k_u u(x,t)] \quad (2-6-1)$$

donde $D_u^0 = D_u(0)$ y k_u son constantes.

En esta Sección expondremos los resultados correspondientes a la introducción en el modelo de la dependencia lineal. Nuestros cálculos exploran el espacio de parámetros (k_u, ϵ) con $a = 0.84$ y $b = 0.07$.

Antecedentes en una dimensión

En un primer estudio del efecto de la dependencia de la difusión con la concentración, Roussel y colaboradores [5] exploraron la situación en el modelo de Gray-Scott en una dimensión. Como resultado de estos estudios, encontraron que si la dependencia de los coeficientes de difusión con la concentración de la especie autocatalítica era lo suficientemente marcada, se generaban en el sistema patrones espaciotemporales sin una longitud de onda intrínseca.

En [6] Roussel y colaboradores realizaron el estudio del efecto de la dependencia lineal de D con u en la estabilidad de ondas en el modelo de Bär en una dimensión con condiciones de contorno de no flujo. En este trabajo, se encontró que la difusividad dependiente de la concentración de u puede actuar como parámetro de control e inducir

al sistema desde el estado conocido como backfiring a la propagación regular de pulsos, y viceversa.

En los resultados reportados en el trabajo de Roussel se utilizó para los cálculos numéricos una grilla de 600 puntos, con una longitud unitaria de 0.2 (en unidades espaciales arbitrarias). Se aplicaron condiciones de contorno de no flujo. Las integraciones se realizaron con el método de Euler, con $\Delta t = 0.001$ (unidades de tiempo arbitrarias). Las perturbaciones aplicadas al sistema son pulsos espaciales en u , de 20 unidades de grilla de extensión y 0.4 de amplitud. Los cálculos fueron hechos con los parámetros $\varepsilon = 0.11$, $a = 0.84$, $b = 0.09$ y $D_u^0 = 1$.

En la Figura 2-6-1 se muestra un diagrama espaciotemporal en el cual se ha mantenido la difusión constante, es decir, $k_u = 0$. En el punto medio del sistema se aplicó una perturbación espacial en u . Como respuesta a la perturbación inicial, se generan dos pulsos que se propagan en direcciones opuestas. Detrás de los pulsos ocurre la reexcitación del sistema y la generación de nuevos pulsos. Eventualmente, si las reexcitaciones y aniquilaciones de los pulsos luego de las colisiones persisten en el tiempo, el sistema exhibirá una dinámica espaciotemporal compleja.

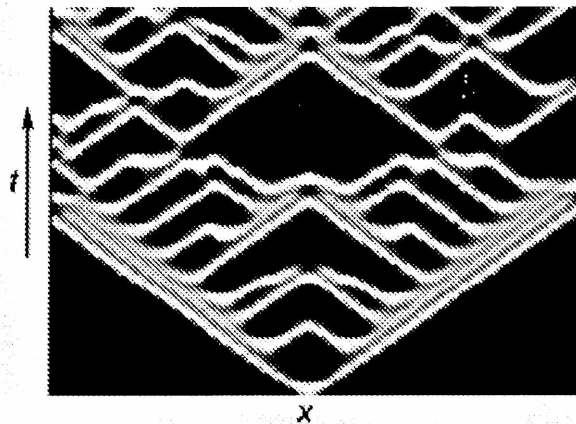


Figura 2-6-1. Diagrama espaciotemporal del desarrollo de una onda en un medio unidimensional con difusión constante ($k_u = 0$). Se ha aplicado una perturbación local en el activador u , en el punto medio del sistema. La grilla es de 600 puntos, con una longitud unitaria de 0.2 (en unidades espaciales arbitrarias). Los niveles de gris representan la concentración de u , donde el blanco corresponde al nivel máximo observado. Figura tomada de la referencia [6].

Se muestran a continuación los resultados con coeficientes de difusión que dependen linealmente de la concentración de activador. En la Figura 2-6-2 se observa el desarrollo de una onda, con $k_u = -0.7$. De modo similar a lo que ocurre en las condiciones mostradas en la Figura 2-6-1, la perturbación inicial evoluciona en dos pulsos que se propagan por el medio hasta eventualmente desaparecer en los contornos

del sistema. Sin embargo, en esta última no se observan los pulsos secundarios provocados por la reexcitación del medio correspondientes al backfiring. Se puede afirmar entonces que la introducción de una dependencia lineal del coeficiente de difusión con la concentración de u con un valor de k_u negativo, sin modificar la cinética original del activador ni el inhibidor, induce una transición del backfiring a la propagación regular de pulsos.

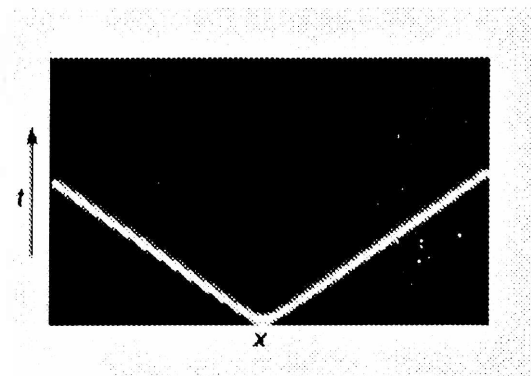


Figura 2-6-2. Diagrama espaciotemporal del desarrollo de una onda en un medio unidimensional con $k_u = -0.7$. Las condiciones son las mismas que en la Figura 2-6-1. El backfiring no ocurre en este caso debido a la restauración de la zona refractaria por el proceso de difusión dependiente de la concentración. Figura tomada de la referencia [6].

Para valores del parámetro de control ϵ para el cual el sistema exhibe pulsos regulares, los eventos de reexcitación pueden ser inducidos por un coeficiente k_u positivo. La Figura 2-6-3 muestra un diagrama espaciotemporal obtenido para un valor de ϵ tal que el sistema con difusión constante exhibe un comportamiento como el mostrado en la Figura 2-6-2. Sin embargo, como puede observarse, el pulso desarrollado a partir de la perturbación original induce un número considerable de reexcitaciones.

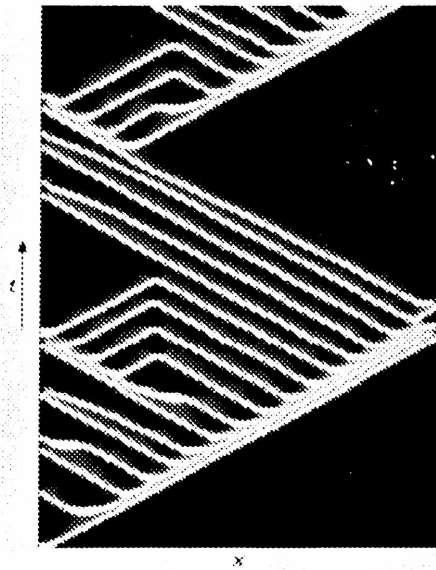


Figura 2-6-3. Diagrama espaciotemporal del desarrollo de una onda en un medio unidimensional con $k_u = 1.5$ y $\varepsilon = 0.1$. Las demás condiciones son las mismas que en la Figura 2-6-2. La ocurrencia del backfiring se debe a la desaparición de la zona refractaria. Figura tomada de la Referencia [6].

La Figura 2-6-4 muestra los perfiles espaciales de concentración de u y v , mostrando la influencia de la difusión variable en la estabilidad de las ondas. Los pulsos mostrados se propagan desde el extremo derecho del medio, de modo que el máximo en la concentración de v sigue el pico en u .

Para valores negativos de k_u la difusión del activador u es más lenta, resultando un pulso más angosto. Esto previene un aumento de u en la cola del pulso de v , inhibiendo así el backfiring.

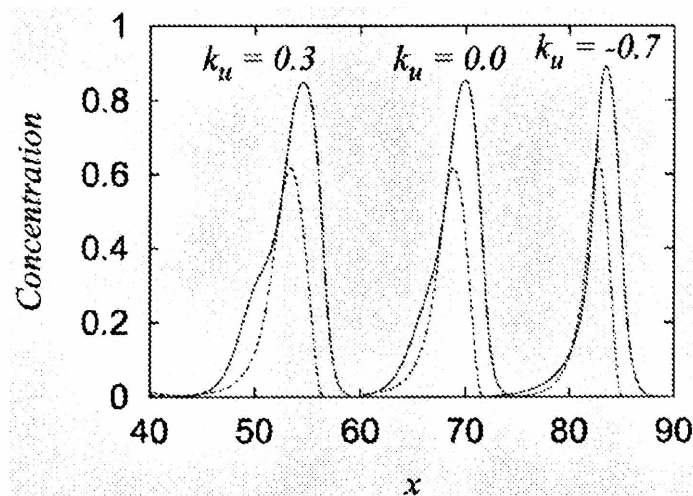


Figura 2-6-4. Perfiles espaciales de concentración. Las líneas llenas y de trazos representan las concentraciones del activador u y el inhibidor v , respectivamente, a diferentes valores de k_u para pulsos propagándose desde la derecha. Los parámetros del cálculo son $\varepsilon = 0.11$, $a = 0.84$, $b = 0.09$ and $D_u^0 = 1$. Se observan pulsos estables para valores negativos de k_u . En los otros dos casos aparecen pulsos inestables. El eje de abscisas corresponde a distancia, en unidades adimensionales. Figura tomada de la Referencia [6] (errata).

Roussel y colaboradores calcularon también el tiempo de inducción para el backfiring, es decir el tiempo requerido para la aparición de un nuevo pulso en la onda. Para este cálculo, se aplicaron perturbaciones en el centro del sistema, identificando los pulsos secundarios generados a partir de la aparición de un incremento de 0.25 en la amplitud de u . El tiempo transcurrido entre la perturbación inicial y el primer pulso es entonces el tiempo de inducción de la reexcitación.

Como puede verse en la Figura 2-6-5, el tiempo de inducción diverge para un valor crítico de k_u , en acuerdo con la observación de que la reexcitación del sistema no ocurre a partir de un determinado valor de k_u . La divergencia que se aprecia es aún más rápida que exponencial. Por otra parte, la existencia de un tiempo de inducción mínimo da cuenta de que el pulso secundario no puede surgir sino a cierta distancia de la onda madre. Como la velocidad de propagación de la onda es débilmente afectada por k_u , el tiempo de inducción es aproximadamente constante, para valores de k_u pequeños en valor absoluto.

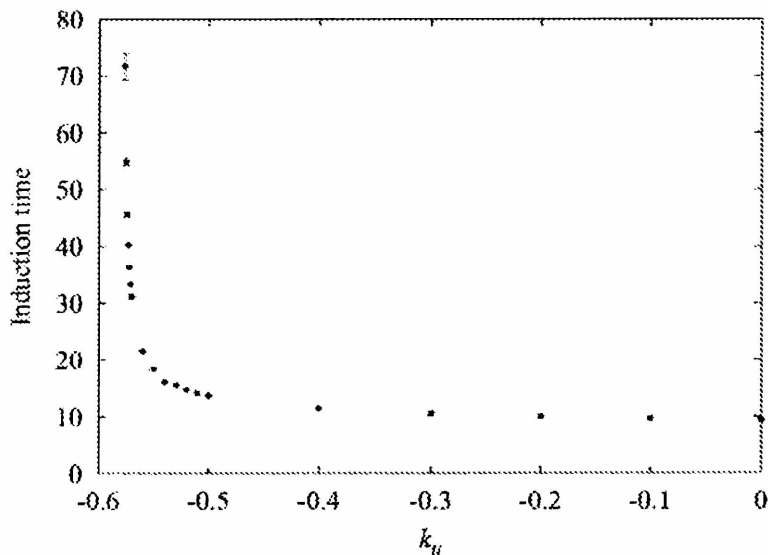


Figura 2-6-5 Tiempo de inducción del backfiring en el modelo de Bär unidimensional con coeficiente de difusión variable. El tiempo de inducción aumenta abruptamente cuando k_u se aproxima a un valor crítico negativo (~ -0.58). Para valores por debajo de este valor crítico, la reexcitación es inhibida. Las barras de error son originadas por la comparación de cálculos realizados con dos programas independientes, empleando distintas discretizaciones para el término difusivo. El error aumenta significativamente al aproximarse al valor crítico de k_u .

requiriendo integraciones con intervalos espaciales y temporales muy pequeños. Figura extraída de [6] (errata).

Una inquietud legítima que podría suscitarse en este punto es si la disminución en el coeficiente de difusión podría ser suficiente por sí mismo para provocar el efecto estabilizador observado. Para responder esta pregunta, Roussel y colaboradores analizaron el sistema con difusión constante, para valores de D_u menores que 1. Observaron que en las condiciones planteadas, se generaban en el sistema patrones idénticos al caso $D_u = 1$.

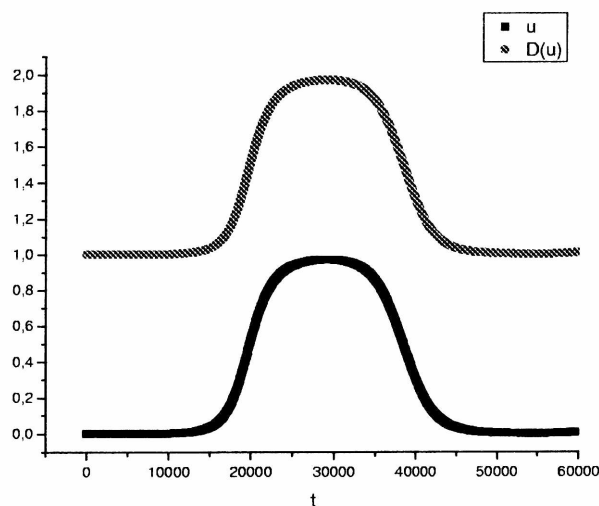
En vista de estos resultados afirmaron que la disminución de la difusión del activador u no es el mecanismo responsable del comportamiento observado para valores no nulos de k_u , concluyendo que la inhibición del *backfiring* no se debe a una disminución en la difusividad sino que es originada por la naturaleza inhomogénea de esta disminución. Esta posibilidad es analizada más adelante en esta Tesis, para un sistema bidimensional.

Dependencia lineal en dos dimensiones

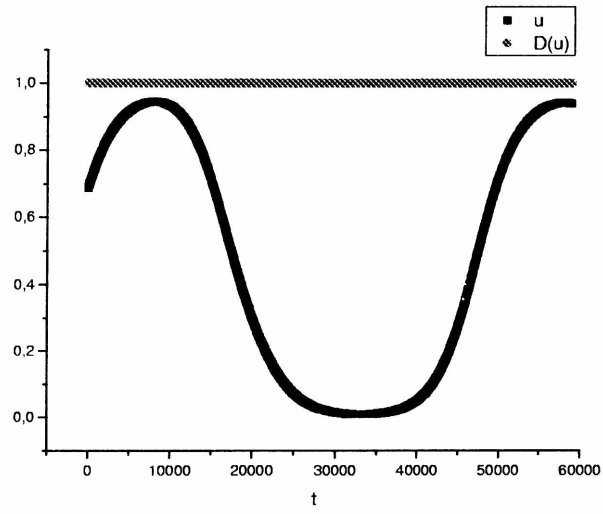
Comenzamos la exploración del sistema extendiendo a 2 dimensiones espaciales el estudio realizado por Roussel y colaboradores [6].

Esta extensión implica la exploración del subespacio (k_u, ϵ) , donde se consideraron valores positivos y negativos de k_u .

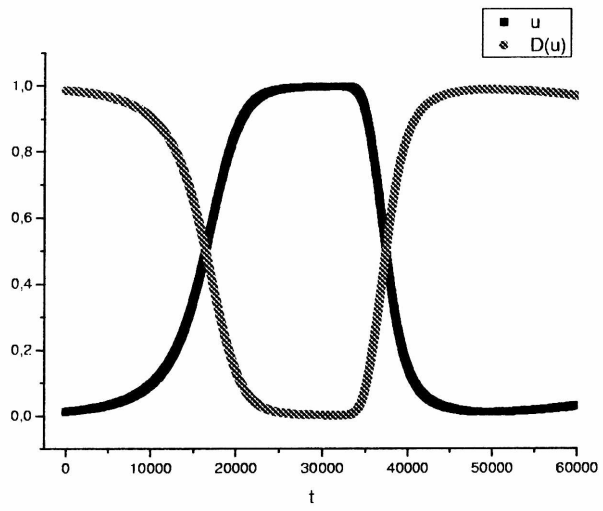
La Figura 2-6-6 ilustra la dependencia temporal de $D_u(u)$ y u , registradas mediante una serie temporal, a partir de un punto fijo de la imagen, para tres valores típicos de k_u .



(a)



(b)



(c)

Figura 2-6-6 Dependencia temporal de $D_u(u)$ y u , obtenidas a partir de una serie temporal, a partir de un punto fijo de la imagen. $\varepsilon = 0.07$. (a) $k_u = 1.0$, (b) $k_u = 0$, (c) $k_u = -1.0$

Resultados

La Figura 2-6-7 muestra algunas imágenes del sistema en regiones típicas del espacio de fase, considerando valores de k_u positivos y negativos. Esencialmente, se observa el mismo tipo de patrones que en el sistema con difusión constante.

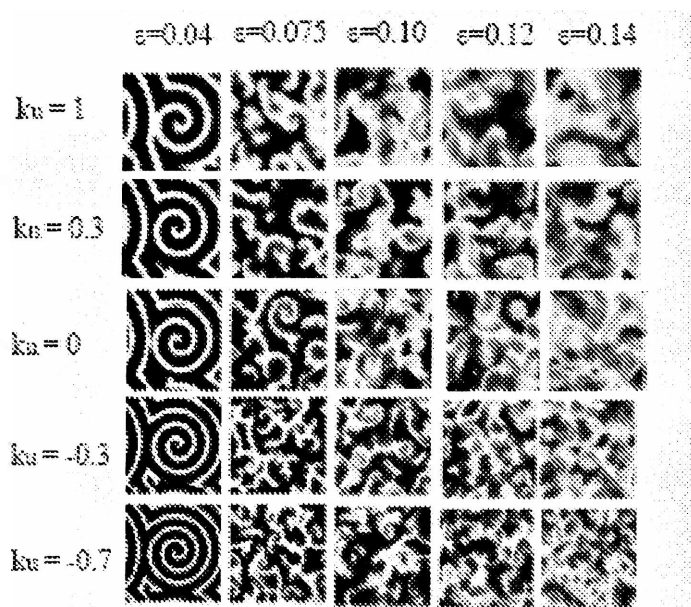


Figura 2-6-7. Patrones representativos obtenidos considerando dependencia lineal del coeficiente de difusión con u para diferentes valores de k_u y ϵ . $D_u(0) = 1$

Como hemos comentado, en una dimensión con condiciones de contorno de no flujo, se ha reportado la existencia de un efecto estabilizador en el backfiring para valores negativos de k_u . En la referencia [6] se buscó cuantificar el efecto estabilizador a partir de la medición del tiempo de inducción, definido como el tiempo requerido para la aparición de un segundo pico a partir de una dada condición inicial. En cambio, en 2 dimensiones no aparecen pulsos como en el caso unidimensional sino que la inestabilidad de espiral conduce a la ruptura de espirales, y fue en este sentido la búsqueda del efecto estabilizador generado por la difusividad no constante.

En la figura 2-6-8 se muestran los patrones generados en el sistema para $\epsilon = 0.07$ y distintos valores de k_u . Se muestra también en cada caso el diagrama espaciotemporal correspondiente, resultante de analizar la evolución durante 200 pasos de integración, de una columna de pixeles perteneciente a la foto inserta en el ángulo superior izquierdo.



$$k_u = 0$$

$$k_u = -0.3$$

$$k_u = -0.7$$

$$k_u = -1.0$$

Figura 2-6-8. Imágenes y diagrama espaciotemporal del sistema para $\varepsilon = 0.07$ y distintos valores del coeficiente lineal de difusión. El caso $k_u = 0$ corresponde a difusión constante $D_u = 1$.

Inhibición de turbulencia

La figura 2-6-9 muestra el desarrollo de la ruptura de espiral para $\varepsilon = 0.07$ y $k_u < 0$. la inestabilidad es inhibida con valores negativos de k_u , aunque para tiempos suficientemente largos la inestabilidad reaparece.

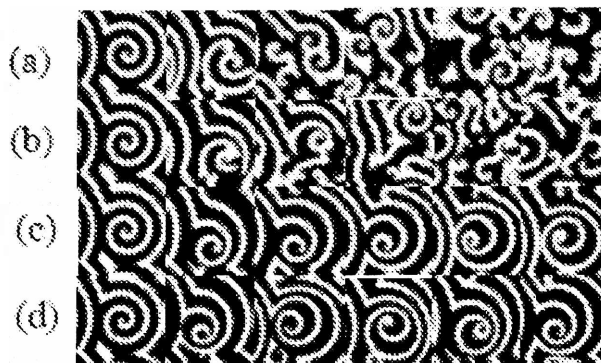
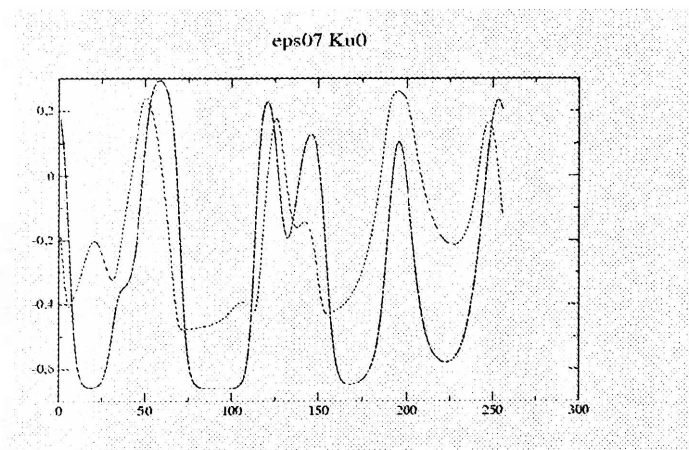
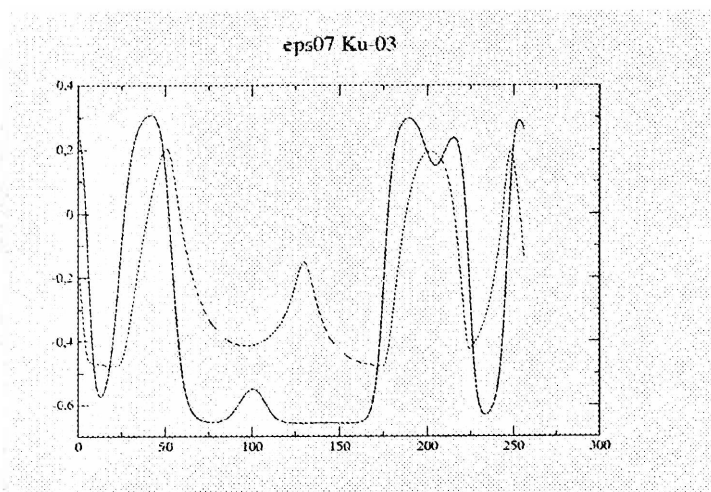


Figura 2-6-9. Evolución temporal mostrando el desarrollo de la inestabilidad de espiral. a) $k_u = 0.0$, b) $k_u = -0.3$, c) $k_u = -0.7$, d) $k_u = -1.0$. El resto de los parámetros son los mismos que en la Figura 2-6-8. La condición inicial y el tiempo transcurrido (190 pasos) son iguales en todos los casos.

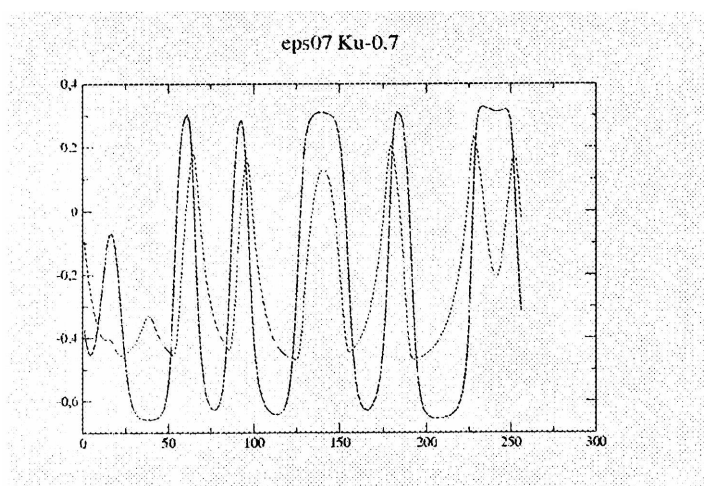
La figura 2-6-10 muestra los perfiles espaciales de concentración de u y v correspondientes a los parámetros de la figura 2-6-7.



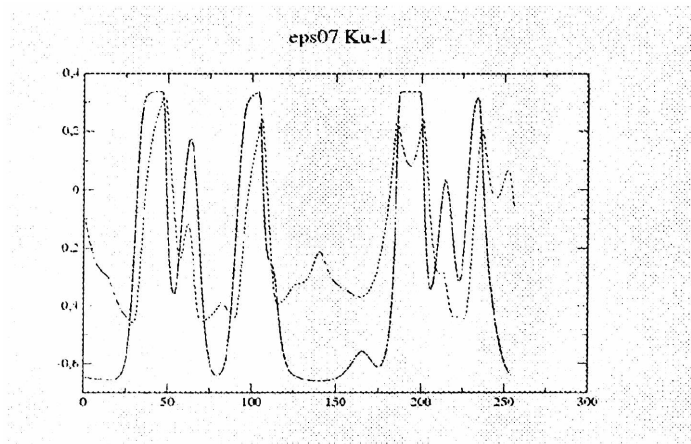
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2-6-10. Perfiles de concentración para $\epsilon = 0.07$. (a) $k_u = 0$ (modelo original), (b) $k_u = -0.3$, (c) $k_u = -0.7$, (d) $k_u = -1.0$. Eje de abscisas: pasos de evolución; eje de ordenadas: concentraciones de u (curva negra) y v (curva roja).

Sin embargo la inhibición completa en el caso de sistemas con condiciones periódicas de no flujo, y el retardo en la inestabilidad que ocurre en el sistema con condiciones de contorno periódicas son esencialmente el mismo fenómeno.

Comparación con otros casos de difusión constante

Como se reporta en la referencia [6], no hemos encontrado en nuestra exploración una inhibición en la inestabilidad manteniendo el coeficiente de difusión constante, pero menor que la unidad ($D_u < 1$). Es decir, la inhibición de la inestabilidad es una consecuencia de la modulación espacial del coeficiente de difusión. Con propósito comparativo, para verificar esta afirmación, se presentan resultados considerando el caso $D_u^0 = D_u(0) = 0.5$. Es decir, consideramos una difusión más lenta que el valor de referencia $D_u = 1$.

Nuestros resultados (Figura 2-6-11) muestran que, si bien se aprecia el grado de acoplamiento, no se encuentran efectos estabilizadores en los patrones generados.

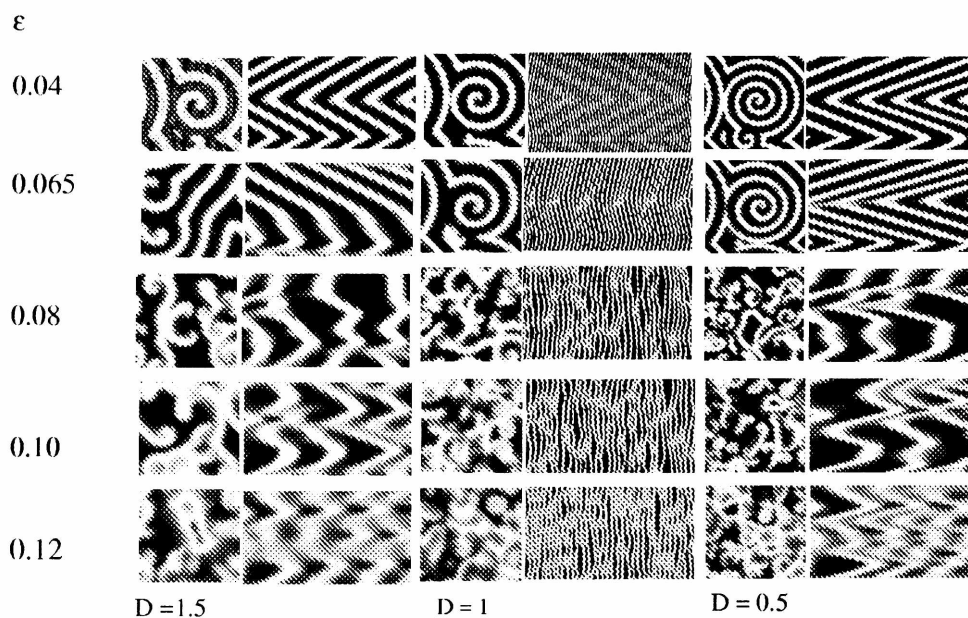


Figura 2-6-11. Patrones obtenidos con distintos coeficientes de difusión constante. Se consideró una difusión más lenta ($D_u = 0.5$) y más rápida ($D_u = 1.5$) que el valor de referencia $D_u = 1$. Se muestra para cada caso una imagen del sistema, y un diagrama espaciotemporal, resultante de analizar la evolución durante 200 pasos de integración de una columna de píxeles perteneciente a la foto correspondiente (a la izquierda de cada diagrama).

Estadística de defectos

Se ha estudiado la zona caótica de la figura 2-6-7. Como hemos visto, los estados turbulentos pueden ser caracterizados realizando estadística de defectos, es decir, determinando el valor medio μ y la varianza σ^2 de los defectos topológicos en el medio.

En la figura 2-6-12 se muestran los patrones y perfiles espaciotemporales para dos valores de ϵ correspondientes a estados turbulentos.

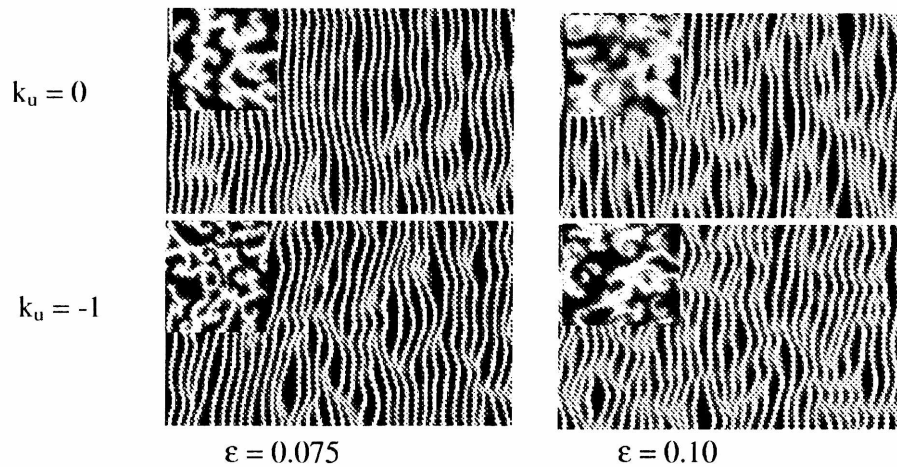


Figura 2-6-12. Estados turbulentos $\varepsilon = 0.075$ y $\varepsilon = 0.10$ con valores del coeficiente lineal de difusión $k_u = 0$ (caso correspondiente a $D_u = 1$ constante) y $k_u = -1$.

Para el modelo de Bär, los estados caóticos fueron caracterizados determinando la variación de μ y σ^2 con ε . Existe en este modelo una transición caracterizada por la pérdida del movimiento rotacional y el aumento en la movilidad de los defectos. Como las cantidades μ y σ^2 dependen del tamaño del sistema considerado escalando con el cuadrado de la longitud del sistema [31], es preferible utilizar la variable intrínseca μ/σ^2 , que representa la densidad media de defectos.

Esta cantidad tiende a cero a medida que el sistema se aproxima a la inestabilidad de espiral, mientras que en la bifurcación de Hopf se aproxima a la unidad [2]. Esta transición es conocida como transición “líquido-gas” de defectos.

En la Figura 2-6-13 se muestra la estadística de defectos con $D_u(u)$ linealmente dependiente con u . Como se aprecia, tanto μ como σ^2 son mayores para un valor negativo de k_u . En la Figura 2-6-14 se muestran los cambios ocurridos en μ y σ^2 con difusión constante con $D_u \neq 1$. Nuevamente, tanto μ como σ^2 son mayores para el sistema con difusión más baja.

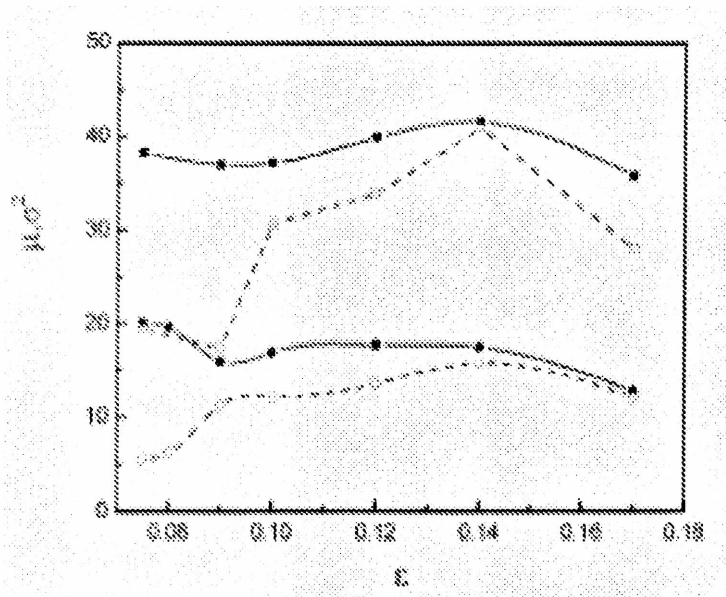


Figura 2-6-13 Estadística de defectos en el modelo de Bär con $D_u(u)$ linealmente dependiente con u . Las cantidades μ y σ^2 son representadas aquí con símbolos llenos y vacíos respectivamente. Los círculos corresponden al caso $D_u(0) = 1, k_u = 0$, y los cuadrados corresponden a $D_u(0) = 1, k_u = -1$.

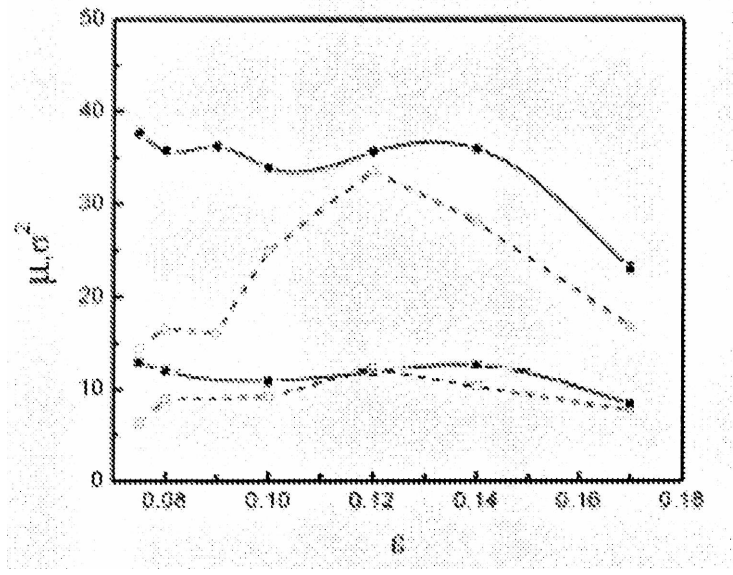


Figura 2-6-14 Estadística de defectos en el modelo de Bär con $D_u(u) \neq 1$. Las cantidades μ y σ^2 son representadas con símbolos llenos y vacíos respectivamente. Los círculos corresponden al caso $D_u(0) = 0.5, k_u = 0$ y los cuadrados corresponden a $D_u(0) = 1.5, k_u = 0$.

El caso correspondiente a un coeficiente k_u negativo (curvas superiores en la Figura 2-6-13) corresponde a una difusión efectiva menor a la unidad, al igual que el caso de $D_u = 0.5$ (curva superior en la Figura 2-6-14). Comparando las Figuras 2-6-13 y 2-6-14 puede afirmarse que los cambios en la estadística de defectos topológicos - aumento de μ y σ^2 - son debidos solamente a la disminución del coeficiente de difusión efectivo y no a su variación mediante una dependencia funcional de la concentración de activador.

Finalmente, puede notarse que la transición líquido-gas no resulta modificada por la dependencia lineal del coeficiente de difusión con la concentración del activador. Este régimen es de hecho modificado por una dependencia cuadrática de la difusión con u , como se muestra a continuación.

2-7 Dependencia cuadrática

En esta sección del trabajo estudiamos la influencia de un coeficiente de difusión dependiente de la concentración planteando una dependencia cuadrática de $D(u)$ con la concentración de activador según la expresión:

$$D(u) = D_u^0 [1 + k_u u(x,t) + k_{uu} (u(x,t))^2] \quad (2-7-1)$$

Se consideraron tanto valores positivos como negativos de k_u y k_{uu} .

a) Coeficiente cuadrático positivo

Los patrones generados para el caso $k_{uu} > 0$ no son sensibles estructuralmente a las condiciones iniciales, de modo que la discusión puede hacerse en términos del diagrama de fase de la figura 2-4-3. Esta insensibilidad se probó partiendo desde diferentes condiciones iniciales.

Para racionalizar el comportamiento del sistema, hemos elegido el caso específico $D_u^0 = 1$, $k_u = -4$, $k_{uu} = 4$. Con esta elección, $D(u)$ se anula para $u = \frac{1}{2}$ y verifica $D(u) = 1$ para $u = 0$ y $u = 1$. La Figura 2-7-1 ilustra esta relación, para el caso de dependencia considerado.

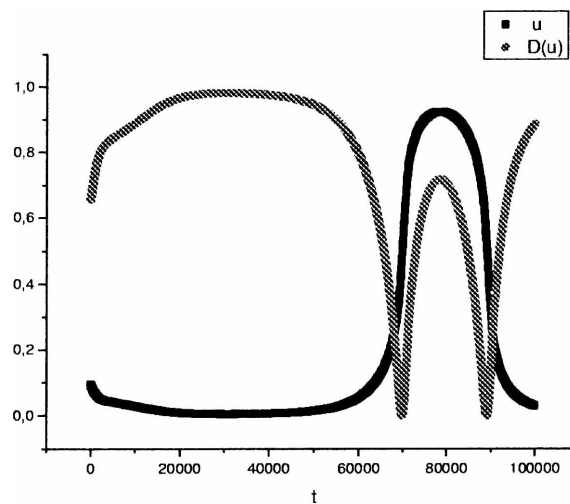


Figura 2-7-1. Forma de $u(t)$ y $D(u,t)$, con dependencia cuadrática positiva. Obtenida de una serie temporal, a partir de un punto de la imagen. $\epsilon = 0.06$, $D(u) = 1 - 4u + 4u^2$.

Mecanismos y patrones

Los patrones generados fueron estudiados en función del parámetro ϵ . La Figura 2-7-2 muestra patrones representativos obtenidos para diferentes valores de ϵ (conservando siempre $a = 0.84$, $b = 0.07$). En ella puede observarse una clara modificación del diagrama de fase para los estados de espiral, meandering y caos. La ruptura de espirales comienza para valores significativamente mayores del parámetro de control $\epsilon \approx 0.08$. La inhibición de la inestabilidad de espiral es aún más pronunciada que en el caso lineal.

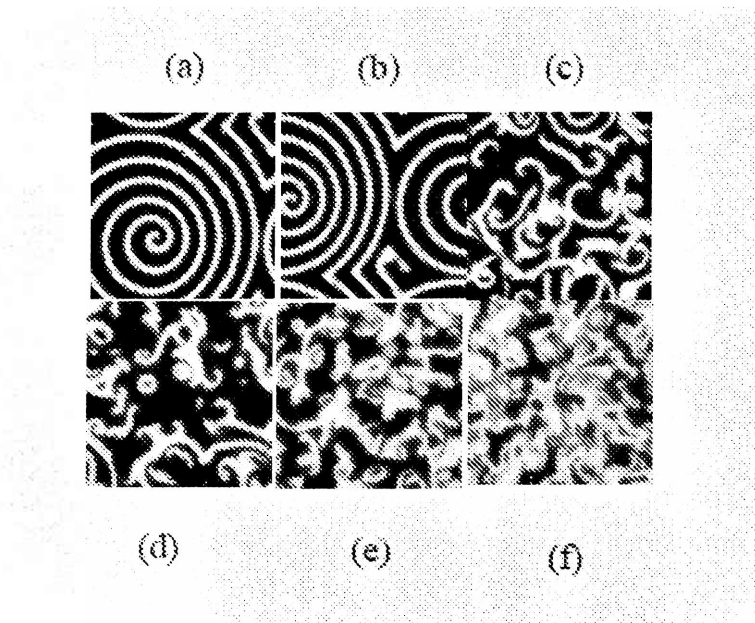


Figura 2-7-2. Patrones representativos en el modelo de Bär con $D(u) = 1 - 4u + 4u^2$. a) $\epsilon = 0.075$, b) $\epsilon = 0.08$, c) $\epsilon = 0.09$, d) $\epsilon = 0.10$, e) $\epsilon = 0.12$, f) $\epsilon = 0.14$

Caracterización de estados caóticos

Los estados caóticos muestran diferencias significativas con respecto al modelo de Bär original. Tanto μ como σ^2 crecen rápidamente con ϵ . El movimiento de defectos permanece restringido en el espacio, es decir, los grados de libertad están fuertemente inhibidos. Estos efectos pueden observarse en las Figuras 2-7-3 y 2-7-4

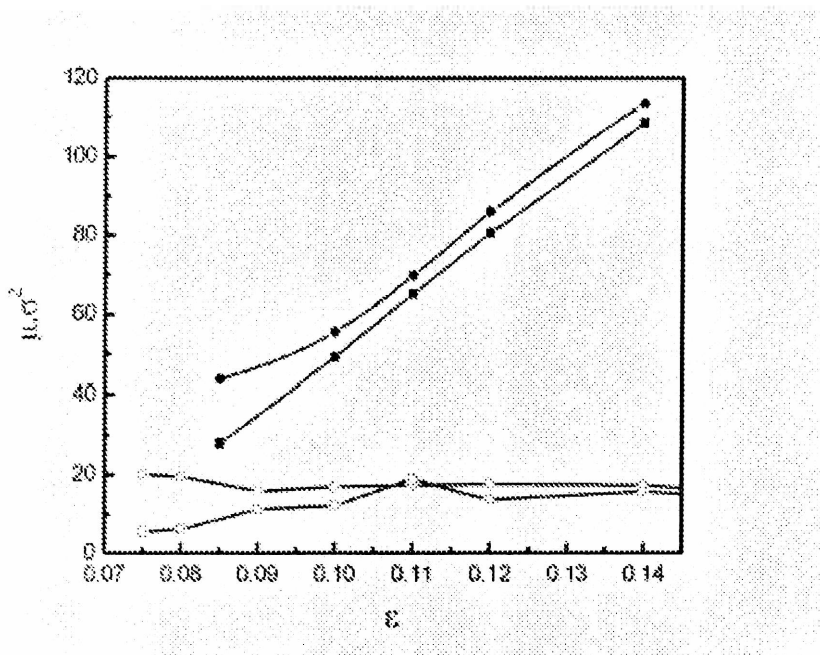


Figura 2-7-3. Estadística de defectos en el modelo de Bär, con $D(u) = 1 - 4u + 4u^2$. Los círculos representan el número medio de defectos μ versus ϵ mientras que los cuadrados representan la varianza σ^2 versus ϵ . Los símbolos sin relleno corresponden a la versión original del modelo, y han sido incluidos aquí con fines comparativos.

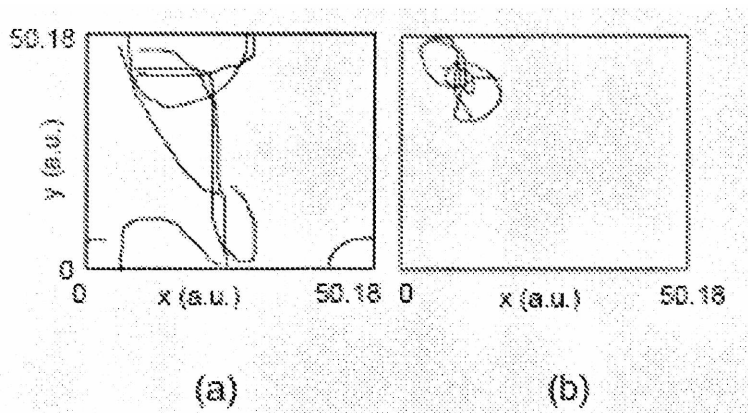


Figura 2-7-4. Trayectorias de algunos defectos topológicos en el modelo de Bär, sobre 0.95 segundos. (a) $D = 1$, (b) $D(u) = 1 - 4u + 4u^2$, $a = 0.84$, $b = 0.07$, $\epsilon = 0.14$. El tamaño de la red considerada es $\Delta x \times L = 0.196 \times 256 = 50.18$

De estas últimas figuras podemos concluir que el movimiento traslacional de defectos estaría altamente correlacionada unos con respecto a otros. También una alta velocidad

de creación y destrucción de defectos justifica los altos valores encontrados para la varianza, en comparación con la versión original del modelo.

La Figura 2-7-5 muestra la dependencia temporal de $D(u)$, y la concentración u , para $k_{uu} = 2, 3$ y 4 , y $k_u = -k_{uu}$.

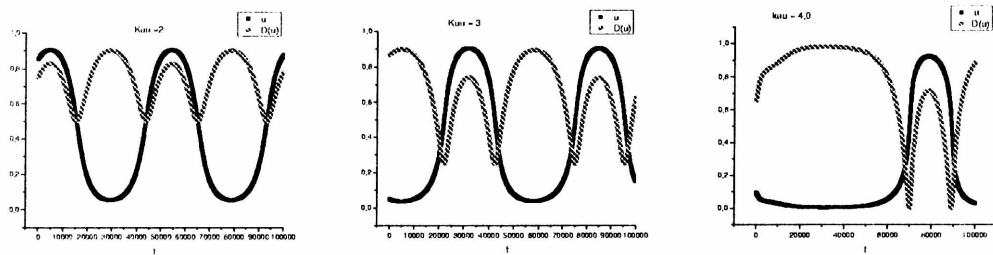


Figura 2-7-5. Dependencia temporal de $u(t)$ y $D(u,t)$ para diferentes valores de k_{uu} . $D(u,t)$ (rojo) y $u(t)$ (negro), para $k_{uu} = 2, 3, 4$. $\epsilon = 0.07$, durante 100000 pasos de integración.

A efectos comparativos, en la Figura 2-7-6 mostramos los patrones generados para dependencias $D(u) = 1 - k_{uu}u + k_{uu}u^2$, con k_{uu} entre 1 y 4, $k_u = -k_{uu}$.

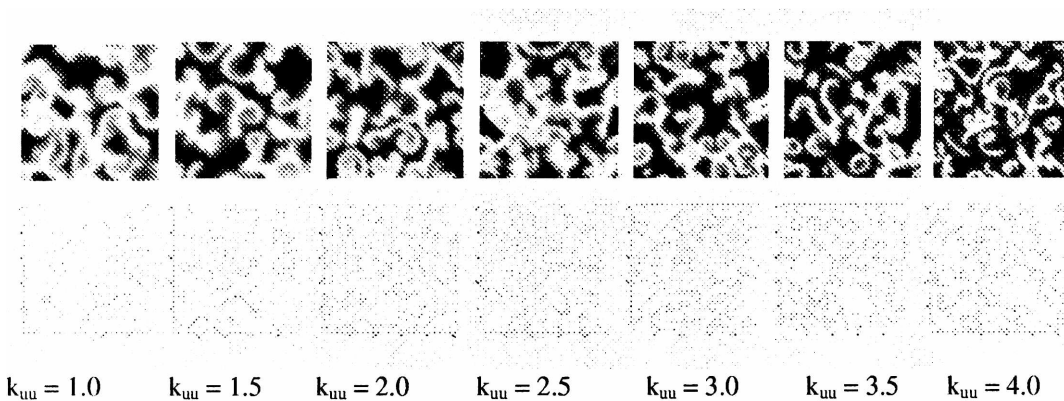


Figura 2-7-6 Patrones generados para dependencias del tipo $D(u) = 1 - k_{uu}u + k_{uu}u^2$, con k_{uu} entre 1 y 4 y $\epsilon = 0.10$. Se muestran también las isolíneas de concentración (*contour plots*) correspondientes a los valores del punto fijo.

La Figura 2-7-7 muestra la serie temporal del número de defectos, para $\epsilon = 0.10$ y diferentes valores de k_{uu} .

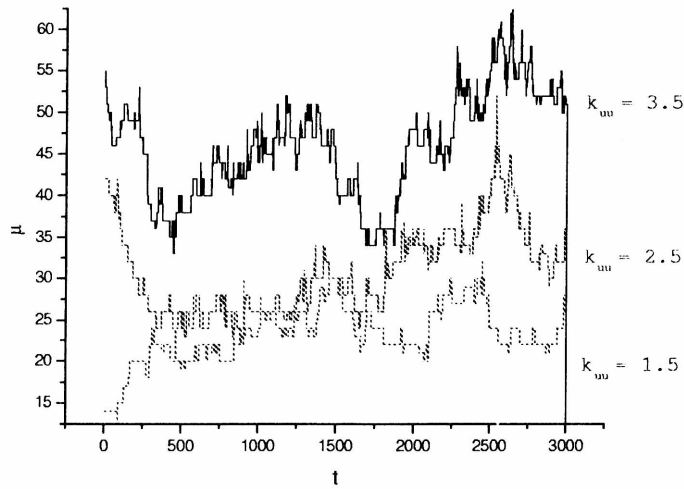


Figura 2-7-7. Serie temporal del número de defectos μ , para $\varepsilon = 0.10$ y valores de k_{uu} entre 1.5 y 3.5.

Se muestran en la Figura 2-7-8 los espectros de potencia para tres de los casos de la Figura 2-7-6. Si la serie de defectos proviniera de eventos aleatorios de aniquilación y creación, el espectro de potencia $S(f)$ debería tener la forma de una Lorenziana, es decir, $S(f) \propto 1/f^\gamma$ con $\gamma = 2$. Sin embargo, el comportamiento de los espectros para las series de μ considerando $\varepsilon = 0.10$, 3.000 datos para diferentes valores de k_{uu} tienen un comportamiento diferente. Nótese que la pendiente de la curva es independiente de k_{uu} . El valor medio de γ es de 1.92(4), indicando turbulencia mediada por defectos. Es decir, cuando la difusión es una función cuadrática positiva de la concentración de u , la serie de número de defectos $\mu(t)$ exhibe un comportamiento de ley de potencia, con exponente no trivial para la dinámica de estados turbulentos mediados por defectos. No se pudieron apreciar diferencias de γ con k_{uu} .

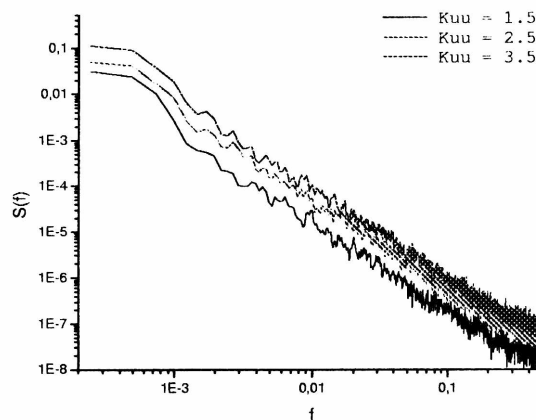


Figura 2-7-8 Espectros de potencia para los casos de la Figura 2-7-7, con un suavizado realizado promediando 10 valores adyacentes en la serie temporal.

Estadística de defectos

La Figura 2-7-9 muestra el número de defectos μ para el estado turbulento generado con $\varepsilon = 0.10$, en función de distintos coeficientes cuadráticos positivos k_{uu} . Puede apreciarse el aumento de μ con k_{uu} y $k_u = -k_{uu}$.

La Figura 2-7-10 a) muestra σ^2 en función de k_{uu} y la Figura 2-7-10 b) la densidad de defectos σ^2/μ en función de k_{uu} .

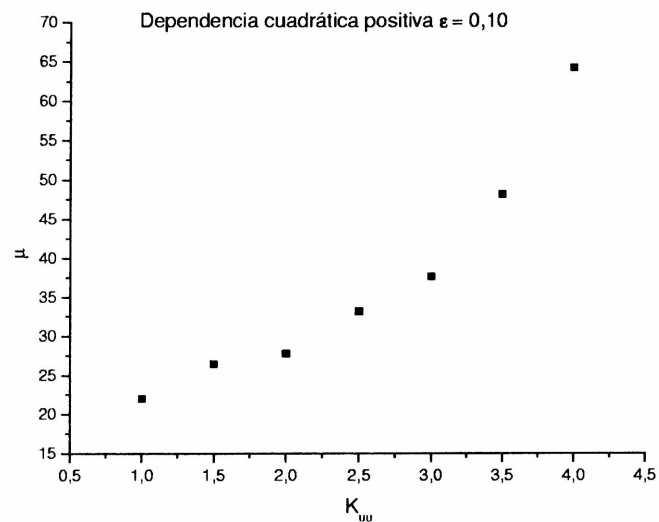
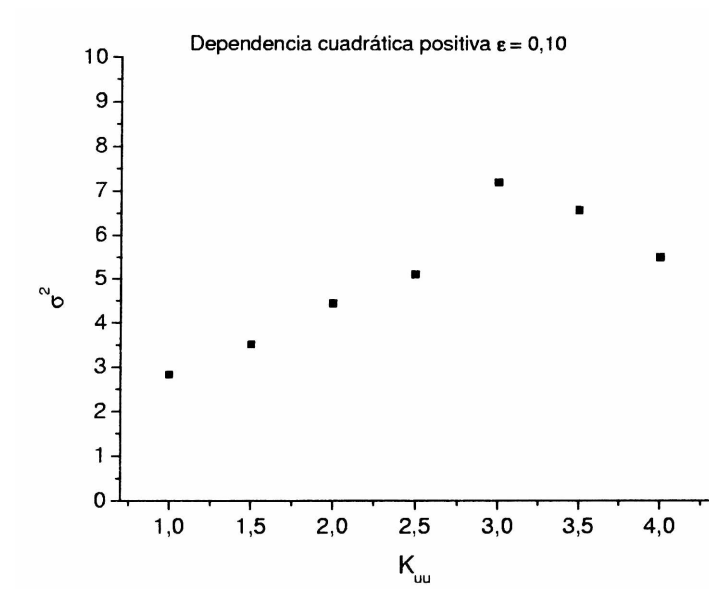
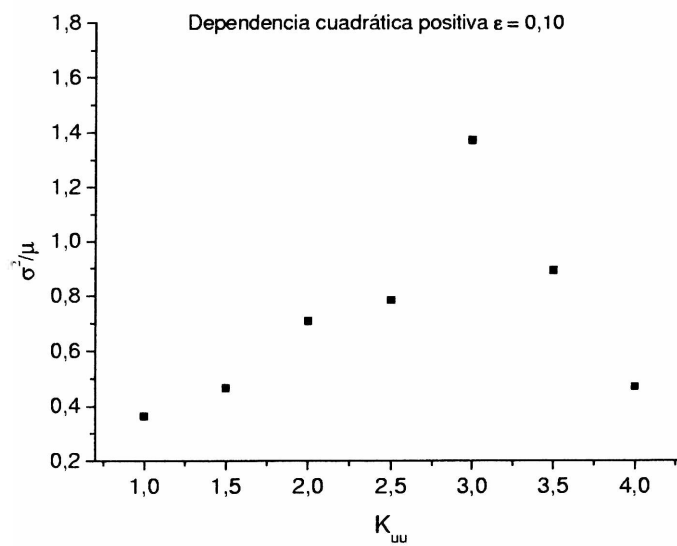


Figura 2-7-9. Número de defectos μ para el estado turbulento generado con $\varepsilon = 0.10$, en función de distintos coeficientes cuadráticos positivos k_{uu} , entre 1 y 4. Promedios correspondiente a 5.000 imágenes.



a)



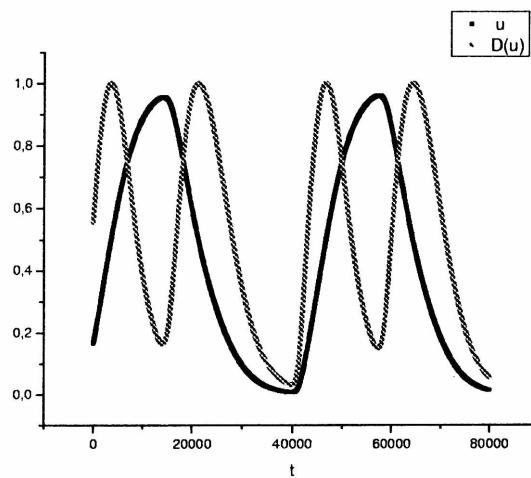
b)

Figura 2-7-10 Estadística de defectos. a) σ^2 en función de k_{uu} b) densidad de defectos σ^2/μ en función de k_{uu} . ($\epsilon = 0,10$). Promedios correspondiente a 5.000 imágenes.

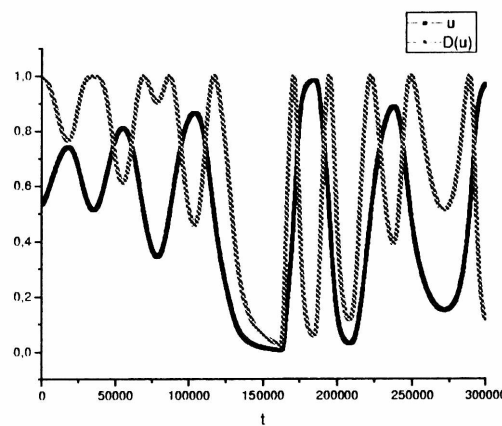
b) Coeficiente cuadrático negativo

En esta parte del trabajo analizamos los efectos sobre los patrones espaciotemporales generados por el modelo resultantes de incluir una dependencia en la difusión de la forma funcional de tipo cuadrática $D(u) = -k_{uu}u + k_{uu}u^2$ considerando un coeficiente cuadrático k_{uu} negativo.

Consideramos aquí en particular el caso $D(u) = 4u - 4u^2$. La dependencia temporal de $D(u)$ se muestra en la Figura 2-7-11.



(a)



(b)

Figura 2-7-11 Dependencia temporal $u(t)$ (en negro) y $D(u,t)$ con dependencia cuadrática negativa (en rojo). (a) $k_{uu} = -4$, $\varepsilon = 0.07$ con condición inicial turbulenta, (b) $k_{uu} = -4$, $\varepsilon = 0.011$ con condición inicial espiral.

Descripción de mecanismos y patrones. Dependencia de la condición inicial.

Nuestra exploración parcial muestra un escenario diferente al caso de k_{uu} positivo. Para valores de ϵ hasta 0,05 aproximadamente encontramos nuevamente espirales rotantes.

Sin embargo, para valores de ϵ mayores, el sistema se muestra extremadamente sensible a las condiciones iniciales de la superficie. La Figura 2-7-12 ilustra la evolución del sistema para 4 condiciones iniciales diferentes y valores fijos de ϵ .

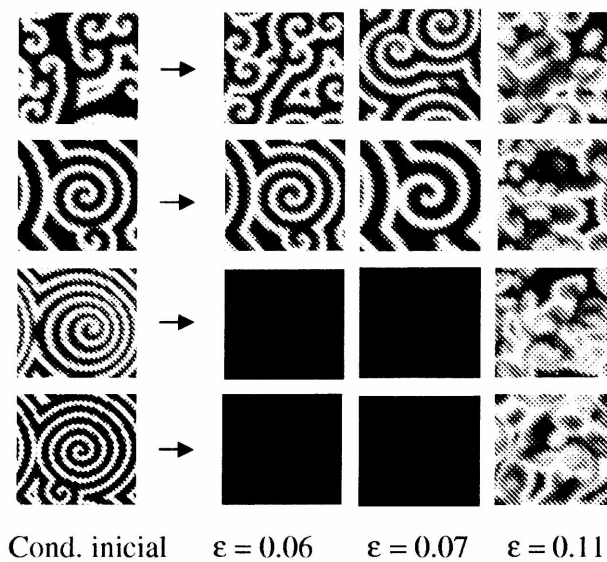


Figura 2-7-12. Estados del sistema para distintas condiciones iniciales. Evolución del sistema con una dependencia cuadrática negativa, a partir de 4 condiciones iniciales diferentes (de arriba hacia abajo: $\epsilon = 0.08$, $\epsilon = 0.06$, $\epsilon = 0.75$ con dependencia cuadrática positiva, $\epsilon = 0.02$), para distintos valores del parámetro de control (indicados en la Figura).

En la Figura 2-7-13 se muestra la sensibilidad a las condiciones iniciales partiendo de estados con patrones tipo espiral.

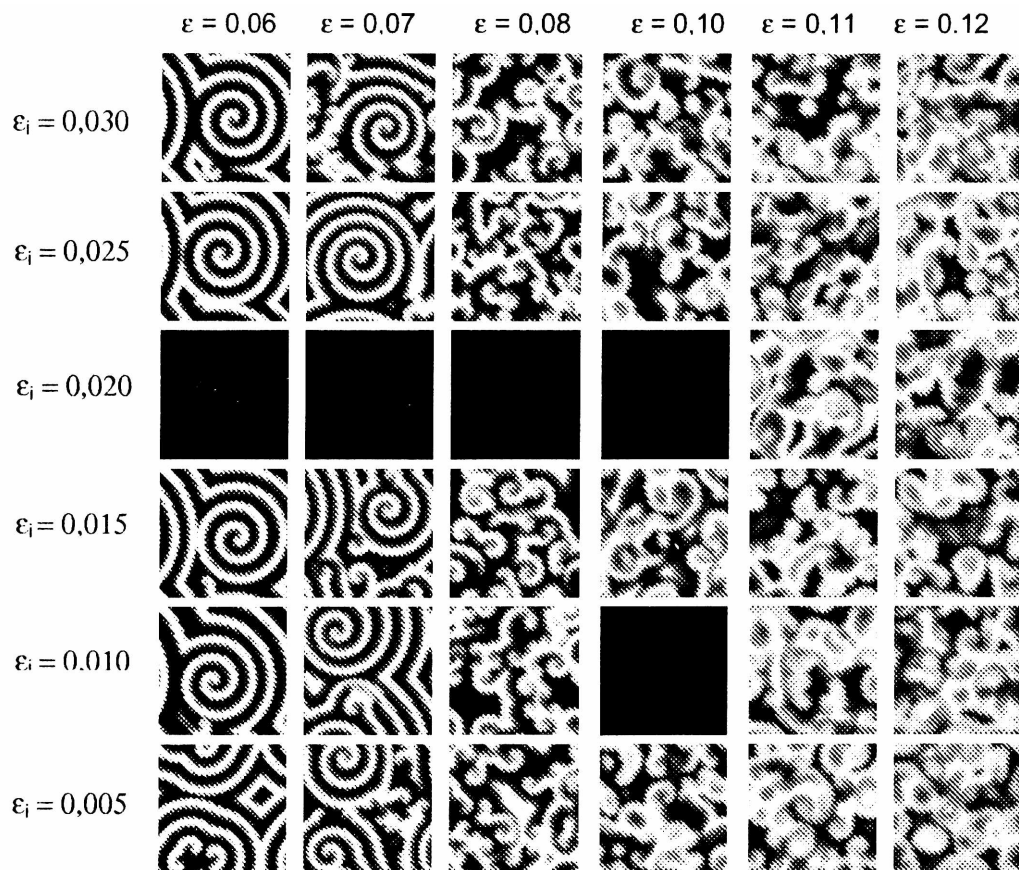


Figura 2-7-13. Estados del sistema para distintas condiciones iniciales tipo espiral, para distintos valores del parámetro de control.

Con respecto a esta sensibilidad a las condiciones iniciales, hemos encontrado que los estados desordenados evolucionan -a estados espirales u otros estados desordenados- con un transiente largo, mientras que aquellas condiciones iniciales de espirales y *meandering* pasan rápidamente a una distribución homogénea o a estados desordenados.

En la Figura 2-7-14 se muestra la evolución del sistema con dependencia cuadrática negativa y $\varepsilon = 0.06$ (correspondiente a espirales estables en el modelo original) a partir de un estado inicial de espiral estable homogénea obtenido para $\varepsilon = 0.02$ del modelo original ($D = 1$). Como puede observarse, el sistema evolucionó hasta la aniquilación de los patrones espaciotemporales.

En la Figura 2-7-15 se muestra el mismo mecanismo, para un estado inicial correspondiente a una espiral inhomogénea, en la cual el efecto Doppler genera una zona donde la frecuencia de propagación del tren de ondas es menor.

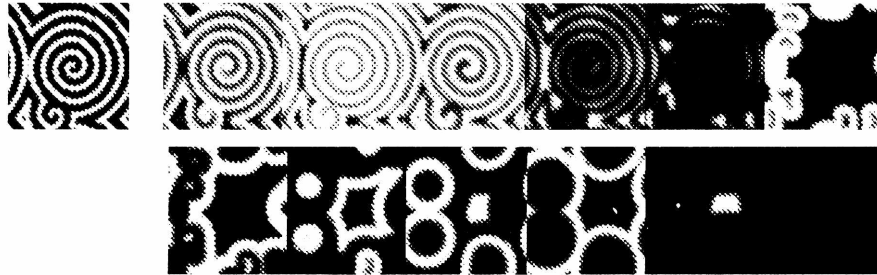


Figura 2-7-14. Evolución del sistema con dependencia cuadrática negativa a partir de una espiral homogénea. Los parámetros de evolución son $k_{uu} = -4$, $\epsilon = 0.06$. Estado inicial (imagen de la izquierda) obtenido para $\epsilon = 0.02$ del modelo original ($D = 1$). Se observa la formación de ondas circulares tipo "spot".



Figura 2-7-15. Evolución del sistema con dependencia cuadrática negativa a partir de una espiral inhomogénea. Los parámetros de evolución son $k_{uu} = -4$ y $\epsilon = 0.06$. Estado inicial (imagen de la izquierda) obtenido a partir de un estado inicial de espiral inhomogénea debido al efecto Doppler. Este comportamiento se observa hasta valores de $\epsilon \approx 0.10$.

Con respecto a los valores de ϵ conducentes a estados caóticos, hemos encontrado que la sensibilidad a las condiciones iniciales se manifiesta fundamentalmente en los mecanismos generadores de turbulencia, para estados finales turbulentos equivalentes.

Estas diferencias en cuanto a los procesos se muestran en la figura 2-7-16, donde se aprecian tres condiciones iniciales diferentes para el mismo valor de ϵ (correspondiente a un régimen turbulento en el modelo original), y la evolución correspondiente a cada caso, hasta un estado desordenado final.

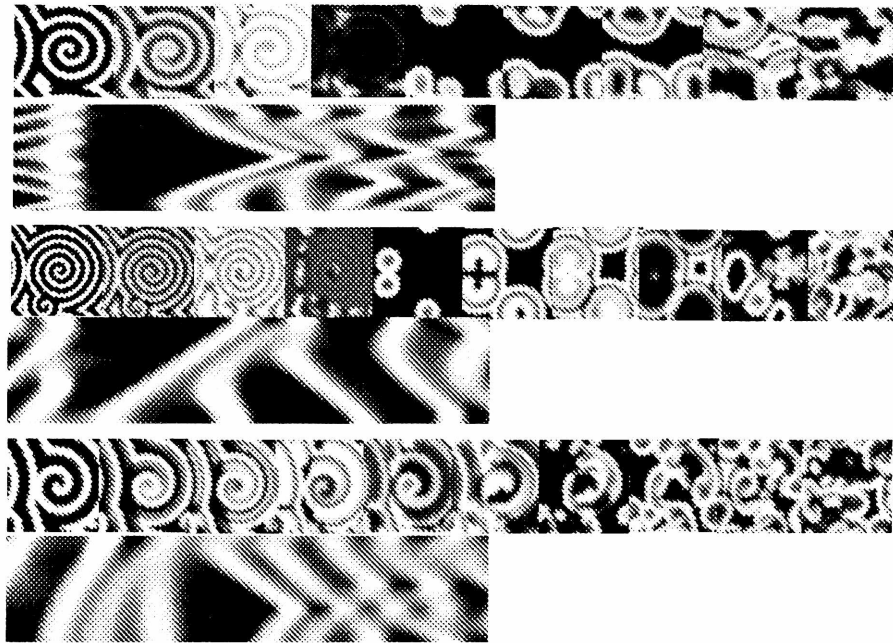


Figura 2-7-16. Procesos de evolución para distintas condiciones iniciales. Patrones y gráfico de evolución temporal para $\varepsilon = 0.11$ (correspondiente a un régimen turbulento en el modelo original), partiendo de tres condiciones iniciales diferentes. La última imagen corresponde a 400.000 pasos de integración. En los tres casos el estado final es turbulento.

Inhibición de turbulencia

Woltering, Markus y colaboradores estudiaron el efecto de un pulso en el parámetro de control de un sistema de reacción-difusión de dos variables.

En particular, realizaron algunos estudios sobre el modelo de Bär en dos dimensiones espaciales y con condiciones de contorno de no flujo [34] En este trabajo, reportan un efecto inhibitorio de la turbulencia mediante la aplicación de pulsos (ver Figuras 2-7-17 y 2-7-18).

El mecanismo propuesto es el siguiente: un pulso en el parámetro de control ε que desplace la *nullcline* del activador u paralelamente al eje de la *nullcline* del inhibidor v puede dividir una onda en dos ondas hijas moviéndose en direcciones opuestas. De este modo, aplicando un tren de estos pulsos apropiadamente sobre el sistema que se encuentra inicialmente en un estado turbulento puede lograrse la destrucción completa del desorden. El backfiring es generado porque el pulso aplicado causa que la onda v reflejada falle en inhibir la excitación que de otro modo sería generado por el frente de ondas de u .

Resulta interesante la observación de la aparición de ondas circulares, tanto en el caso en que se llega al estado final homogéneo mediante la aplicación de una dependencia

cuadrática negativa en la difusión (como se aprecia por ejemplo en la Figura 2-7-14) como en el caso mostrado en la Figura 2-7-18, donde el estado final homogéneo es alcanzado mediante la aplicación de un pulso.

En su trabajo, Woltering y colaboradores discuten también la aplicación de este método de destrucción de estados turbulentos al control de la fibrilación cardíaca, dado que para el músculo cardíaco, un pulso de corriente eléctrica desplaza la nulleline u del voltaje paralelamente al eje v .

Markus y colaboradores [35] estudiaron este fenómeno en la reacción BZ fotosensible, imponiéndole al sistema cambios extremos en las condiciones experimentales durante períodos cortos: la forma de inducir un pulso en el sistema en este caso es mediante la variación de la intensidad de la luz aplicada. También trataron el fenómeno a través del modelado matemático.

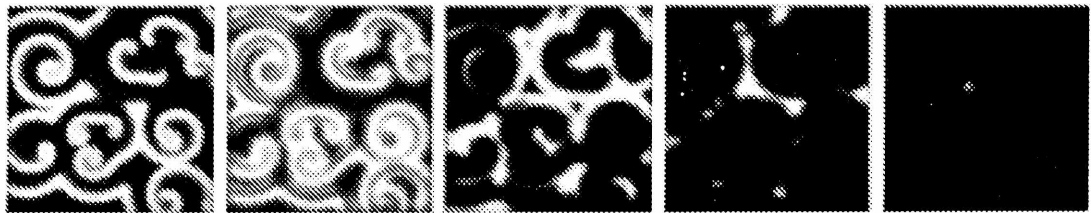


Figura 2-7-17 Inhibición de turbulencia mediante la aplicación de pulsos. Evolución de un estado desordenado en el modelo de Bär con difusión constante y condiciones de contorno de no flujo, luego de la aplicación de un pulso entre $t = 0$ y $t = 2$. Para $t = 6$ se ha producido la aniquilación en el sistema. La pequeña zona excitada remanente no es suficiente para generar nuevos patrones. Las dimensiones de la red son 70×70 píxeles. Imagen obtenida de la referencia [34].

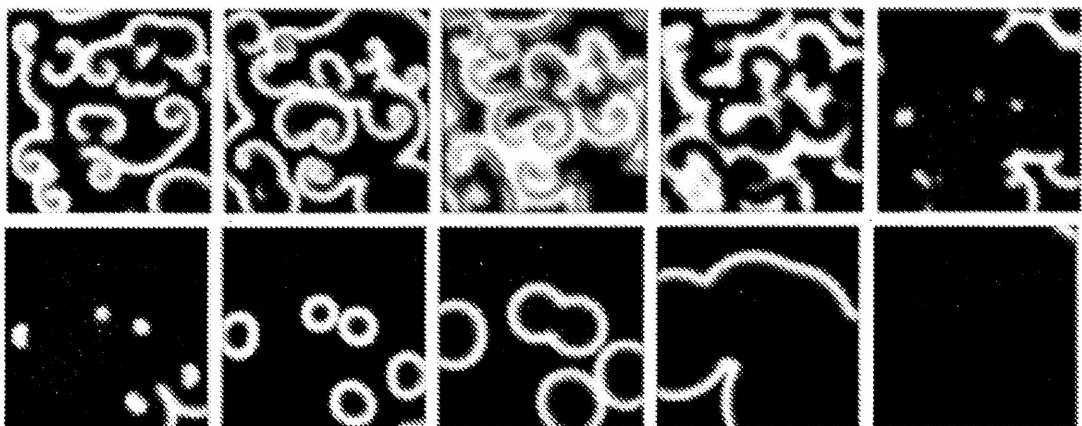


Figura 2-7-18. Formación de ondas circulares en la inhibición de turbulencia. Evolución de un estado desordenado en el modelo de Bär con difusión constante y condiciones de contorno de no flujo, luego de la aplicación de un pulso entre $t = 0$ y $t = 2$. Para $t = 33$ se ha producido la aniquilación en el sistema. Se observan ondas circulares tipo spots. Las dimensiones de la red son 70×70 píxeles. Imagen obtenida de la referencia [34].

Woltering y colaboradores reportan en [34] que diferentes condiciones iniciales implican que los mecanismos sean más o menos complicados, o insuman diferentes tiempos antes de la aniquilación.

Como consecuencia de estas exploraciones, conjeturan que el método para controlar estados caóticos espaciotemporales consistente en la aplicación de pulsos en el parámetro de control del sistema sería aplicable a diferentes sistemas con regímenes excitables y distintas propiedades, y aún a otros mecanismos para la ruptura de ondas.

La Figura 2-7-19 intenta ilustrar la dependencia del sistema con dependencia cuadrática negativa con respecto a las condiciones de partida. La dependencia no ha sido explorada completamente, pero sugiere una relación no trivial entre el valor de ϵ empleado para generar el estado inicial con el modelo original, y el valor de ϵ elegido para la evolución del estado incluyendo la dependencia cuadrática negativa.

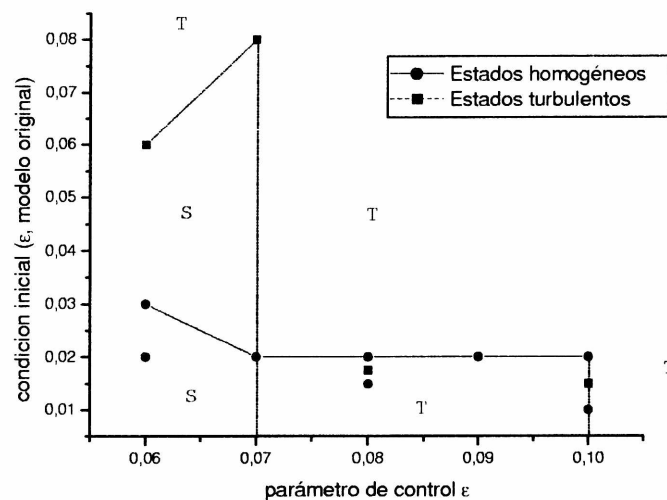


Figura 2-7-19. Esquema preliminar de comportamiento del sistema con dependencia cuadrática negativa ($k_{uu} = -4$) frente a distintas condiciones iniciales. El parámetro ϵ del eje de abscisas se refiere al valor empleado para evolucionar el sistema. El parámetro ϵ_i del eje de ordenadas se refiere al valor empleado en el modelo original para generar el estado inicial correspondiente. Las líneas de trazos delimitan groseramente las zonas detectadas: S espirales, T estados turbulentos. Los estados homogéneos están indicados con círculos.

2-8 Conclusiones

En esta parte del trabajo, estudiamos el efecto de considerar coeficientes de difusión dependientes de la concentración de activador en los patrones espaciotemporales generados por el modelo de Bär. Demostramos que una modulación local de las propiedades de transporte del medio produce modificaciones no triviales en la dinámica espaciotemporal del sistema.

Los resultados pueden puntualizarse como sigue:

- a) La inhibición de la inestabilidad de espiral ocurre para una dependencia funcional de tipo lineal de la difusión con la concentración de activador, con coeficientes lineales k_u negativos. Dependiendo de las condiciones de contorno planteadas, la inhibición puede ser completada a partir de cierto valor umbral de k_u (condiciones de contorno de no flujo), o sólo retrasada (condiciones de contorno periódicas). Cuando mayor es el valor absoluto de k_u mayor resulta el efecto inhibitorio.
- b) Para regiones con régimen caótico, la dependencia funcional de tipo lineal de la difusión con la concentración de activador, con coeficientes lineales tanto negativos como positivos no modifica cualitativamente el comportamiento.
- c) La estadística de defectos ha sido propuesta como un modo posible de caracterización de la excitabilidad de un sistema dado. Se ha argumentado en este sentido que la cuantificación de la media y la varianza de los defectos presentes en el sistema pueden usarse para dar una estimación de la excitabilidad del medio. Nuestro trabajo sugiere que una modulación local de las propiedades de transporte del medio modifican también los estados turbulentos en medios excitables.
- d) La dependencia funcional de tipo cuadrático de la difusión con la concentración de activador, con coeficientes $k_{uu} = -k_u$ $0 < k_{uu} \leq 4$ inhibe la inestabilidad de espiral. Con esta dependencia funcional también resultan alteradas las zonas de comportamiento turbulento. Con respecto a la estadística de defectos topológicos, tanto el número medio de defectos como la varianza muestran una fuerte dependencia positiva con ε , mayor que para el modelo original, con coeficiente de difusión constante. El movimiento traslacional de los defectos es fuertemente inhibido, mientras que la velocidad de los procesos de creación-aniquilación y auto destrucción se incrementa.
- e) Para la dependencia funcional de tipo cuadrática positiva de la difusión con la concentración u , la serie de número de defectos $\mu(t)$ exhibe un comportamiento de ley de potencia con exponente no trivial, para la dinámica de estados turbulentos mediados por defectos. El exponente sugiere independencia del valor de k_{uu} considerado.

- f) La dependencia funcional cuadrática con coeficiente cuadrático negativo $k_{uu} = -4$ en el modelo de Bär induce en el sistema una fuerte sensibilidad a las condiciones iniciales. Esto es, condiciones iniciales diferentes para el sistema conducen a estados diferentes en un sentido no estadístico sino estructural. El diagrama de fase del sistema representado en la Figura 2-4-3 ya no es válido. La situación quedaría ahora representada como se esboza en la Figura 2-7-19.
- g) La dependencia funcional cuadrática con coeficiente cuadrático negativo $k_{uu} = -4$ en el modelo de Bär lleva al sistema a un estado homogéneo cuando se parte de los estados iniciales de patrones de espiral estables generadas con $\varepsilon = 0.02$, cuando el sistema es evolucionado empleando un valor del parámetro de control hasta $\varepsilon \approx 0.10$ inclusive.
- h) La dependencia funcional cuadrática con coeficiente cuadrático negativo $k_{uu} = -4$ en el modelo de Bär lleva al sistema hacia un estado homogéneo cuando se parte de estados iniciales de patrones de espirales inhomogéneas (debido al efecto Doppler), cuando el sistema es evolucionado empleando un valor del parámetro de control hasta $\varepsilon \approx 0.10$ inclusive. El mecanismo de aniquilación se ilustra en la Figura 2-7-15.
- i) La dependencia funcional cuadrática con coeficiente cuadrático negativo $k_{uu} = -4$ en el modelo de Bär genera patrones tipo “spot”, es decir, ondas circulares en los procesos de evolución del sistema, tanto hacia estados homogéneos como hacia estados turbulentos. Estos patrones se han reportado en el modelo de Bär en el caso en que el sistema parte de un estado caótico, y es sometido a un pulso en el parámetro b que resulta en la aniquilación total de los patrones.
- j) La dependencia funcional cuadrática con coeficiente cuadrático negativo $k_{uu} = -4$ en el modelo de Bär transforma todos los estados iniciales -incluyendo las espirales inhomogéneas- en estados turbulentos, cuando el sistema es evolucionado tomando valores del parámetro de control superiores a $\varepsilon \approx 0.10$.

2- 9 Referencias

- [1] M. Bär, M. Eiswirth, Phys. Rev. Lett. 48 (1993) 1635
- [2] M. Hildebrand, M. Bär, M. Eiswirth, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1503
- [3] I. Irurzun, J. Vicente, E. Mola, R. Imbhil, Chem. Phys. Lett. 389 (2004) 212-217 (GSC)
- [4] J. Liu, Z. She, H. Guo, L. Li, Q. Ouyang, Phys. Rev. E 70 (2004) 036215
- [5] M. Roussel, J. Wang, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 188302, errata, ibid, 90, 119902
- [6] M. Roussel, J. Wang, Phys Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1310 errata, ibid, 3152
- [7] M. Zimmermann, S. Firlé, M. Natiello, M. Hildebrand, M. Eiswirth, M. Bär, A. Bangia, I. Kevrekidis. Physica D 110(1997) 92-104
- [8] PhD Thesis *Controlling turbulence and pattern formation in chemical reactions* Mathias Bertram, Berlín, 2002
- [9] J. Verdasca, P. Borckmans, G. Dewel. Phys. Rev. E 64 (2001) 055202
- [10] T. Lele, J. Lauterbach, D. Ramkrishna, AIChE J. 49 (2003) 2158
- [11] A. Uehara, M. Yasuochi, U. Imanaga, J. Mol. Cell. Cardiol. 23 (1994) 195
- [12] D. Meredith, C. Boyd Cell. Mol. Life. Sci. 57 (2000) 754
- [13] G. Kellett, J. Physiol., London, 531 (2001) 585
- [14] M. Roussel, J. Wang, J. Chem. Phys. 120 (2004) 8079
- [15] J. Davidsen, R. Kapral, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 058303
- [16] H. Wang, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 154101
- [17] H. Wang, Q Ouyang. Chaos 15 (2005) 023702
- [18] C. Roussel, M. Roussel, Prog. Biophys & Mol. Biol. 86 (2004) 113
- [19] K. Ten Tursscher, PhD Thesis, Utrech University 2004
- [20] C. Starmer, D. Romashko, R. Reddy, Y. Zilberter, J. Starobin, A. Krindky, Circulation 92 (1995) 595

- [21] S. Alonso, S. Sagués, A. Mikhailov, *Science* 299(2003) 1722
- [22] S. Firlé, M. Natiello, M. Eiswirth, *Phys. Rev. E* 53, (1996)
- [23] K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9161
- [24] M. Bär, Ch. Zülicke, M. Eiswirth, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8595
- [25] I. Rzędnicka, G. Moula, L. Morales de la Garza, Y. Ohno, T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* 119 18 (2003) 9829
- [26] K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 307
- [27] M. Bär, N. Gottschalk, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 1202
- [28] M. Bär, H. Hildebrand, M. Eiswirth, M. Falke, H. Engel, M. Neufeld, *Chaos* Vol 4 N 3(1994) 499
- [29] C. Zhang, H. Zhang, Q. Ouyang, B. Hu, G. Gunaratne. *Phys. Rev. E* 68 (2003) 036202
- [30] Z.-S. She and E. Leveque, *Phys. Rev. Lett.* 72, 336 (1994)
- [31] Strain M. and Greenside, H. *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 11
- [32] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, B. Flannery. *Numerical Recipes in C The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press. Second Edition (1997)
- [33] M. Woltering, M. Markus, *ScienceAsia* 28 (2002) 43-48
- [34] A. Muñuzuri, V. Pérez-Villar, M. Markus *Phys. Rev. E* 79 (1997) 1941-1944

Tercera Parte

La reacción química heterogénea $2A + B_2 \rightarrow 2AB$

3- 1 Resumen

En esta parte del trabajo se presenta el estudio de un modelo cinético de una reacción autocatalítica heterogénea del tipo $A^* + B_2^* \rightarrow AB_g + B^*$. Esta reacción incluye la adsorción y desorción de los reactantes A y B_2 . La especie B requiere dos sitios libres para su adsorción, y dos sitios ocupados con B^* para ser desorbida.

El mecanismo de reacción incluye la reacción superficial a través del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (en el que los reactantes se adsorben sobre la superficie y una vez allí reaccionan), así como la desorción del producto AB .

Se incluyó en el proceso de adsorción una probabilidad de adherencia S , considerándose además una probabilidad de desorción P_d para controlar la relación entre la desorción y la reacción.

Este modelo fue resuelto exactamente, en un red de 2×2 , sin restricciones. Se calcularon la velocidad de reacción y los cubrimientos superficiales fraccionarios, en valor medio.

A pesar de considerar una red pequeña, la solución muestra aspectos generales que se observan por simulación numérica mediante Monte Carlo para redes mayores.

Los resultados obtenidos se encuentran publicados en el artículo *The heterogeneous catalytic reaction $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ exactly solved on a small lattice*, Chemical Physics Letters 449 (2007) 115-119.

3-2 La reacción química heterogénea $2A + B_2 \rightarrow 2AB$

Ejemplos y generalidades

Un escenario típico en los sistemas con permanente adsorción de reactantes y conversión de estos a productos es el comportamiento biestable. En estos sistemas biestables, coexiste un estado de baja reactividad -o estado “envenenado”- (debido a un alto cubrimiento de alguno de los reactantes) junto a otro estado reactivo, con alta reactividad y bajo cubrimiento del reactante.

Existen muchos ejemplos de este tipo de reacciones químicas heterogéneas en superficies donde las especies requieren más de un sitio libre como prerrequisito para ser adsorbidas. Este hecho rompe la equivalencia entre sitios libres y ocupados.

La reducción catalítica de NO con NH₃ sobre superficies de metal es un ejemplo este tipo de reacciones, con un comportamiento dinámico con múltiples estados y oscilaciones temporales en la velocidad de reacción o en las presiones parciales de los reactantes. Bajo condiciones de ultra alto vacío y en régimen isotérmico, el comportamiento oscilatorio puede ser explicado por la existencia de una transición de fase reversible inducida por el adsorbato [1, 2].

Otro ejemplo de este tipo es la reacción de oxidación de CO sobre Pt{100} [3,4,5], donde la molécula de O₂ requiere dos sitios libres adyacentes para ser adsorbida, mientras que el CO sólo uno.

La reacción NO + H₂ sobre Rh{110} [5] y sobre Pt{110}[6], responde también a este caso, donde en ambos casos, la molécula de H₂ requiere dos sitios vecinos adyacentes para ser adsorbida mientras que la molécula de NO requiere sólo uno. En estas reacciones la desorción de oxígeno requiere también dos sitios vecinos ocupados.

Aunque involucren diferentes adsorbatos, estas reacciones muestran una dinámica compleja, que se refleja en un comportamiento oscilatorio espacial y temporal en la superficie metálica: oscilaciones, formación de patrones, e incluso comportamiento caótico. Presentan además características comunes, ya que cada una viene acompañada por una transformación estructural de la superficie y por una dinámica reconstructiva similar. Estas reacciones superficiales han sido objeto de mucho estudio; la aproximación más frecuentemente utilizada asume que la superficie adsorbida es infinita.

En la práctica, muchas de estas reacciones catalíticas ocurren en partículas cristalinas muy pequeñas (del orden de 10 nm). Un aspecto importante a considerar es que la reactividad de superficies catalíticas nanométricas difiere de las superficies cristalinas macroscópicas [4]. Las partículas metálicas pequeñas exhiben facetas con diferentes orientaciones, usualmente reducidas a pocos cientos o miles de átomos, donde las fluctuaciones en la reacción resultan importantes. Por este motivo, el estudio de reacciones heterogéneas en superficies pequeñas puede ser de utilidad en la

caracterización básica de los mecanismos que pueden ocurrir en los sistemas experimentales.

Se han realizado simulaciones con el objetivo de interpretar las características cinéticas de una reacción química confinada en superficies pequeñas. Una de ellas, realizada por Imbhiel y Evans [4], estudia la oxidación de CO en láminas nanoscópicas de Pt. Otro ejemplo es el estudio de las oscilaciones y caos en reacciones catalíticas en nanoescala realizado por Zhadanov y colaboradores [9,10]. Otras simulaciones de la oxidación catalítica sobre Pt fueron realizadas por Chavez [11] y Cortes y colaboradores [12].

En un trabajo de Mola y colaboradores [13] se estudia de modo analítico y mediante simulaciones Monte Carlo la cinética de adsorción de moléculas que ocupan varios sitios consecutivos en redes rectangulares bidimensionales pequeñas. En el citado trabajo se considera el proceso como de tipo Markoviano, donde moléculas lineales son ubicadas aleatoriamente sobre la red sin superposición con las existentes previamente, y se determina en forma analítica y por simulación Monte Carlo la cinética de ocupación de la red y el cubrimiento de saturación.

Tammaro y colaboradores [14] estudiaron numéricamente el sistema biestable dado por la reacción $2A + B_2 \rightarrow 2AB$, considerando en el mecanismo la posibilidad de desplazamiento de A y B cuando están adsorbidos en la superficie. Específicamente, supusieron que el modelo representaba la oxidación de CO, y estudiaron el caso para alta movilidad de A (CO adsorbido), y movilidad cero para B (O adsorbido). En estas condiciones encontraron una transición discontinua entre el estado reactivo a un estado envenenado, cuando se superaba cierto umbral en la velocidad de adsorción de A , y estudiaron este umbral para diferentes versiones del modelo. Como resultado, reportan la concordancia entre una solución "exacta" obtenida del estudio dinámico de los clusters y el modelo de campo medio considerando la difusión química, así como la relevancia del papel jugado por la difusión en la propagación de ondas.

En todos estos sistemas experimentales (con excepción del primer ejemplo mencionado, la reacción $\text{NO} + \text{NH}_3$) el mecanismo básico para comprender los aspectos cinéticos de la reacción involucra etapas de adsorción, desorción y reacción, donde el reactante A requiere un sitio libre para adsorberse, mientras que B requiere dos. La reacción estequiométrica puede entonces representarse como $2A + B_2 \rightarrow 2AB$.

Probabilidad de adherencia

En el caso de la reacción de oxidación de CO sobre Pt{100}, a valores de las presiones para los cuales el acoplamiento global mediado por la fase gaseosa es significativo, la probabilidad de adherencia, dependiente del flujo de CO, mantiene al sistema en un comportamiento macroscópico homogéneo a lo largo de toda la superficie cristalina [5, 6]. Esto se manifiesta en oscilaciones autosostenidas -regulares o irregulares- de las propiedades integrales del sistema, como las velocidades de reacción y la función trabajo a lo largo de la superficie.

La probabilidad de adherencia está definida como la probabilidad que tiene una molécula de una dada especie de ser adsorbida tras el primer impacto sobre un sitio de adsorción en la superficie. Aunque en muchos casos se la considera constante y se la representa por medio de un coeficiente de adherencia S , la probabilidad de adherencia será en general una función del cubrimiento de adsorbato.

Continuando con el ejemplo de oxidación de CO sobre Pt{100}, la transición estructural reversible asociada a las oscilaciones espaciotemporales tiene lugar entre una fase hexagonal y una fase (1x1), y determina la existencia de probabilidades de adherencia diferentes para CO y O₂. La probabilidad de adherencia del CO en la fase hexagonal se asume independiente del cubrimiento, ya que dicho cubrimiento es siempre bajo. La probabilidad de adherencia del O₂ sobre la fase hexagonal se desprecia, mientras que la probabilidad de adherencia sobre la fase 1x1, disminuye gradualmente con el aumento del cubrimiento, tomando un valor máximo de $S(\theta = 0) = 0.31$ [15].

3-3 Modelado

En esta parte del trabajo se estudia un modelo de reacción heterogénea que intenta representar las características de una reacción bimolecular genérica del tipo Langmuir-Hinshelwood. Los resultados de la resolución del mismo se encuentran publicados en la Referencia [16].

Como hemos mencionado, la probabilidad de adherencia de cada especie debe ser incorporada a la descripción, mediante un coeficiente de adherencia S que aquí se lo supondrá por simplicidad constante e igual para ambas especies, como así también la presión de ambos reactivos. El procedimiento descrito a continuación puede generalizarse sin dificultad al caso más general, es decir, incluyendo coeficientes de adherencia dependientes del cubrimiento y diferentes presiones parciales de los reactivos.



donde k_a , k_d y k_r son las constantes de adsorción, desorción y reacción respectivamente. el símbolo $*$ denota un sitio vacante en la superficie y S representa el coeficiente de probabilidad de adherencia. El subíndice (g) representa que la molécula está en estado gaseoso, y el superíndice $*$ indica especies adsorbidas.

Entonces, $A_{(g)}$ se adsorbe a una constante de velocidad k_a , B_2 se adsorbe también a una constante de velocidad k_a , y dos sitios vecinos A^* y B^* reaccionan a una constante de velocidad k_r , formando el producto $AB_{(g)}$.

Las moléculas A requieren sitios de adsorción simples (Ec. 3-3-1) mientras que las moléculas B_2 requieren dos sitios (Ec. 3-3-3). La etapa de reacción (Ec. 3-3-5) requiere para cumplirse la existencia de dos sitios adyacentes ocupados por adsorbatos diferentes. La desorción de moléculas B_2 es un proceso de segundo orden y requiere la existencia de dos sitios vecinos ocupados con B^* .

En las etapas de adsorción (Ec. 3-3-1 y 3-3-3) hemos introducido el coeficiente de adherencia S , que, según mencionamos anteriormente, está definido como la probabilidad que tiene una molécula de ser adsorbida tras el primer impacto sobre un sitio de adsorción.

Si el coeficiente de adherencia es menor que la unidad ($S < 1$), será posible encontrar en el sistema configuraciones con sitios libres.

Las etapas de desorción (Ec. 3-3-2 y 3-3-4) y la etapa de reacción (Ec. 3-3-5), son controladas por las constantes de velocidad de desorción y reacción respectivamente, k_d y k_r .

Si un sitio está ocupado, para esa especie química hay una probabilidad P_d de desorción, de acuerdo a las condiciones de las ecuaciones 3-3-2 y 3-3-4. Si el sitio está ocupado por A , será desorbido con una probabilidad P_d .

Si el sitio está ocupado con B la desorción ocurrirá, sólo si tiene un vecino ocupado por otro B (Ec. 3-3-4). En el primer caso el sitio vacante será ocupado con probabilidad S con adsorbato A , mientras que en el segundo caso ambos sitios serán ocupados con A o B con probabilidad $S/2$. Por otra parte, existe una probabilidad $1-S$ de que el sitio permanezca vacío.

Para un sitio vacante, existe una probabilidad S de que sea ocupado por un adsorbato A y una probabilidad $1-S$ de permanecer vacío. Pero si existe al menos un vecino también libre, entonces ambos sitios serán ocupados con probabilidad $S/2$ por dos A o dos B , de acuerdo a la Ec. 3-3-3. Con probabilidad $1-S$ ambos sitios quedarán vacíos.

La probabilidad de desorción P_d es uno de los parámetros ajustables en este modelo, y define la velocidad relativa de desorción respecto a las velocidades de reacción y desorción:

$$P_d = \frac{k_d}{k_r + k_d} \quad (3-3-6)$$

El segundo parámetro ajustable del modelo es el coeficiente de adherencia S . Este parámetro da cuenta de la probabilidad de adsorción de una molécula gaseosa luego del primer impacto sobre la superficie.

Para la resolución del modelo se utilizó una red cuadrada de 2×2 sitios, a modo de representación de la superficie catalítica. Esta superficie se supone aquí uniforme y con condiciones periódicas de contorno.

Conteo de microestados

El proceso es considerado como Markoviano, de manera que pueden calcularse los microestados posibles y sus probabilidades respectivas

Con la configuración planteada, existen 21 microestados diferentes posibles (con sus respectivos estados degenerados). Se muestran en la Figura 3-3-1.

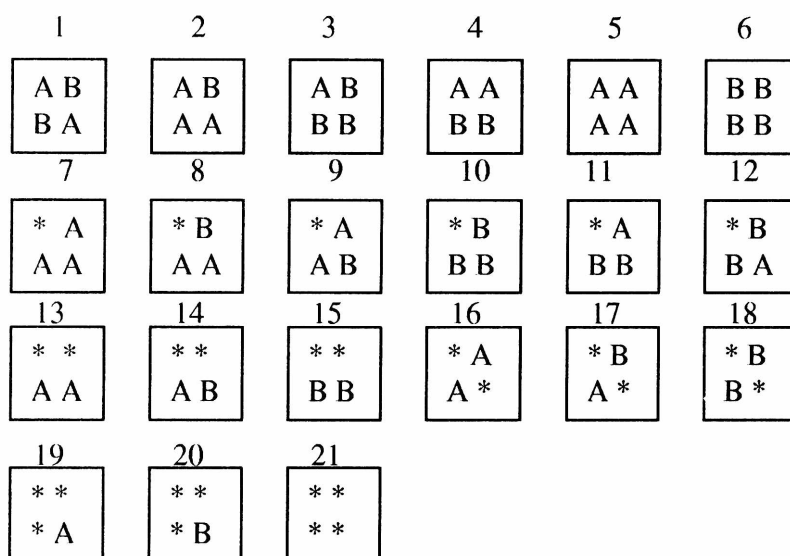


Figura 3-3-1. Microestados representativos para el sistema en una red de 2x2. Los estados de ocupación posibles son A, B y * (sitio libre). Existen 9 microestados reactivos: 1 y 12 (pertenecientes al subconjunto C1), 2,3,4,8,9,11,y,14 (pertenecientes a C2).

Se considera que dos estados del sistema serán equivalentes si la configuración es la misma para ambos, considerando las propiedades de simetría. Es decir, si los dos estados cuentan con igual cantidad de sitios con A, B y *, y además con un orden equivalente en cuanto a sus vecinos cercanos, corresponderán a un mismo tipo, o microestado representativo. Así, los diferentes microestados tienen distinto estado de degeneraciones g. Las degeneraciones correspondientes a los microestados de la Figura 3-3-1 se listan a continuación:

$g_1 = 2$	$g_8 = 8$	$g_{15} = 4$
$g_2 = 4$	$g_9 = 4$	$g_{16} = 2$
$g_3 = 4$	$g_{10} = 4$	$g_{17} = 4$
$g_4 = 4$	$g_{11} = 8$	$g_{18} = 2$
$g_5 = 1$	$g_{12} = 4$	$g_{19} = 4$
$g_6 = 1$	$g_{13} = 4$	$g_{20} = 4$
$g_7 = 4$	$g_{14} = 8$	$g_{21} = 1$

Tabla 3-3-2. Degeneraciones de los microestados del sistema en una red de 2x2

Si elegimos que los reactantes A y B₂ tengan presiones parciales iguales ($p_A = p_{B_2} = 0.5$), entonces la probabilidad p_i de encontrar el sistema en un dado microestado viene dada por $p_i = g_i/81^1$.

¹ El factor de normalización 81 es debido al hecho de que existen tres estados posibles de asignación (A, B o vacío) para cada sitio de la red de 4 sitios, de donde resulta que $3^4 = 81$.

Matriz de probabilidad de transición

Las cantidades de interés como la velocidad de reacción, o el cubrimiento superficial promedio pueden ser obtenidas a partir de la matriz de probabilidad de transición. A medida que el sistema evoluciona en el tiempo, el estado de la superficie cambia y entonces existe una probabilidad P_{ij} para cada transición del estado i al estado j . Las probabilidades de las posibles transiciones P_{ij} desde un estado i hasta un estado j pueden ordenarse en una matriz de 21 x 21 elementos.

A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 3-3-3 todas las probabilidades de transición a partir del microestado 11. Las cuatro ramas principales corresponden a cada sitio de la red (*, A, B, B), recorriendo el gráfico en el sentido de las agujas del reloj, y tienen asignada una probabilidad $1/4$.

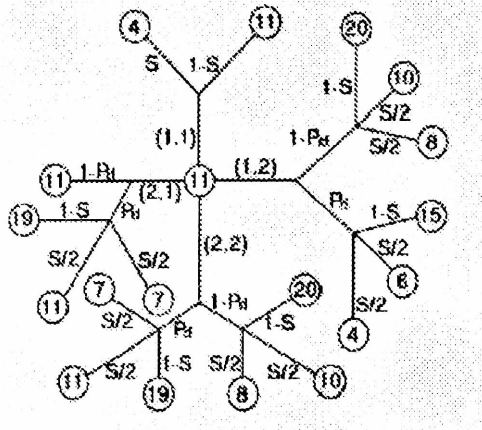


Figura 3-3-3. Probabilidades de transición a partir del microestado 11. Los microestados se identifican con círculos. Las cuatro ramas principales tienen asignada una probabilidad $1/4$, las demás probabilidades se indican en cada rama.

A partir del esquema de la Figura 3-3-3 se construye la 11^{ava} fila de la matriz P_{ij} . Los elementos no nulos de la matriz son:

$$\begin{aligned} P_{11,4} &= \frac{1}{4} S (1 + \frac{1}{2} P_d) \\ P_{11,6} &= \frac{1}{8} S P_d \\ P_{11,7} &= \frac{1}{4} S P_d \\ P_{11,8} &= \frac{1}{4} S (1 - P_d) \\ P_{11,10} &= \frac{1}{4} S (1 - P_d) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{11,11} &= \frac{1}{4} (2 + S P_d - S - P_d) \\ P_{11,15} &= \frac{1}{4} P_d (1 - S) \\ P_{11,19} &= \frac{1}{2} P_d (1 - S) \\ P_{11,20} &= \frac{1}{2} (1 - P_d) (1 - S) \end{aligned}$$

Tabla 3-3-4. Elementos no nulos correspondientes a la fila 11 de la matriz de probabilidad de transición del sistema con 21 microestados representativos. Mediante un procedimiento equivalente se determinan los elementos no nulos de las filas restantes.

Análogamente se construyen las restantes 20 filas de la matriz de probabilidad. A partir de esta matriz pueden calcularse valores medios de la velocidad de reacción y los cubrimientos superficiales.

Velocidad de reacción

Si e_{ik} es la probabilidad de llegar al microestado i en k pasos, para $k = 0$ resulta:

$$e_{i0} = p_i \quad i = 1, 2, \dots, 21 \quad (3-3-7)$$

Mientras que para $k > 0$ tenemos:

$$e_{ik} = \sum_{j=1}^{21} e_{jk-1} p_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, 21 \quad (3-3-6)$$

donde ambos índices i, j recorren el conjunto completo de microestados (1,2,3,...,21). p_{ij} es la probabilidad de llegar al microestado i desde el microestado j en un paso.

Si definimos la variable aleatoria $X(k)$ como $X(k) = 1$ si se ha efectuado una reacción, y $X(k) = 0$ en caso contrario, entonces la velocidad promedio de reacción $\langle v \rangle$ puede definirse como:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} Z(n) \quad (3-3-9)$$

donde $Z(n)$ es el número de moléculas producidas en n pasos:

$$Z(n) = \sum_{k=0}^n X(k) \quad (3-3-10)$$

Si v_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 21$) es la probabilidad de que se produzca una reacción química en el i -ésimo microestado, tenemos que:

$$\begin{aligned} v_1 &= 1 - P_d & v_9 &= \frac{3}{4} (1 - P_d) \\ v_2 &= v_3 = \frac{3}{4} (1 - P_d) & v_{11} &= \frac{1}{2} (1 - P_d) \\ v_4 &= 1 - P_d & v_{12} &= \frac{3}{4} (1 - P_d) \\ v_8 &= \frac{1}{2} (1 - P_d) & v_{14} &= \frac{1}{2} (1 - P_d) \end{aligned}$$

$v_i = 0$ en cualquier otro caso

La velocidad promedio de reacción en el késimo paso $\langle v(k) \rangle$ es:

$$\langle v \rangle = E(X(k)) = \sum_{i=1}^{21} e_{ik} v_i \quad (3-3-11)$$

Cubrimiento superficial promedio

Sea θ_{sk}^A (θ_{sk}^B) la probabilidad de encontrar s sitios de la red ocupados por el adsorbato A (B) en el paso k -ésimo, entonces

$$\begin{aligned} \theta_{0k}^A &= e_{6k} + e_{10k} + e_{15k} + e_{18k} + e_{20k} + e_{21k} \\ \theta_{1k}^A &= e_{3k} + e_{11k} + e_{12k} + e_{14k} + e_{17k} + e_{19k} \\ \theta_{2k}^A &= e_{1k} + e_{4k} + e_{8k} + e_{9k} + e_{13k} + e_{16k} \\ \theta_{3k}^A &= e_{2k} + e_{7k} \\ \theta_{4k}^A &= e_{5k} \end{aligned} \quad (3-3-12)$$

y análogamente para B

$$\begin{aligned} \theta_{0k}^B &= e_{5k} + e_{7k} + e_{13k} + e_{16k} + e_{19k} + e_{21k} \\ \theta_{1k}^B &= e_{2k} + e_{8k} + e_{9k} + e_{14k} + e_{17k} + e_{20k} \\ \theta_{2k}^B &= e_{1k} + e_{4k} + e_{11k} + e_{12k} + e_{15k} + e_{18k} \\ \theta_{3k}^B &= e_{3k} + e_{10k} \\ \theta_{4k}^B &= e_{6k} \end{aligned} \quad (3-3-13)$$

Sea θ_m^A ($m = 0, 1, \dots, 4$) la probabilidad de encontrar m sitios de la red ocupados por el adsorbato A (B) cuando el número de pasos tiende a infinito, es decir,

$$\theta_m^A = \lim_{k \rightarrow \infty} \theta_{mk}^A \quad (3-3-14)$$

Entonces, el cubrimiento promedio $\langle \theta^A \rangle$ ($\langle \theta^B \rangle$) puede ser evaluado como:

$$\langle \theta^\Lambda \rangle = \frac{1}{4} \sum_{m=0}^4 m \theta_m^\Lambda \quad (3-3-15)$$

y su desviación estándar puede definirse como:

$$\sigma(\langle \theta^\Lambda \rangle) = \left[\sum_{m=0}^4 \theta_m^\Lambda \left(\frac{m}{4} - \langle \theta^\Lambda \rangle \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-3-16)$$

3-4 Solución analítica para red de 2x2

Distribución inicial de microestados

Con el objetivo de verificar si los resultados del modelo son dependientes de la distribución inicial de microestados, se probaron varios conjuntos de distribuciones iniciales, sin que fueran halladas diferencias significativas en la velocidad de reacción promedio ni en los cubrimientos.

Para investigar la razón de tal independencia se determinaron qué microestados se generaban a partir de cada uno de los microestados posibles.

Encontramos que el conjunto de 21 microestados posibles para el sistema planteado pueden dividirse en dos conjuntos. El conjunto *C1* está formado por los microestados 1, 12, y 18, (ver Figura 3-3-1) mientras que el conjunto *C2* está formado por los microestados restantes. De cada elemento de *C1* se generan en pocos pasos los 21 microestados, mientras que los elementos de *C2* sólo generan elementos de *C2*. La razón de esta distribución radica en la matriz de transición de probabilidad. Es posible observar que los elementos p_{ij} , en los cuales $i \in C1$ y $j \in C2$, son idénticamente nulos. Es decir, la probabilidad de transición desde un microestado perteneciente al conjunto *C2* hasta un microestado perteneciente al conjunto *C1* es nula. Por lo tanto, independientemente de la distribución original de probabilidades de los microestados, al cabo de una serie de pasos la probabilidad de observar microestados pertenecientes al conjunto *C1* tiende a cero.

Como conclusión del párrafo anterior podemos ver que cuando *S* y P_d son diferentes de los casos extremos cero y uno, entonces

$$P_{ij} \neq 0 \quad \text{si } i \in C1, j \in C2,$$

y

$$P_{ji} = 0 \quad \text{si } i \in C1, j \in C2.$$

Cuando el número de pasos tiende a infinito, llegamos a la conclusión de que

$$\lim_{k \rightarrow \infty} e_{ik} = 0 \quad \text{con } i \in C1 \quad \text{y} \quad \lim_{k \rightarrow \infty} e_{jk} = e_{j\infty} \neq 0 \quad \text{con } j \in C2$$

Entonces, luego de una etapa transiente, independientemente de que se parta de un único microestado o de cuál sea el conjunto de microestados iniciales, cuando el número de pasos tiende a infinito, el sistema llega a una distribución de microestados única:

$$\begin{aligned} e_{j\infty} &= f(S, P_d) & j \in C1 \\ e_{i\infty} &= 0 & i \in C2 \end{aligned}$$

dependiendo de los valores que tomen los parámetros de control *S* y P_d en la matriz de probabilidad de transición.

Estas conclusiones permiten ver por qué la velocidad de reacción promedio y los cubrimientos promedios de A y B son independientes de la distribución inicial utilizada, cuando el número de pasos tiende a infinito.

De los 9 microestados reactivos (1 y 12, pertenecientes a $C1$, 2,3,4,8,9,11 y 14, pertenecientes a $C2$) cuando el número de pasos tiende a infinito, sólo sobreviven los 7 microestados del conjunto $C2$.

Si el coeficiente de adherencia se incrementa ($S \rightarrow 1$), aumenta la probabilidad de los microestados 2, 3 y 4 y entonces $\langle \theta^A \rangle + \langle \theta^B \rangle \rightarrow 1$. Alternativamente, para valores pequeños de S ($S \rightarrow 0$), la probabilidad de los microestados con 2, 3 y 4 sitios vacíos se incrementa, siendo el microestados 14 el único reactivo de ese conjunto.

Siguiendo esta idea, para algún valor intermedio de S para el cual se alcanzará una distribución óptima de probabilidad de microestados reactivos, correspondiente a un máximo en la velocidad media de reacción $\langle v \rangle$.

3-5 Comparaciones con simulaciones Monte Carlo

El método de Monte Carlo es, junto con las ecuaciones resultantes de aplicar la aproximación de campo medio, el método más empleado para la simulación de las reacciones químicas catalíticas. El método Monte Carlo no requiere para su aplicación (al igual que el tratamiento analítico) aproximaciones sobre la distribución de las partículas adsorbidas sobre la superficie, y los efectos de borde son tratados mediante la aplicación de condiciones de contorno adecuadas.

Detalles computacionales

En este trabajo se ha implementado un algoritmo de simulación Monte Carlo adecuado al sistema descrito. Se ha considerado una superficie homogénea, donde los sitios activos ocupan los nodos de una red cuadrada con número de coordinación 4 (primeros vecinos).

El algoritmo mantiene S y P_d como parámetros ajustables, pero permite resolver el problema para redes de tamaño variable. Se han fijado en los cálculos condiciones de contorno periódicas.

La evolución del sistema se mide en ciclos o etapas Monte Carlo: se considera que ha transcurrido una etapa cuando el sistema ha recorrido un número de sitios al azar igual al número total de sitios en la red empleada para hacer la simulación.

Las simulaciones se detiene cuando se ha cumplido un número fijado de antemano de pasos Monte Carlo, o bien cuando se considera que el sistema ha alcanzado un estado estacionario (cuando la desviación estándar de las medidas sea menor que una dada cota).

Periódicamente se hacen mediciones de cubrimiento de las especies, el número de sitios libres y la cantidad de reacciones que han ocurrido, de manera de obtener valores medios.

Resultados

La Figura 3-5-1 muestra la dependencia de los cubrimientos y la velocidad de reacción media en función de P_d , obtenidos analíticamente.

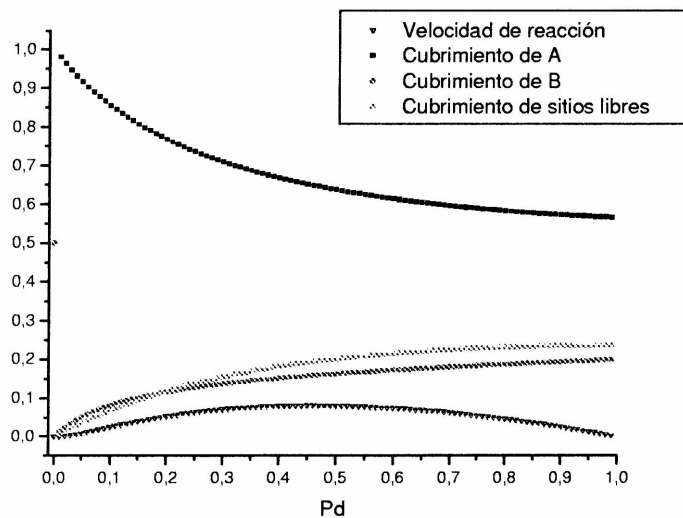


Figura 3-5-1 Resultado analítico de la dependencia de los cubrimientos de A , B y sitios libres y la velocidad de reacción, en función de P_d , para valores entre 0 y 1. $S = 0.6$, red de 2×2 .

Se muestran en la Figura 3-5-2 los resultados obtenidos por simulación para los cubrimientos de A , B y sitios libres, así como las velocidades de reacción para $S = 0.6$ en función de P_d , para una red de 2×2 .

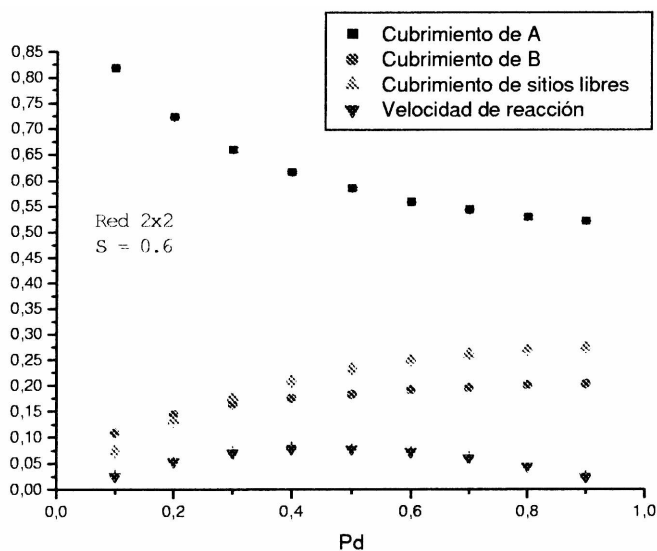


Figura 3-5-2. Resultado Monte Carlo para los cubrimientos de A , B y sitios libre, y la velocidad de reacción en función de P_d . $S = 0.6$, red de 2×2 .

La Figura 3-5-3 muestra los resultados analíticos para la dependencia de $\langle v \rangle$ para un dado valor de S , y variando P_d . Se encuentra un máximo en $\langle v \rangle$ debido a la competencia entre los procesos de deserción y de reacción. La Figura 3-5-4 ilustra la dependencia de $\langle v \rangle$ con el coeficiente S para una valor fijo de P_d .

Extensión a redes mayores

En la Figura 3-5-5 se presenta un gráfico tridimensional de la velocidad máxima versus S y P_d para una red de 2×2 . Seguidamente, la Figura 3-5-6 muestra el mismo gráfico para redes de diferentes tamaños. De la Figura 3-5-6 puede observarse que se obtienen los mismos comportamientos para el máximo de la velocidad de reacción cuando se incrementa el tamaño de la red. Es decir, la solución analítica para una red de 2×2 muestra las características generales que se observan simulando el mecanismo en una red de $N \times N$.

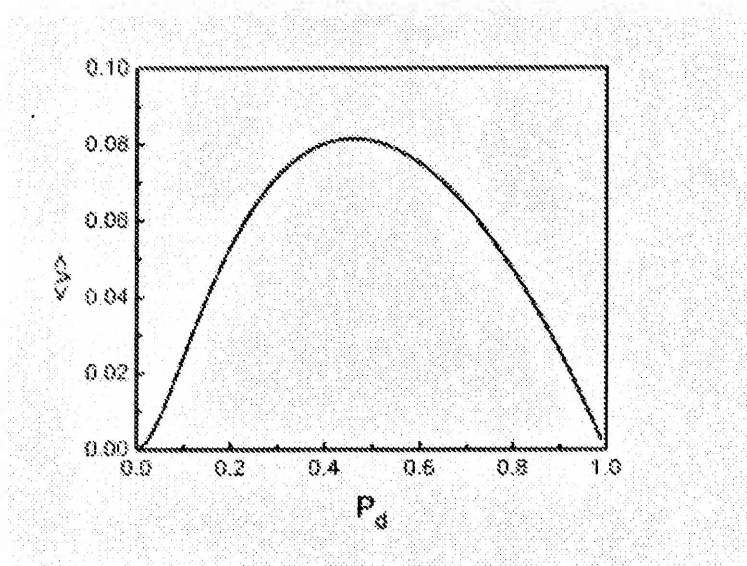


Figura 3-5-3 Gráfico de la velocidad de reacción media $\langle v \rangle$ versus P_d , para un valor fijo de $S = 0.6$, de acuerdo a la solución analítica del problema para una red de 2×2 . Se aprecia la existencia de un máximo en v .

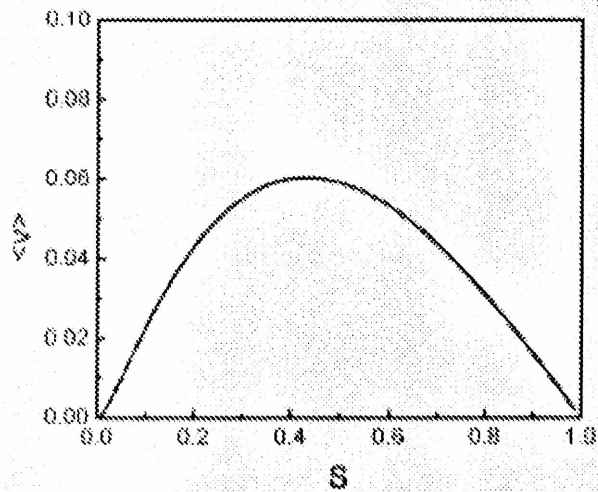


Figura 3-5-4. Gráfico de la velocidad de reacción media $\langle v \rangle$ versus S , para un valor fijo de $P_d = 0.2$, de acuerdo a la solución analítica del problema para una red de 2×2 . Se aprecia la existencia de un máximo en v .

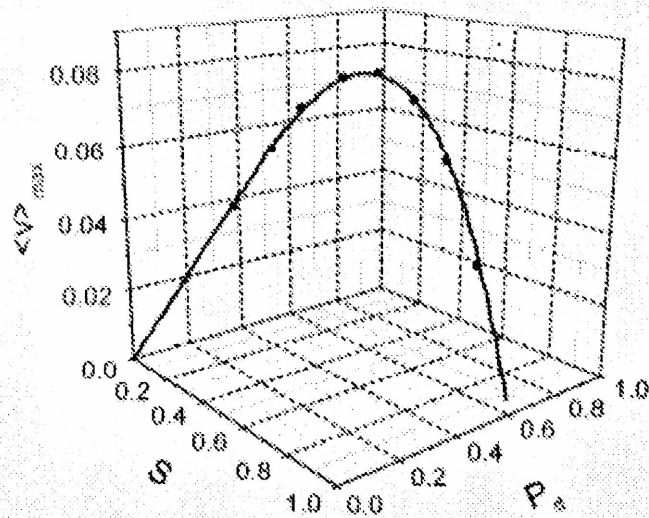


Figura 3-5-5. Gráfico tridimensional de la velocidad $\langle v \rangle$ máxima versus S (abscisas) y P_d (ordenadas) para una red de 2×2 . En la figura se aprecia la existencia de un máximo absoluto $v_{m\acute{a}x} = 0,079$ para $S = 0,58$ y $P_d = 0,45$. La línea continua representa el resultado analítico mientras que los puntos representan simulaciones Monte Carlo con $5 \cdot 10^7$ pasos.

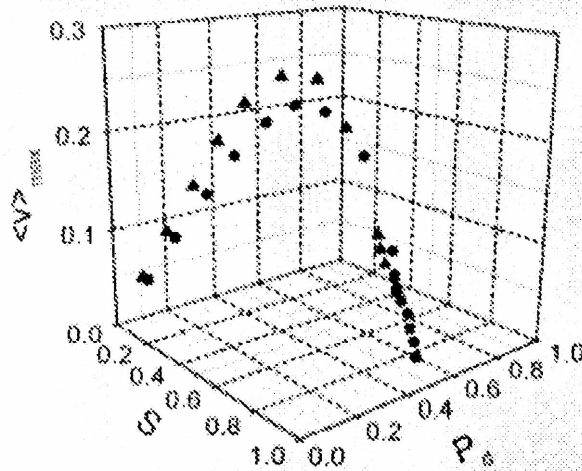


Figura 3-5-6 Gráfico tridimensional de la velocidad máxima versus S (abscisas) y P_d (ordenadas) para redes de 4×4 (círculos) y 8×8 (triángulos) respectivamente.

3-6 Conclusiones y trabajo futuro

En la Tercera Parte de la Tesis se estudió la reacción química heterogénea $2A_{(g)} + B_{2(g)} \rightarrow 2AB_{(g)}$ a partir de un procedimiento analítico que permite obtener resultados exactos de las variables de mayor interés.

La reacción tiene lugar sobre una superficie representada por una red pequeña de 2×2 sitios. En el mecanismo planteado, de tipo Langmuir-Hinshelwood, se incluyen etapas elementales que representan los procesos de adsorción, desorción y reacción superficial. El enfoque analítico presentado incluye un coeficiente de adherencia, $0 < S(\theta) \leq 1$, que puede ser dependiente de cubrimiento θ y de la especie química considerada. Por razones de simplicidad, se lo consideró aquí constante e igual para ambas especies (A y B_2)

La adsorción de las especies químicas A y B_2 requiere uno y dos sitios vacantes respectivamente, mientras que la desorción sigue procesos de primer y segundo orden respectivamente.

El enfoque analítico presentado en esta Tercera Parte de la Tesis permite explorar con muy bajo costo computacional el espacio de las coordenadas representado por las presiones parciales de ambos reactivos, el coeficiente de adherencia de cada especie, las constantes de velocidad correspondientes a los procesos de adsorción, desorción y reacción, etc. Esta exploración del espacio de las coordenadas permite obtener información valiosa como por ejemplo la dependencia funcional del cubrimiento de cada especie química o de la velocidad de reacción con las coordenadas restantes.

El estudio realizado permitió detectar la existencia de un máximo absoluto en la velocidad de reacción para un par de valores determinado de las coordenadas mencionadas.

Las simulaciones computacionales Monte Carlo reprodujeron el comportamiento obtenido analíticamente. Estos resultados muestran la conveniencia de realizar estudios analíticos exploratorios que permitan dirigir los recursos de cálculo hacia las regiones del espacio de coordenadas que se revelen de interés, evitando la realización de costosas simulaciones.

De vista al futuro, el procedimiento descrito en esta Tercera Parte de la Tesis permitiría estudiar otro aspecto interesante de la reacción: el tiempo medio de envenenamiento del catalizador en función de las coordenadas relevantes del problema. El conocimiento de las variables que afectan a la reacción permite al mismo tiempo optimizar su rendimiento. Las fluctuaciones en el cubrimiento de cualquiera de las especies involucradas puede ser responsable de la pasividad del catalizador. Debido a que dichas fluctuaciones son dependientes del tamaño de la red, es posible esperar una dependencia –no trivial- entre el tiempo de envenenamiento del catalizador y sus dimensiones lineales.

3-7 Referencias

- [1] I. Irurzun, E. Mola, R. Imbihl. *Chem. Phys.* 323 (2006) 295-303 (GSC)
- [2] I. Irurzun, E. Mola, R. Imbihl. *J. Phys. Chem A.* 111 (2007) 3313-3320 (GSC)
- [3] M. Gruyters, D. King. *J. Chem. Soc, Faraday Transactions*, 93 (1997) 2947-2956
- [4] Y. Suchorski, J. Beben, R. Imbihl, E. James, D. Liu, J. Evans. *Phys. Rev. B*, 63 165417
- [5] A. Anghel, R. Hoyle, I. Irurzun, M Proctor, D. King. *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 164711 (GSC)
- [6] I. Irurzun, E. Mola, R. Imbihl. *J. Chem. Phys. A* 111 (2007) 3313-3320 (GSC)
- [7] A. Makcev, . M Hinz, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* 114 (2001)9083-9098
- [8] S. Lombardo, T. Fink, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5526-5538
- [9] V. Zhadanov, B. Kasemo, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R4849-R4852
- [10] V. Zhadanov, B. Kasemo, *Phys. Rev. E* 61 (2000) R2184-R2187
- [11] F. Chavez, L. Vicente, A. Perera, M. Moreau, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 8672-8679
- [12] J. Cortes, E. Valencia, P. Araya. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 5607-5613
- [13] A. Bea, A. Ranea, I. Irurzun, E. Mola. *Chem. Phys. Letters* 401 (2005) 342-346 (GSC)
- [14] M. Tammaro, J. Evans, *Surface Science* 395 (1998) L207-L214
- [15] M. Gruyters, T. Ali, D. King. *J. Phys. Chem*, 100 (1996) 14417-14423
- [16] P. Bergero, V. Pastor, I. Irurzun, E. Mola, *Chem. Phys. Letters.* 49 (2007) 115-119. (GSC)

Apéndice A.

Difusión Fickiana

Consideraremos aquí una solución conteniendo N solutos diferentes. El potencial químico de la especie i será:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{A-1})$$

donde R es la constante del gas ideal, T es la temperatura absoluta, μ_i^0 es el potencial químico de referencia y a_i la actividad de la especie i . Por definición, el potencial químico de referencia depende de la temperatura, la presión y la naturaleza del medio; no así de las concentraciones de las especies disueltas. Se asumirá que el medio es simple e isotrópico, de modo que μ_i^0 es una constante.

La actividad es presentada normalmente como:

$$a_i = \gamma_i c_i / c^0 \quad (\text{A-2})$$

donde γ es el coeficiente de actividad, c_i es la concentración y c^0 es una concentración de referencia. En general, γ puede depender de las concentraciones de todos los solutos presentes en el sistema, pero para soluciones ideales γ puede considerarse igual a la unidad (valor límite que se obtiene experimentalmente a alta dilución).

Si la concentración de la especie i varía en el espacio, lo mismo ocurrirá con el potencial químico correspondiente. Por simplicidad consideraremos sólo un gradiente de potencial químico en la dirección x , aunque la generalización a 3 dimensiones no plantea dificultades adicionales.

El potencial químico es la energía libre por mol de sustancia i , la energía libre es el trabajo máximo que puede realizar el sistema (cambiado de signo), y el trabajo está relacionado con la fuerza por $dw = F dx$, y entonces, un potencial químico inhomogéneo está relacionado a una fuerza virtual por molécula

$$F_i = -\frac{1}{N_A} \frac{d\mu_i}{dx} = -\frac{k_B T c^0}{\gamma_i c_i} \sum_j \frac{\partial a_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (\text{A-3})$$

donde N_A es el número de Avogadro, k_B es la constante de Boltzmann y la sumatoria corre sobre todas las especies en el sistema.

La fuerza virtual podría acelerar indefinidamente el soluto, si no fuera eventualmente compensada por una fuerza viscosa $F_{v,j}$, proporcional a la velocidad media v_j con que el soluto se mueve en el solvente:

$$F_{v,i} = fv_i \quad (\text{A-4})$$

donde f es el coeficiente de fricción.

El flujo —el número de moles de material por unidad de tiempo y de área, será $J_i = c_i v_i$ (moléculas por unidad de volumen multiplicadas por la distancia lineal recorrida por unidad de tiempo). Combinando la fuerza virtual con la definición de flujo tenemos que:

$$J_i = -\frac{k_B T c^0}{\gamma_i f_i} \sum_j \frac{\partial a_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (\text{A-5})$$

es decir,

$$J_i = -\sum_j D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (\text{A-6})$$

$$\text{donde } D_{ij} = -\frac{k_B T c^0}{\gamma_i f_i} \frac{\partial a_i}{\partial c_j} \quad (\text{A-7})$$

Puede verse aquí que en general el flujo de una especie depende de los gradientes de concentración de todas las otras, y no solamente del suyo propio. La primera Ley de Fick es entonces una aproximación válida cuando a_i depende muy débilmente de las concentraciones de los otros solutos, es decir, cuando $D_{ij} \approx 0$ para $i \neq j$. En caso contrario, el flujo difusivo contendrá términos cruzados.

Si los términos cruzados fueran despreciables, los términos diagonales, $D_i \equiv D_{ii}$, dependerán de las concentraciones c_i en soluciones suficientemente concentradas, ya que γ_i —y a_i — tienen en general una dependencia no trivial con c_i . Sólo en el caso particular de que se trate de un soluto ideal ($\gamma_i = 1$) se obtiene un coeficiente de difusión constante, como se asume en la teoría clásica:

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} \quad (\text{A-8})$$

Considerando la ley de conservación de materia, la velocidad de cambio \mathcal{D}_i de la concentración de la sustancia i debido a la difusión es

$$\mathcal{D}_i = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (\text{A-9})$$

Si la primera ley de Fick se considera válida entonces

$$\mathcal{D}_i = -D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (\text{A-10})$$

y en general

$$\mathcal{D}_i = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i(\bar{c}) \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (\text{A-11})$$

donde \bar{c} es el vector de concentraciones locales. La velocidad de transporte depende ahora de la derivada segunda de la concentración, y de los gradientes espaciales de las concentraciones:

$$\mathcal{D}_i = D_i(\bar{c}) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial c_i}{\partial x} \sum_j \frac{\partial D_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (\text{A-12})$$

Bibliografía

Reaction-Diffusion models of development with state-dependent chemical diffusion coefficients. C. Roussel, M Roussel, Progress in Biophysics & Molecular Biology 86 (2004) 113-160

Apéndice B

Clasificación de puntos fijos

La dinámica del sistema planteado puede obtenerse de la expresión (1-2-4) descartando el término difusivo y analizando el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante, donde cada elemento puede escribirse como:

$$\dot{U} = F(\{U\}, \bar{\lambda}) \quad (\text{B-1})$$

Los procesos dinámicos corresponderán a curvas (o a un punto, en el caso degenerado) en el espacio de fase determinado por $\{U\}$ que son llamadas curvas solución, o trayectorias. $\bar{\lambda}$ es el conjunto de parámetros externos que gobiernan al sistema.

Los subconjuntos de ese espacio al cual se aproximan las trayectorias cuando $t \rightarrow \infty$ se denominan conjuntos límite, o atractores, y pueden corresponder a estados estacionarios del sistema, o bien a estados dinámicos periódicos, cuasiperiódicos o caóticos. El sentido de t creciente define una orientación en dicha curva.

Los puntos $P_0 = \{U_0\}$ donde $\dot{U} = 0 \quad \forall U \in \{U\}$ se denominan *puntos críticos, o puntos fijos*. Estos puntos críticos se clasifican de acuerdo a su estabilidad.

Si P_0 es un punto crítico aislado del sistema, será *estable* si todas las trayectorias que en algún instante estén lo suficientemente próximas a P_0 lo seguirán estando en todos los instantes futuros. Será además *atractivo* si todas las trayectorias de un dado entorno de P_0 converjan a P_0 cuando $t \rightarrow \infty$. El punto P_0 será un *punto crítico inestable* si las condiciones anteriores no se satisfacen.

Los puntos fijos pueden ser nodos, sillas de montar, centros o focos, de acuerdo a la forma de las trayectorias descritas en su entorno. Para determinar a qué tipo corresponde un dado punto fijo, puede utilizarse un procedimiento que se denomina *linealización*. Entonces, la estabilidad lineal de un dato punto fijo P_0 será evaluada introduciendo una pequeña perturbación $U = U_0 + \delta U \quad \forall U \in \{U\}$. Luego de la linealización respecto de δU , la perturbación evoluciona de acuerdo a:

$$\dot{\delta U} = J(U_0)\delta U \quad (\text{B-2})$$

donde

$$J_{ij} = \frac{\partial}{\partial U_j} F_i \quad (\text{B-3})$$

Son entonces los autovalores $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ de la matriz lineal de evolución J, evaluada en el punto fijo, los que determinan la estabilidad. Si las partes reales de todos los autovalores son negativas ($\forall i \operatorname{Re}(\lambda_i) < 0$) entonces el punto fijo es *estable*, si la parte real de al menos uno de los autovalores es positiva, el punto fijo es *inestable*.

En un espacio de fase de dos dimensiones, los autovalores λ_1 y λ_2 pueden ser ambos reales o bien complejos conjugados, determinando la existencia de distintos tipos de puntos fijos posibles.

Si los dos autovalores son reales negativos, el punto fijo es un *nodo estable*; si los dos autovalores son reales positivos, el nodo es *inestable*.

Si un autovalor es real positivo y el otro es real negativo, el punto es de tipo *silla de montar* (o *saddle point*)

Autovalores complejos conjugados corresponden a un *foco*, cuya estabilidad depende de la parte real de los mismos: si es positiva, el punto fijo es un *foco inestable*; si es nula, el punto fijo es un *centro*; si es negativa, el punto fijo es un *foco estable*.

Estas posibilidades se ilustran en la Figura B-I.

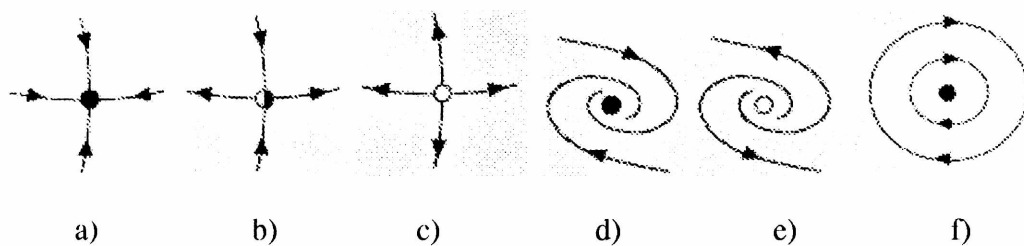


Figura B-I. Puntos críticos en un espacio de fase bidimensional, clasificados a partir de la forma de las trayectorias en un entorno del punto: a) nodo estable, b) silla de montar, c) nodo inestable, d) foco estable, e) foco inestable f) centro.

Si la matriz J en un punto fijo u órbita cerrada dados tiene autovalores en el eje imaginario, ese punto crítico será un punto de *bifurcación*. Cuando el parámetro de control del sistema no lineal alcance cierto valor crítico, el comportamiento dinámico del mismo puede cambiar notablemente. En el entorno del punto fijo u órbita cerrada pueden aparecer nuevos puntos fijos, desaparecer los ya existentes o -cuando al menos uno de los autovalores del sistema cambia de signo-, cambiar la estabilidad de los mismos. Entonces, para ese valor del parámetro de control se dice que ha ocurrido una bifurcación.

Graficando la posición de los puntos fijos para los diferentes valores del parámetro de control se obtiene el diagrama de bifurcaciones.

Hay tres tipos de bifurcaciones vinculadas a la aparición de un autovalor real nulo: *nodo-silla*, *transcrítica* y *pitchfork* o *tridente*.

La bifurcación *nodo-silla* es el tipo más simple de bifurcación, pudiendo ocurrir en sistemas sin puntos fijos. En este tipo de bifurcación se crean y destruyen puntos fijos. A medida que el parámetro del sistema varía, aparecen dos puntos fijos en la bifurcación, uno estable y el otro inestable.

En la bifurcación *transcrítica*, no se crean ni destruyen puntos fijos. A medida que el parámetro varía, los puntos fijos se encuentran e intercambian su estabilidad. Es decir, en el punto de bifurcación el punto fijo estable se hace inestable, y el inestable se vuelve estable.

En la bifurcación *pitchfork*, los puntos fijos tienden a aparecer y desaparecer en pares simétricos. En general, un único punto fijo se bifurca en tres, uno de los cuales tiene la misma estabilidad que el original y los otros dos la opuesta.

Cuando los autovalores que aparecen son complejos conjugados, la bifurcación será de Hopf. Este tipo de bifurcaciones está asociado al comportamiento oscilatorio. Se la encuentra –entre otros– en el modelo de Hodgkin-Huxley, el modelo FHN, el modelo Brusselator, el atractor de Lorenz, y en varias reacciones químicas como la reacción BZ, la oxidación de CO sobre platino y la disolución de hierro en ácido sulfúrico.

En las bifurcaciones de Hopf un punto fijo se bifurca en un ciclo límite, o bien un ciclo colapsa en un punto fijo.

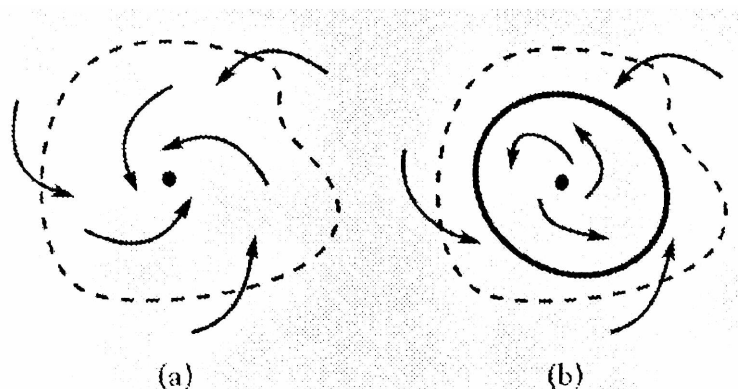


Figura B-II Ejemplo de bifurcación de Hopf. El punto atractivo (a) deviene repulsivo (b), apareciendo como consecuencia una órbita periódica (línea llena).

Bibliografía

Chaos, a Introduction to Dynamical Systems. K. Allwood, T. Sauer, J. Yorke. Springer 1996

Apéndice C

Modelo de FitzHugh-Nagumo

El modelo FHN está formado por un conjunto de ecuaciones que representan la conducción de potenciales de acción a lo largo de fibras nerviosas no mielinizadas. Es una versión simplificada del modelo más realista de Hodgkin-Huxley para la actividad eléctrica en membranas de sistemas biológicos, que mantiene el comportamiento cualitativo de las soluciones sin introducir la complejidad de este último. El modelo fue planteado a partir del estudio por Hodgkin y Huxley del comportamiento de las corrientes iónicas de sodio y potasio en el axón gigante de la neurona de calamar al ser estimulada con una corriente externa. En 1952, propusieron un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales no lineales que describen la dinámica del potencial de membrana de una neurona ante la acción de una corriente aplicada.

Mientras el modelo de Hodgkin-Huxley tiene cuatro variables, el modelo FHN mantiene solo dos de ellas: la variable excitable y la de restitución, que se caracterizan como variables rápida y lenta, respectivamente. De este modo, el modelo FHN provee un escenario de complejidad mínima para el fenómeno de la excitabilidad que da lugar a los potenciales de acción. También describe adecuadamente la transición del régimen excitable hacia el régimen oscilatorio, que se manifiesta en forma de trenes de potenciales de acción, cuando se aplica a la célula una corriente eléctrica externa. El cambio del flujo en los canales iónicos de la membrana generado por un estímulo mayor a cierto valor umbral, da lugar a un cambio en el potencial –potencial de acción– que es usado como señal eléctrica para la comunicación intercelular.

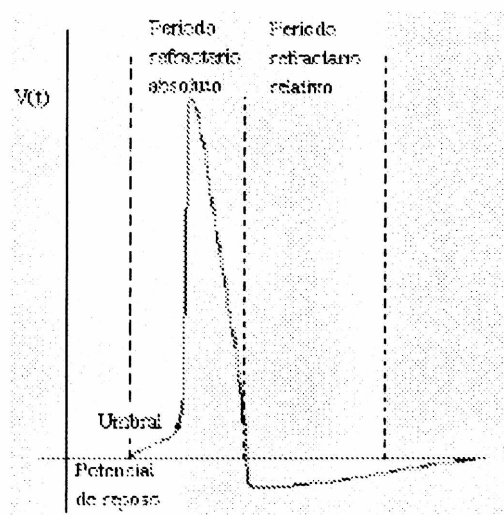


Figura C-1. Esquema de un potencial de acción. El intervalo mínimo entre dos potenciales de acción sucesivos se denomina *período refractario*. Se divide en *absoluto* –en el cual es

imposible desencadenar otra señal- y *relativo*-durante el cual se puede provocar una señal de menor tamaño, con despolarizaciones mayores que el umbral.

El modelo FHN original fue modificado por Rogers y McCulloch en 1994 para generar una representación más realista del potencial de acción. En 1996 fue modificado nuevamente por Aliev y Panfilov para obtener un período refractario más adecuado y permitir así la descripción del fenómeno de las reentradas cardíacas.

Las ecuaciones del modelo -en versión generalizada- son:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) + I \quad (\text{C-1})$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) \quad (\text{C-2})$$

donde u representa el voltaje a través de la membrana, v es una variable de recuperación que representa la repolarización del sistema, I es la corriente externa aplicada al sistema, $f(u, v) = 0$ es una función de forma cúbica y $g(u, v) = 0$ es una función con una única intersección con $f(u, v) = 0$.

Una forma usual de este modelo –en versión extendida espacialmente- es

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} = \varepsilon^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + v + u - \frac{u^3}{3} + I \quad (\text{C-3})$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + u - \beta + \gamma v \right) \quad (\text{C-4})$$

donde β controla la asimetría entre excitación y recuperación y ε controla la escala espaciotemporal del sistema, y se satisface que $1 - 2\gamma/3 < \beta < 1$, $0 < \gamma < 1$, $\gamma < \varepsilon^2$.

Las isolíneas nulas de u y v (sin considerar el término difusivo) son del tipo que se ilustra en la figura I.

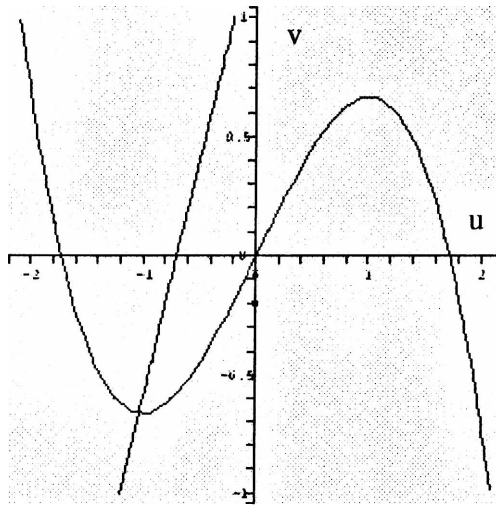


Figura C-II. Isolíneas nulas de u (línea curva) y v (línea recta) para el modelo FHN.

Si la pendiente de la isolínca nula de v es mayor que 1, sólo existe un único punto fijo, para cualquier valor de I . Este punto pierde estabilidad vía una bifurcación de Hopf.

Si la pendiente es menor que 1, es posible entonces la existencia de 3 puntos fijos, uno inestable y dos estables. El sistema es entonces biestable y no presenta oscilaciones.

En dos dimensiones, para ciertos valores de los parámetros β , ϵ y γ , el sistema no decae al estado estable homogéneo sino que se generan patrones que se propagan en el tiempo: espirales, serpenteo y estados caóticos. En la figura C-III se ilustra la transición de espiral a estado turbulento. El diagrama de fase se muestra en la figura C-IV.

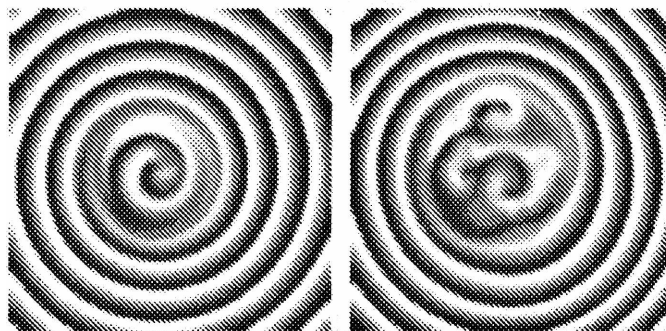


Figura C-III. Desestabilización de una espiral hacia un estado turbulento en el modelo FHN. Resultados numéricos obtenidos mediante el método de Euler en una Red de 512×512 . No se considera difusión en la variable lenta v . Figura tomada de Wang et al. PRE 72 (2005).

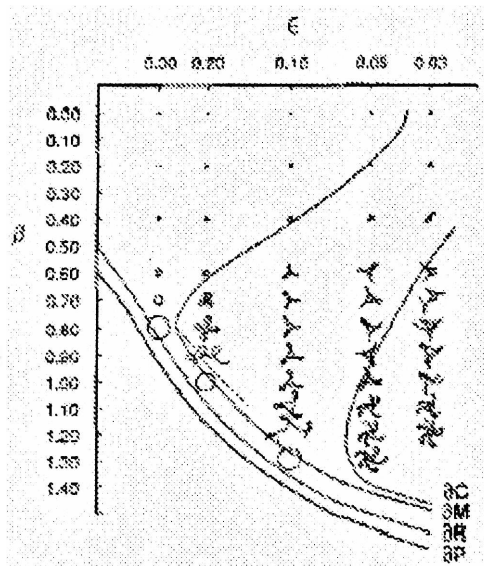


Figura C-IV Diagrama de fase de la dinámica de espirales en el modelo FHN, para $\gamma = 0.5$. las curvas separan distintas regiones; ∂P denota el límite de las soluciones viajeras. ∂M indica la transición a patrones del tipo *meandering* o serpenteo. ∂C marca la transición hacia estados caóticos. Se muestran también las trayectorias de los centros de las espirales. Figura obtenida de Barkley et al Chaos, 4 (1994)

Los experimentos indican que las neuronas tienen un solo estado de equilibrio, correspondiente al potencial de reposo de la membrana. Por este motivo, para que el modelo de FHN sea un buen modelo de la actividad neuroeléctrica, debe configurarse de tal forma que se garantice la existencia de una única solución de equilibrio, es decir, debe tener un único punto fijo estable.

El comportamiento que muestra el sistema en esta situación se corresponde con los resultados experimentales:

- i) Cuando el voltaje de reposo de la membrana celular es perturbado, sin superar el voltaje umbral, luego de un corto transiente se relaja a su valor original.
- ii) Cuando la perturbación del voltaje a través de la membrana supera el valor umbral, se genera un potencial de acción. El voltaje de la membrana retorna a su valor de reposo luego de un lapso del orden de milisegundos.
- iii) Cuando, se aplica una corriente eléctrica constante el sistema responde generando una serie periódica de potenciales de acción, cuya frecuencia es una función creciente de la intensidad de la corriente aplicada.

En el caso de la dinámica cardíaca, el modelo incluye sólo la excitación rápida debido a las corrientes de sodio y la corriente repolarizadora lenta debida al potasio. El pseudoelectrocardiograma correspondiente se obtiene integrando las pseudos-corrientes de membrana I_m en un punto remoto p :

$$\phi(x, y) = \int \frac{I_m}{\sup \sqrt{(x - x_p)^2 + (y - y_p)^2}} dx dy \quad (\text{C-5})$$

donde

$$I_m = \varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} - u \left(1 - \frac{u^3}{3}\right) + v \quad (\text{C-6})$$

Bibliografía

The Theory and Applications of Reaction-Diffusion Equations – Patterns and Waves. Peter Grindrod, Clarendon Press, Oxford. Second Edition (1996)

Target patterns and pacemakers in reaction diffusion systems PhD Thesis Michael Stieh. Universidad de Berlín (2003)

A dynamical systems approach to spiral wave dynamics D. Barkley, I. Kevrekidis Chaos. 4 (1994) 453-460

Spontaneous scroll ring creation and scroll instability in oscillatory medium with gradients Chen Wang, S. Wang, Ch. Zhang, Qi Ouyang PRE 72, 066207 (2005)

Análisis cualitativo del modelo de FitzHugh-Nagumo, Magister Thesis, Gregorio Castillo Quiroz, Departamento de Matemáticas, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de México (2006)

