



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas

Teóricas y Aplicadas

Trabajo de Tesis Doctoral

*Desarrollo y Aplicación
de Algoritmos Matemáticos
de Interés en la
Fisicoquímica*

Lic. Verónica E. Pastor

Director: Prof. Dr. E. E. Mola

2012

Índice general

Agradecimientos	12
Estructura de la Tesis	13
Introducción General	15
1. Resolución exacta para ciertas configuraciones en sistemas bidimensionales	28
1.1. Introducción	28
1.2. Reacción química $2A + B_2 \longrightarrow 2AB$ en redes cuadradas	29
1.2.1. Metodología	30
1.2.2. Simulación Monte Carlo	48
1.2.3. Resultados	63
1.3. Conjunto de dipolos en un sistema cuasi-2dimensional	64
1.3.1. Metodología	64
1.3.2. Resultados	67
2. Modelado dinámico del Tejido Cardíaco	68
2.1. Introducción	68
2.2. Fisiología Cardíaca y Fisicomatemática	75
2.3. Patrones Espaciotemporales y Arritmias Cardíacas.	79
2.4. Modelos dinámicos para I_{ion}	82
2.4.1. Modelo de Barkley	83
2.4.2. Modelo de Bär	83

2.5.	Extensiones espaciales según el Modelo del Cable	85
2.5.1.	Modelo del Barkley	85
2.5.2.	Modelo de Bär	86
2.6.	Modificaciones al Modelo del Cable	89
2.6.1.	Extensión al Modelo de Barkley	91
2.6.2.	Extensión al Modelo de Bär	92
2.7.	Implementación Computacional	93
2.8.	Resultados	94
2.9.	Conclusiones y Trabajo a Futuro	98
3.	Estudio de Series Temporales de Electrocar-	
	diogramas	99
3.1.	Introducción	99
3.2.	Series Temporales de Electrocardiogramas	102
3.3.	Análisis no lineal de las series	108
3.4.	Resultados	114
3.4.1.	Promediado de la serie	114
3.4.2.	Raleado de la serie	134
3.5.	Conclusiones	154
4.	Análisis de Series Temporales Climáticas	156
4.1.	Series Temporales	158
4.1.1.	Series de Temperaturas	159
4.1.2.	Series de Precipitaciones	159
4.2.	Análisis de las series	162
4.2.1.	Análisis Detendrado	162
4.2.2.	Exponente de Hurst	163
4.2.3.	Exponente de Hurst a Series Detendradas	164
4.2.4.	Correlaciones	165
4.2.5.	Espectro de Potencia	165
4.2.6.	Estudio de la Tendencia	165

4.2.7. Falsos Vecinos	166
4.3. Resultados	166
4.4. Completando la serie temporal	182
4.5. Conclusiones	184
Conclusiones Generales	185
A. Códigos en C	188
A.1. Capítulo 1: Programa para calcular Cubrimientos y Velocidad de Re- acción por método Monte Carlo.	188
A.2. Capítulo 2: Programa para el modelo propuesto en el Capítulo 2 . . .	196
B. Gráficos correspondientes al Capítulo 4	200
B.1. Exponente de Hurst	200
B.2. Exponente de Hurst a series detendradas	206
B.3. Correlaciones	216
B.4. Dimensión de embedding	223
Bibliografía	229

Índice de figuras

1.	Clasificación de los distintos puntos singulares.	18
2.	Esfera y su imagen después de la aplicación de la matriz Jacobiana, para un espacio tridimensional.	20
3.	Isoclinas y puntos fijos para un sistema de dos variables: <i>a)</i> biestable; <i>b)</i> excitable; <i>c)</i> oscilatorio. Las flechas indican la dirección del flujo y la línea puntada indica un ciclo límite. . .	21
4.	Serie temporal (izq.) y la representación de los datos en un gráfico de retardos de dimensión 2 (der.). La dinámica del sistema se puede conocer de la evolución de una única variable. . .	23
5.	Cálculo de falsos vecinos para la variable dinámica del modelo de Lorenz, con retardo temporal igual a 10. Imagen extraída y modificada de [1]	25
6.	Análisis de descarga de los ríos, las precipitaciones y la temperatura para determinar una relación entre B y el proyecto de déficit máximo S. Extraído de [24].	26
7.	Cálculo del Exponente de Hurst para una serie aleatoria.	27
1.1.	Ambas configuraciones son iguales, con condiciones periódicas de contorno.	34
1.2.	Los 21 microestados diferentes que se pueden observar en el modelo, sobre una red de 2×2 con condiciones de contorno periódicas.	35
1.3.	Posibles transiciones desde el microestado 11, según el sitio sorteado. Cada una de las ramas indica la ubicación (i, j) en la red, y la probabilidad de arribar a cada microestado.	37
1.4.	Árbol de probabilidades para la configuración 11 (en el centro de la figura), cada una de las ramificaciones indica, de acuerdo a ubicación (i, j) en la red, los posibles microestados a los que se arriba y con qué probabilidad.	38
1.5.	$\langle \Theta^A \rangle$, $\langle \Theta^B \rangle$ vs. P_d para $S = 0,6$ fijo, sobre una red de 2×2 . Cálculo analítico.	40
1.6.	Velocidad de Reacción en función del parámetro P_d , para distintos valores de S fijos.	43
1.7.	Velocidad de Reacción en función del parámetro S , para distintos valores de P_d fijos.	43
1.8.	Velocidad máxima en función de S y P_d , para una red de 2×2	44
1.9.	Representación de los caminos posibles para arribar en 2 pasos al microestado no reactivo 13.	46
1.10.	Tiempo de envenenamiento en función de P_d , para los valores de $S = 0$ (negro), $S = 0,1$ (rojo), $S = 0,2$ (verde), $S = 0,3$ (azul) y $S = 0,4$ (fucsia).	46

1.11. Tiempo de envenenamiento en función de P_d , para los valores de $S = 0,5$ (fucsia), $S = 0,6$ (azul), $S = 0,8$ (verde), $S = 0,9$ (rojo) y $S = 1$ (negro).	47
1.12. Tiempo de envenenamiento en función de S , para los valores de $P_d = 0$ (negro), $0,1$ (rojo), $0,2$ (verde), $0,3$ (azul) y $0,4$ (celeste).	47
1.13. Tiempo de envenenamiento en función de S , para los valores de $P_d = 0,5$ (negro), $0,6$ (rojo), $0,7$ (verde), $0,8$ (azul), $0,9$ (celeste) y 1 (marrón).	48
1.14. Diagrama de flujo que representa los distintos caminos posibles para cada sitio de red.	49
1.15. Cubrimientos de las moléculas A , B y cantidad de sitios libres ($\langle \Theta^* \rangle$) en función de P_d obtenidos por simulación para $S = 0,6$	50
1.16. Velocidad en función de S , para un parámetro fijo de P_d en una red de 2×2 obtenidos por simulación Monte Carlo.	51
1.17. Velocidad en función de P_d , para un parámetro fijo de S en una red de 2×2 obtenidos por simulación Monte Carlo.	52
1.18. Velocidad máxima en función de S y P_d , para una red de 2×2 . Comparación simulación Monte Carlo (rojo) y analítico (azul).	53
1.19. Velocidad máxima en función de los parámetros S y P_d , para redes 4×4 (círculos) y 8×8 (triángulos).	54
1.20. Tiempo de envenenamiento en función de P_d , para una red de 2×2 con el parámetro S fijo.	55
1.21. Simulación Monte Carlo del tiempo de envenenamiento $\langle t_{env} \rangle$ en función del parámetro P_d , para los distintos valores de S fijos, en una red de 2×2	56
1.22. Simulación Monte Carlo del tiempo de envenenamiento en función del parámetro S , para los distintos valores de P_d fijos, en una red de 2×2	57
1.23. Tiempo de envenenamiento en función de P_d para los distintos valores de S fijos. Redes: 4×4 y 8×8	58
1.24. Tiempo de envenenamiento en función de S para los distintos valores de P_d fijos. Redes: 4×4 y 8×8	59
1.25. Invarianza bajo escala para el tiempo de envenenamiento en función del tamaño de red.	60
1.26. Invarianza bajo escala para el tiempo de envenenamiento en función del tamaño de red, con redes de hasta 16×16	61
1.27. Valores del exponente que indica la invarianza de escala en función de los parámetros externos S y P_d	63
1.28. (I)Ejemplo de arreglo 3×4 diagonal. (II)-(IV)Tres posibles arreglos de 2 dipolos en un 3×3 espacio cuasi-2dimensional.	65
1.29. (a)Arreglo $\omega(N)$, (b)Arreglo $\lambda(N)$, (c)Arreglo $\gamma(N)$ y (d)Arreglo $\delta(N)$	65

2.1. Representación esquemática de los potenciales de acción registrados en diversas regiones del tejido cardíaco, según la secuencia de activación y su correlación con el electrocardiograma de superficie (SA: nodo senoauricular; AV: nodo aurículo ventricular). Imagen extraída de: [32]	70
2.2. Esquema de un potencial de acción cardíaco y sus distintas fases (CK_{TO} : canales de K_+ transitorios; $CC_{a\text{tipo}L}$: canales de calcio tipo L ; CK_{ur} , CK_r , y CK_s : canales de potasio de activación ultrarrápida, rápida y lenta, respectivamente). Imagen extraída de: [32]	71
2.3. El frente de onda da origen a un dipolo eléctrico.	73
2.4. Representación del potencial de acción en cada célula cardíaca. La flecha indica la dirección del dipolo, a través de uno de los frentes de onda.	73
2.5. Esquema de una unión gap.	74
2.6. Esquema del modelo del Cable. (Explicado en el texto)	76
2.7. Esquema del Modelo del Cable Extendido.	78
2.8. Algunas variedades de trayectorias de las puntas de las ondas espirales. (A) circular; (B) epicloide; (C) cicloide; (D) hipocicloide; (E) hiperserpenteante; (F) lineal. Extraído de [39].	81
2.9. Tipos de ondas espirales y sus manifestaciones clínicas. Fig. extraída de [39]	82
2.10. Isoclinas del modelo de Bär, para $a = 0,84$ y $b = 0,07$. Las líneas punteadas muestran los perfiles de pulsos correspondientes a distintos valores de ϵ . (I- $\epsilon=0.04$; II- $\epsilon=0.07$; III- $\epsilon=0.1$). Modificado de [12].	85
2.11. Diagrama de fase del modelo espacial de Barkley. MS: meanderig de espirales, S: espirales estables, SE: zona subexcitable, NW: no hay ondas, BI: biestabilidad.	86
2.12. Diagrama de fases para el modelo de Bär con difusión constante y condiciones de contorno periódicas, para $a = 0,48$. (S) Espirales de rotación rígida. (M) Meandering o serpenteo (N) Ausencia de ondas. ($T1$) Turbulencia: ruptura de espirales. ($T2$) Turbulencia: Backfiring. (SI) Saddle loop, se crea un ciclo límite estable alrededor del punto fijo inestable.	88
2.13. Patrones espacio temporales obtenidos con difusión constante 1, $a=0.84$, $b=0.07$; siendo (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 la variable de activación U	89
2.14. Corriente de la unión gap debida a la conexina 40, donde la corriente entre células y la conductancia responden al potencial de acción con una forma espiral. Extraído de [29].	90
2.15. Diagrama de fase del modelo de Barkley extendido. MS : meandering de espirales, S : espirales estables.	92
2.16. Simulación de un potencial de acción correspondiente a los ventrículos.	94
2.17. Simulación de un potencial de acción evolucionando en el tiempo.	95
2.18. Diagrama de períodos en función del parámetro A	96
2.19. Distintos valores del parámetro A para $B=1$ a través de la fibra cardíaca. La escala de grises muestran el pulso viajando. Para mejorar la visualización no se respetaron las escalas espaciales y temporales entre diagramas.	97

3.1. Para la construcción de las series temporales que nosotros empleamos se considera el tiempo transcurrido entre dos picos R consecutivos.	101
3.2. Norman Holter con el primer electrocardiógrafo (izquierda). Holter 24hs moderno (derecha).	102
3.3. Electrocardiograma 24hs de individuo sano, serie con la que se trabaja en esta tesis, pero con artefactos.	103
3.4. Derivaciones de un electrocardiograma estándar.	104
3.5. Ondas P, Q, R, S y T en un electrocardiograma.	105
3.6. Series temporales de un individuo sano (línea negra) y después de la eliminación de artefactos (línea roja). Extraído de [4]	107
3.7. Curvas de falsos vecinos para individuos sanos. Cada curva representa un paciente. Extraído de [5].	110
3.8. Falsos Vecinos en pacientes con ectopías ventriculares. Extraído de [5].	111
3.9. Resultados de FNNF10 para pacientes sanos y con E.V.	112
3.10. m_0 vs. el número de extrasístoles ventriculares en 24hs.. Los símbolos llenos corresponden a pacientes adultos y los símbolos vacíos a niños. Extraído de [4].	112
3.11. Falsos Vecinos en pacientes con insuficiencia cardíaca congestiva, se observan curvas para las cuales no es posible calcular la dimensión de embedding. Extraído de [5].	113
3.12. Comparación de FNNF10 para pacientes sanos, con E.V. e I.C.C.	114
3.13. Esquema que representa M datos, de los cuales se toma 1 cada N valores promediados para construir la nueva serie temporal.	115
3.14. Comparación entre la serie original (izq.) y la serie de los promediados cada N (der.).	115
3.15. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para cada paciente control del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	116
3.16. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	117
3.17. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	118
3.18. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	119
3.19. Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	120
3.20. Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.	121
3.21. Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.	122
3.22. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	123

3.23. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	124
3.24. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	125
3.25. Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4	126
3.26. Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.	127
3.27. Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.	128
3.28. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	129
3.29. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	130
3.30. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	131
3.31. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	132
3.32. Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.	133
3.33. Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.	134
3.34. Esquema que representa M datos, de los cuales se toma 1 cada N para la nueva serie temporal.	135
3.35. Comparación entre la serie original (izq.) y la serie de los primeros cada N (der.).	135
3.36. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para cada paciente control del G.S.C., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4	136
3.37. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4	137
3.38. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4	138
3.39. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4	139
3.40. Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4	140
3.41. Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.	141
3.42. Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.	142

3.43. Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4	143
3.44. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4	144
3.45. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4	145
3.46. Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4	146
3.47. Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.	147
3.48. Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.	148
3.49. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	149
3.50. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	150
3.51. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	151
3.52. Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.	152
3.53. Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.	153
3.54. Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.	154
4.1. Temperatura media global del aire superficial, respecto a 1951-1980. Extraída de [22]	157
4.2. Series de Precipitaciones de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.	158
4.3. Ubicación geográfica de las estaciones de la tabla 4.1, según el nro. de la primera columna. .	161
4.4. Serie correspondiente a las precipitaciones de Capital Federal desde 1909 hasta 2005. En color rojo, la serie original, en negro la serie detendrada (con $k = 1$). El eje de las abscisas representa el tiempo, mientras que el eje de las ordenadas el valor mensual de las precipitaciones (mm).	162
4.5. Cálculo del Exp. de Hurst para la serie de precipitaciones de Capital Federal, durante el período 1877-2005. El valor de $H=0.64$, indica que la serie es persistente.	166
4.6. Ubicación geográfica de las estaciones de la tabla 4.1, según la clasificación de persistencia (color celeste) o antipersistencia (color rojo) por el cálculo del exponente de Hurst.	168
4.7. Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de La Quiaca (serie originalmente antipersistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).	169

4.8.	Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de Alberti (serie originalmente anti-persistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).	170
4.9.	Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de Monte Caseros (serie originalmente persistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).	171
4.10.	Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de Mendoza (serie originalmente persistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).	172
4.11.	Correlación para la serie de precipitaciones de Capital Federal, donde se puede observar que el orden es $k = 2$.	173
4.12.	Correlación para las series de precipitaciones de Trenque Launquen, y Pehuajó, donde se puede observar que el orden es $k = 2$.	174
4.13.	Correlación para las series de precipitaciones de El Palomar, y Del Valle, donde se puede observar que el orden es $k = 4$ y 2 resp..	175
4.14.	Espectros de potencias de la serie de Capital Federal, tanto para precipitaciones como temperaturas.	176
4.15.	Espectros de Potencias de algunas de las series estudiadas. En todos los casos es notorio el pico de un año.	177
4.16.	Espectros de potencias de las series de Alberti y La Quiaca, donde se identifican dos períodos.	178
4.17.	(arriba) Gráfico de las temperaturas máximas y mínimas ($^{\circ}\text{C}$) de la ciudad de Pilar, el pico cercano a 1947 se debe a una faltante de datos. (abajo) Gráfico de las Tendencias.	179
4.18.	(arriba) Gráfico de las temperaturas máximas y mínimas ($^{\circ}\text{C}$) de la ciudad Autónoma de Buenos Aires.(abajo) Gráfico de las Tendencias.	180
4.19.	Fracción de Falsos Vecinos de la serie de Precipitaciones (mm), de donde se deduce que la dimensión de embedding es 6.	181
4.20.	Falsos Vecinos para las series de temperaturas máximas de Pilar (izq.) y Capital Federal (der.).	182
B.1.	Cálculo de m_0 a las series de La Quiaca, Pilar y Santiago del Estero.	223
B.2.	Cálculo de m_0 a las series de Tinogasta, La Rioja, Ceres y V. María.	224
B.3.	Cálculo de m_0 a las series de V. Dolores, Mendoza, C. Casares y San Carlos.	225
B.4.	Cálculo de m_0 a las series de Pergamino, N. de Julio, Malargüe y T. Lauquen.	226
B.5.	Cálculo de m_0 a las series de R. Gallegos, G. Pico, Cuenca y V. de Mayo.	227
B.6.	Cálculo de m_0 a las series de Alberti, Monasterio y Diamante.	228
B.7.	Cálculo de m_0 a las series de La Paz y La Cruz.	229

Agradecimientos

Agradezco a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo.

A los Directores del INIFTA, Dr. Eduardo Castro y Dr. Roberto Salvarezza, por el interés y apoyo constante a los becarios y por fomentar la realización de las Jornadas de Becarios.

A las siguientes Instituciones del CONICET, MINCyT, CIC que financian la ciencia en este país.

A las Instituciones que me cobijaron en estos años INIFTA y Facultad de Ciencias Exactas.

Al grupo G.S.C. (especialmente a los integrantes que me acompañaron los primeros años). A mis directores, donde incluyo a la Dra. Irurzun ya que sin serlo se comportó como tal.

A muchas personas que omitiré nombrar para no arriesgarme a olvidar a alguien, cada uno sabe lo que siento y la importancia que tiene para mí.

Estructura de la Tesis

Esta tesis consta de una introducción general, 4 capítulos y una conclusión general. Los capítulos poseen una introducción a cada tema específico, con el fin de explicar la importancia de la aplicación de cada tema, el desarrollo y nuestro aporte en cada una de estas líneas.

En el Capítulo 1 se estudian mediante simulación Monte Carlo procesos elementales en reacciones químicas en una superficie monocristalina. Este estudio, mediante procesos superficiales de adsorción, desorción y reacción, evidencian el comportamiento dinámico de las reacciones químicas del tipo $2A + B_2 \rightarrow 2AB$. Parte de lo presentado en este capítulo se encuentra publicado en *The heterogeneous catalytic reaction $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ exactly solved on a small lattice*, *Chemical Physics Letters* **449** (2007) 115-119. También se propone la evaluación exacta de una configuración degenerada de distribuciones de dipolos sobre un sistema de 2 dimensiones. Este trabajo se encuentra publicado en *Configurational degeneracy of a set of dipoles in a quasi-two-dimensional system*, *Journal Mathematical Chemistry. Springer. Vol.48* (2010) 592-600.

En el Capítulo 2 se estudia la conducción eléctrica a través del músculo cardíaco, que puede interpretarse como un fenómeno dinámico no-lineal en un modelo extendido de características excitables. Se han desarrollado diversos modelos matemáticos, basados en el modelo celular de circuito equivalente para describir la propagación del potencial transmembrana a través del músculo cardíaco. Para mantener la propagación del potencial de acción adecuada en el corazón, se ha detectado que es

importante la comunicación directa entre las células cardíacas. Esta conexión directa entre células se establece a través de canales intercelulares conocidos como uniones gap. La contracción normal del corazón se debe a una onda de excitación que se origina en el nódulo sinusal y se transmite al resto del miocardio. En las arritmias cardíacas aparecen patológicamente excitaciones locales, como focos ectópicos u ondas de reentrada, de manera que se pierde la contracción normal. En esta Tesis se modelaron las características de las uniones gap y su influencia sobre la propagación del impulso eléctrico.

En el Capítulo 3 se continúa con el análisis de la dinámica del ritmo cardíaco, pero por medio del estudio de series temporales construidas a partir de electrocardiogramas dinámicos Holter de $24hs$. En los sistemas dinámicos reales las variables de estado o las leyes dinámicas no siempre son conocidas; sin embargo su evolución en el espacio de fases puede reconstruirse a partir de un único observable físico, gracias al Teorema de Takens. Las series temporales de intervalos RR poseen características no lineales debido a la regulación del sistema neuronal sobre la acción del marcapasos del corazón. A través del desarrollo de ciertas herramientas para tratar las series, se pone de manifiesto la existencia de una componente aleatoria o de alta dimensión en la variabilidad del ritmo cardíaco de pacientes con insuficiencia cardíaca congestiva.

En el Capítulo 4 se utilizan más herramientas para caracterizar series temporales, en esta oportunidad relacionadas con el clima. Se trabajó con series de temperatura y precipitaciones de la República Argentina provistas por el Servicio Meteorológico Nacional. La representación de los sistemas dinámicos se lleva a cabo en un espacio de fases; para su reconstrucción se requiere de una serie temporal. Por este motivo, la ausencia de datos es de gran importancia en el análisis de las series temporales más aún considerando que no se pueden volver a tomar los datos. Este capítulo finaliza con una propuesta para dicha reconstrucción.

Introducción General

Numerosos sistemas fuera del equilibrio termodinámico exhiben un comportamiento temporal o espacio-temporal complejo. Se ha observado tal comportamiento en sistemas químicos de reacción-difusión, sistemas hidrodinámicos, medios granulares, el músculo cardíaco, el sistema nervioso central y muchos otros sistemas biológicos y ecológicos. La complejidad observada es un reflejo de las ecuaciones no-lineales que gobiernan el comportamiento dinámico de los sistemas físicos. Un sistema dinámico consiste en un conjunto de estados caracterizados por un conjunto de variables, observables o no. Hay además, un conjunto de reglas F que permite conocer el estado \mathbf{X} de un sistema en un tiempo dado t , a partir del estado en un tiempo anterior, $t - 1$. Estas reglas se expresan como ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{\partial(\mathbf{X})}{\partial t} = F(\mathbf{X}, \{\lambda_i\}) \quad (1)$$

donde $\{\lambda_i\}$ es un conjunto de parámetros, controlables externamente o no.

Para modelar este sistema necesitamos conocer:

1. el número de variables que lo caracterizan
2. los parámetros de control
3. las reglas que determinan su evolución temporal.

El objetivo general de la tesis consistió en el estudio de sistemas dinámicos para avanzar en ciertas aplicaciones de origen fisicoquímico. En cada uno de los capítulos se analiza alguno de estos puntos:

1. En el Capítulo 1, se analiza el efecto de los parámetros de control del sistema dinámico sobre el comportamiento de ciertas reacciones químicas.
2. En el Capítulo 2, se estudian las reglas y se determinan las variables que gobiernan la evolución espacio-temporal del impulso cardíaco en los ventrículos.
3. En el Capítulo 3 se analizan datos experimentales con el propósito de caracterizar el comportamiento del sistema cardíaco.
4. En el Capítulo 4 se analizan datos experimentales de precipitaciones y temperaturas de distintas estaciones climáticas de la República Argentina con el propósito de caracterizar el sistema climático local.

Es importante destacar que aunque los sistemas fisicoquímicos estudiados son muy diversos, siempre se trata de dilucidar aspectos del sistema de ecuaciones diferenciales no lineales que gobiernan el comportamiento del sistema.

La teoría de los **sistemas dinámicos** no lineales permite a partir de las ecuaciones diferenciales obtener información acerca del comportamiento del sistema y, a partir de ésta clasificarlo según resulte estable, biestable, oscilatorio o excitable. Para que el sistema sea considerado determinista el estado presente debe poder ser determinado unívocamente a partir de los estados anteriores. Por estado del sistema se entiende toda la información necesaria para la aplicación de la regla. Por ejemplo, el atractor de Lorenz es un sistema determinístico tridimensional no lineal derivado de las ecuaciones simplificadas (ver Ec. 2), modelando la dinámica de la atmósfera terrestre.

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= \sigma(y - x) \\
 \dot{y} &= -xz + rx - y \\
 \dot{z} &= xy - bz
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

donde σ , r , b son los parámetros de control necesarios para describir la dinámica. Para ciertos valores iniciales de los parámetros tales como las constantes dinámicas

del sistema, Lorenz llegó a la conclusión de que la evolución temporal era muy diferente para condiciones iniciales muy próximas. Esta impredecibilidad del sistema, lejos de ser un comportamiento al azar, concentra la evolución dentro de una zona concreta del espacio y alrededor de un “centro de gravedad”, lo que se conoce como atractor extraño.

La dinámica del sistema, es decir, las soluciones del sistema de ecuaciones diferenciales, se representa en el **espacio de fases**. Un punto fijo es tal que $\frac{d\mathbf{x}}{dt} = 0$ y puede ser un **nodo**, **una silla de montar**, **un centro o foco**, de acuerdo a la forma de las trayectorias descritas por el sistema en su entorno. Para determinar a qué tipo corresponde se realiza un estudio de estabilidad lineal alrededor del punto fijo, el que consiste en analizar la matriz de Jordan del sistema evaluada en el punto fijo p .

Por simplicidad, si pensamos en un sistema de dos variables, la linealización del sistema está dada por:

$$F(p + h) - F(p) \approx \mathbf{J}F(p) \cdot h$$

donde p es el punto de equilibrio y h es un pequeño vector. Para determinar el tipo de punto fijo se analizan las posibilidades que tenemos para los autovalores de la matriz jacobiana. Para un sistema de dimensión 2 las posibilidades son:

1. ambos autovalores sean reales y negativos, en cuyo caso decimos que es un nodo estable;
2. ambos autovalores sean reales y positivos, en cuyo caso decimos que es un nodo inestable;
3. los autovalores son reales pero de distinto signo, decimos que es una silla de montar;
4. ambos autovalores complejos imaginarios puros, decimos que es un centro o punto central;

5. ambos autovalores complejos con parte real negativa, se dice que es un foco estable y
6. ambos autovalores complejos con parte real positiva es un foco inestable. (Ver Fig.1).

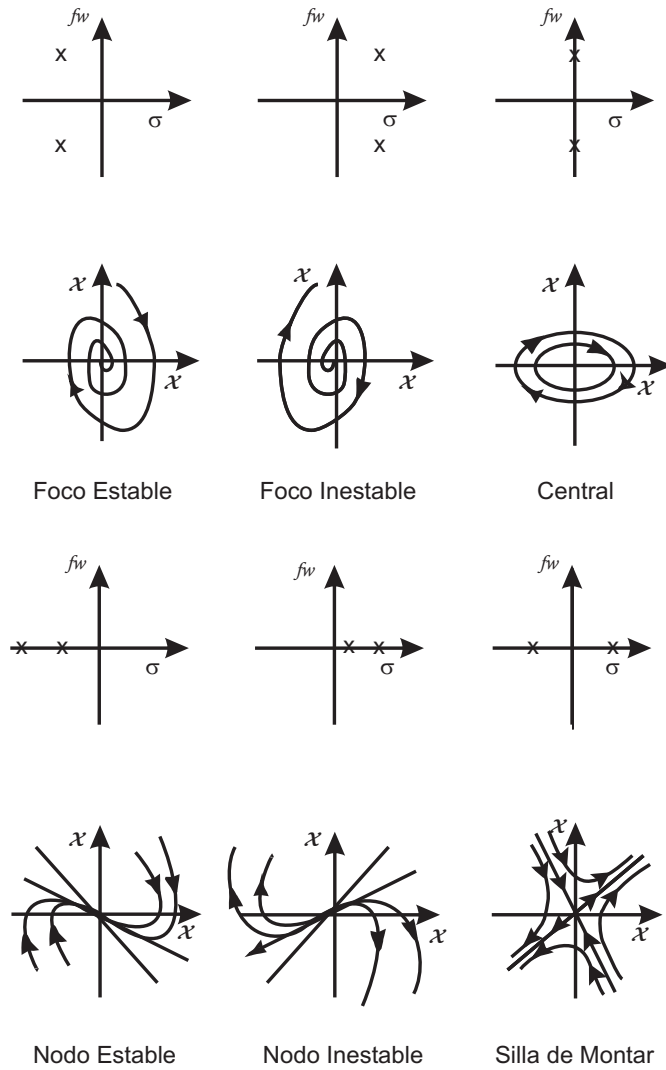


Figura 1: Clasificación de los distintos puntos singulares.

Cuando el sistema de ecuaciones es de orden superior a dos, los puntos fijos se clasifican simplemente como singulares estables, asintóticamente estables o inestables.

Volviendo al sistema de Lorenz (ver ec. 2), tiene 3 puntos de equilibrio:

$$p_1 = (0; 0; 0) \quad (3)$$

$$p_2 = (\sqrt{b(1-r)}; \sqrt{b(1-r)}; r-1) \quad (4)$$

$$p_3 = (-\sqrt{b(1-r)}; -\sqrt{b(1-r)}; r-1). \quad (5)$$

La linealización del sistema (2) en la proximidad del origen (punto de equilibrio (3)) nos proporciona los autovalores:

$$\lambda_1 = -b \quad (6)$$

$$\lambda_{2,3} = \frac{1}{2}(-(\sigma+1) \pm \sqrt{(\sigma^2+1)^2 + 4\sigma(r-1)}) \quad (7)$$

asociados a la matriz Jacobiana:

$$\begin{bmatrix} -\sigma & \sigma & 0 \\ r & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -b \end{bmatrix}.$$

Los autovalores λ_1 y λ_3 son siempre negativos, mientras que λ_2 depende del valor de r . Cuando $r < 1$, todas las órbitas del campo vectorial tienden al punto fijo situado en el origen. Para $r = 1$ existe una bifurcación (llamada *Pitchfork* -tridente-), que dá origen a dos puntos fijos estables y simétricos.

De modo similar para los otros puntos de equilibrio (ver ec. (4) y ec. (5)), la linealización del sistema (2) en la proximidad del punto de equilibrio, por ejemplo (4), nos conduce a la matriz Jacobiana:

$$\begin{bmatrix} -\sigma & \sigma & 0 \\ r-z & -1 & -x \\ y & x & -b \end{bmatrix}$$

proporciona el sistema de autovectores dado por la ecuación característica:

$$\lambda^3 + \lambda^2(\sigma + b + 1) + \lambda b(\sigma + r) + 2\sigma b(r - 1) = 0 \quad (8)$$

El valor de r para los cuáles tiene solución la ecuación (8) tiene un autovalor real negativo y dos autovalores imaginarios puros, esto se corresponde con al valor de una bifurcación.

Análogamente, el punto de equilibrio (5) es simétrico al punto (4) con partes reales iguales en los autovalores.

Los **exponentes de Lyapunov** permiten caracterizar la divergencia de las trayectorias con el transcurso del tiempo [27]. Los autovectores nos indican la dirección de estabilidad o inestabilidad [1]. Es decir, puntos cercanos pueden separarse en una dirección y acercarse en otra. Exponentes positivos producen una expansión en la dirección de su autovector y el exponente negativo produce una contracción, ver Fig. 2.

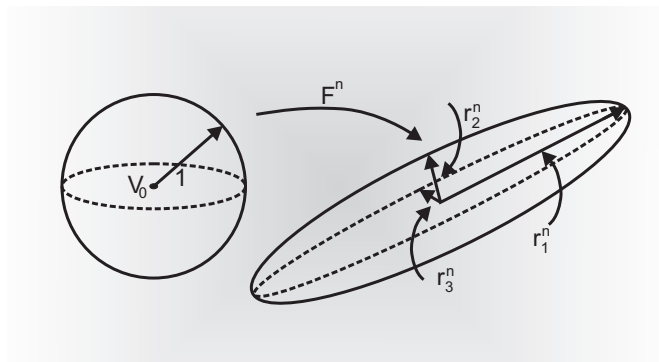


Figura 2: Esfera y su imagen después de la aplicación de la matriz Jacobiana, para un espacio tridimensional.

El método de **isoclinas** es una técnica para determinar el comportamiento global de las soluciones de los modelos. Los puntos fijos del sistema se encuentran cuando las isoclinas se cruzan. Si consideramos un sistema de dos variables u_1 y u_2 , las isoclinas 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 se esquematizan los casos de sistema biestable, excitable y oscilatorio.

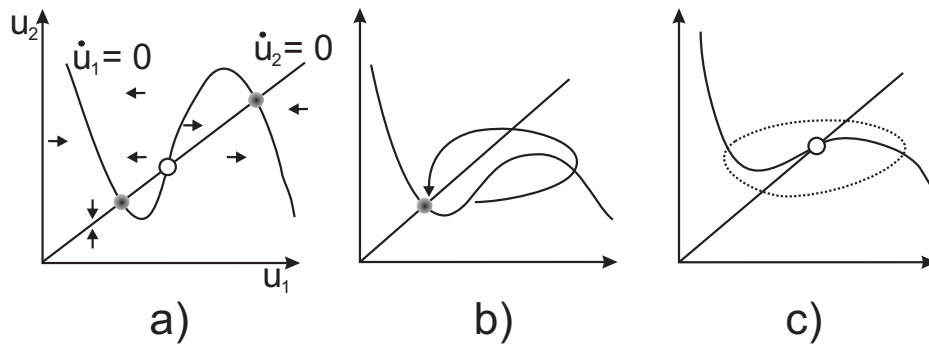


Figura 3: Isoclinas y puntos fijos para un sistema de dos variables: a) biestable; b) excitable; c) oscilatorio. Las flechas indican la dirección del flujo y la línea puntada indica un ciclo límite.

El comportamiento dinámico de un sistema es registrado como una **serie temporal**, es decir una sucesión de observaciones o mediciones de una variable experimental o de un observable del sistema \mathbf{X} en un conjunto discreto de tiempo $\{t_i\}$. La aplicación de la teoría del caos y de métodos de análisis no lineal a **series temporales** experimentales ha sido objeto de discusión durante las últimas décadas. Diversos trabajos han mostrado y cuantificado la presencia de caos determinista en sistemas tan dispares como: mercados financieros, el clima o la actividad eléctrica cardíaca o cerebral.

Si en el espacio de fases, hay un conjunto límite que atrae un conjunto de estados iniciales en trayectorias que describen al sistema dinámico y que son convergentes a dicho conjunto; éste recibe el nombre de **atractor**. Los requisitos para asegurar que estamos frente a un atractor son: a) cualquier trayectoria que esté en el atractor, permanecerá a tiempo infinito; b) atrae a un conjunto de estados iniciales. El atractor extraño ó caótico es aquél conjunto límite que es atractor y que es caótico, en el sentido de que cualquier trayectoria que converge al atractor presenta una gran sensibilidad a las condiciones iniciales [13].

La reconstrucción vectorial de la dinámica del sistema a partir de un observable escalar (serie temporal) es posible gracias al Teorema de Takens o de embedding; que se enuncia como sigue: **Teorema de Takens**

Sea A una subvariedad de dimensión d en \mathbb{R}^k invariante bajo el sistema dinámico g .

Si $m > 2d$ y $F : \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R}^m$ es una función de las coordenadas retrasadas con una función de medición genérica h y retrasos temporales t genéricos, entonces F es uno a uno en A .

El teorema de Takens, dice que si la dimensión del atractor es el entero d , entonces para gráficos genéricos retrasados, la dimensión de embedding es al menos $2d + 1$. Un teorema posterior pone de manifiesto la utilidad práctica del teorema de Takens [2].

Teorema: Dada una serie temporal $\{x_t\}_{t=1,N}$, existe una función $F : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ tal que:

$$x_t = F(x_t - \tau, \dots, x_t - m\tau) \quad (9)$$

donde τ es el factor de retardo y m la **dimensión de embedding**.

La utilización del teorema de Takens permite obtener una versión topológica equivalente del espacio de fases a partir de comportamiento de una sola variable del sistema, lo cuál resulta de gran utilidad para el estudio de escenario dinámicos caóticos.

Podemos decir, que el teorema de Takens establece un puente entre la teoría de sistemas dinámicos no lineales y el análisis de la serie temporal experimental. Para una demostración y un estudio riguroso del alcance de este teorema fundamental se recomienda leer la ref. [23]. Por ejemplo, en la Fig. 4 se observa un ejemplo de la serie temporal para el caso del sistema de Lorenz (2) y su reconstrucción en el espacio de fases.

Para que el empleo de técnicas de embedding derivadas del Teorema de Takens y la caracterización de invariantes no lineales se encuentren plenamente justificados desde un punto de vista teórico, debe cumplirse que la serie provenga de un sistema determinista; muchos métodos de análisis requieren además que la serie presente condiciones de estacionalidad. Estas premisas son difíciles de evaluar en un sistema real. Establecer inequívocamente la existencia de caos de baja dimensión es posible eventualmente, construyendo modelos deterministas que permitan realizar cierta predicción y se ajusten a los datos reales.

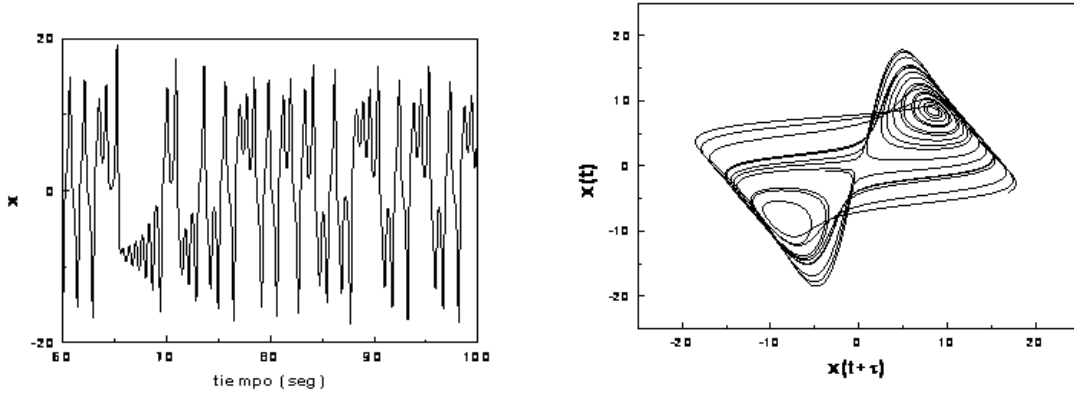


Figura 4: Serie temporal (izq.) y la representación de los datos en un gráfico de retardos de dimensión 2 (der.). La dinámica del sistema se puede conocer de la evolución de una única variable.

La determinación de algunos parámetros de embedding se lleva a cabo por medio de la función de **autocorrelación** y el método de **falsos vecinos**. La autocorrelación (correlación cruzada con sí misma) permite encontrar patrones repetitivos dentro de una señal, que en la ecuación (9) se representa con la letra τ . La función de correlación se define como:

$$C(\tau) = \frac{E[(x_i - \mu)(x_{i+\tau} - \mu)]}{\sigma^2} \quad (10)$$

donde σ es el desvío estándar del conjunto de datos y μ el promedio. La autocorrelación se utiliza frecuentemente para encontrar patrones repetitivos en una señal, como una señal oscilatoria que se halla encubierta por un nivel de ruido. En el Capítulo 4 se presentan varios ejemplos de autocorrelación (para las series de precipitaciones), donde se podrá apreciar que la función de correlación presenta un máximo igual a 1, para $\tau = 0$, y luego decae, mostrando una oscilación cuya frecuencia corresponderá a la de la señal base. La función de autocorrelación para el caso del sistema de Lorenz nos indica que un valor de $\tau = 1$ es suficiente para reconstruir este sistema (aunque por tratarse de un sistema libre de ruidos, cualquier retardo daría igual resultado). El método de falsos vecinos se basa en suponer que para sistemas determinísticos los puntos cercanos en el espacio de fase reconstruido permanecen de esta forma

en espacios de mayor dimensión. Esto es cierto si la dimensión de embedding es suficientemente elevada como para desplegar la estructura del atractor.

Para su implementación se procede a la obtención de vectores de reconstrucción para un determinado retardo τ a dimensiones crecientes. En primer lugar construimos un vector de la forma:

$$y(t) = [x(t), x(t + \tau), \dots, x(t + m\tau)] \quad (11)$$

Luego, buscamos el vecino más cercano, que será:

$$y^{NN}(t) = [x^{NN}(t), x^{NN}(t + \tau), \dots, x^{NN}(t + m\tau)]. \quad (12)$$

En este punto existen dos posibilidades:

1. Que este vecino haya llegado a esa ubicación por la evolución dinámica del sistema, en cuyo caso será un *vecino real*.
2. Que este vecino se encuentre en dicha posición por una proyección desde una dimensión superior, debido a que la dimensión actual no desenvuelve completamente el atractor. En este caso, si avanzamos a la dimensión $m + 1$, este *false vecino* debería alejarse del punto $y(t)$ que estamos considerando.

Al repetir este procedimiento para todos los puntos del atractor obtendremos la proporción de vecinos falsos para la dimensión m que estamos analizando. Se grafica esta proporción para todas las dimensiones necesarias, obteniendo la curva de falsos vecinos. En la siguiente figura 5 podemos observar la curva de falsos vecinos para el caso del atractor de Lorenz, donde se observa que el porcentaje de falsos vecinos alcanza un valor nulo para la dimensión 3. Este valor de dimensión 3, es lo que se denomina dimensión de embedding y nos indica la cantidad de variables que describen el sistema en estudio.

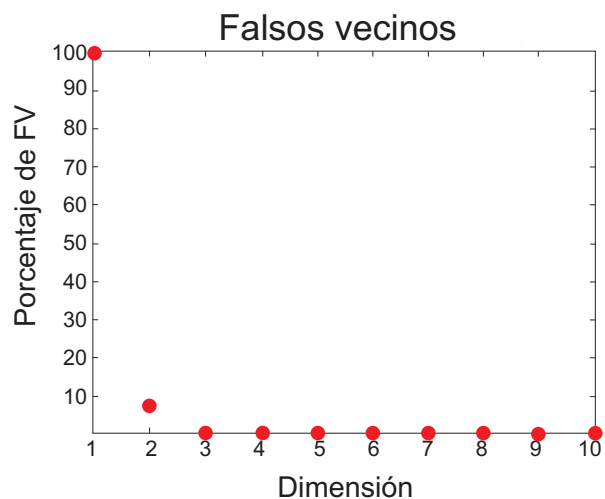


Figura 5: Cálculo de falsos vecinos para la variable dinámica del modelo de Lorenz, con retardo temporal igual a 10. Imagen extraída y modificada de [1]

Es necesario establecer que las series estudiadas no tengan un comportamiento puramente aleatorio, para ello se utilizan métodos como el **análisis de rango reescalado ó de Hurst**. Harold Edwin Hurst (1880-1978) fue un hidrólogo británico que dedicó años a la medición de la capacidad de almacenamiento de los embalses del río Nilo. La importancia que tenía para Egipto el comportamiento del Nilo era fundamental pues resultaba la base de la agricultura. Una buena crecida, significaba una buena cosecha (ver Fig.6).

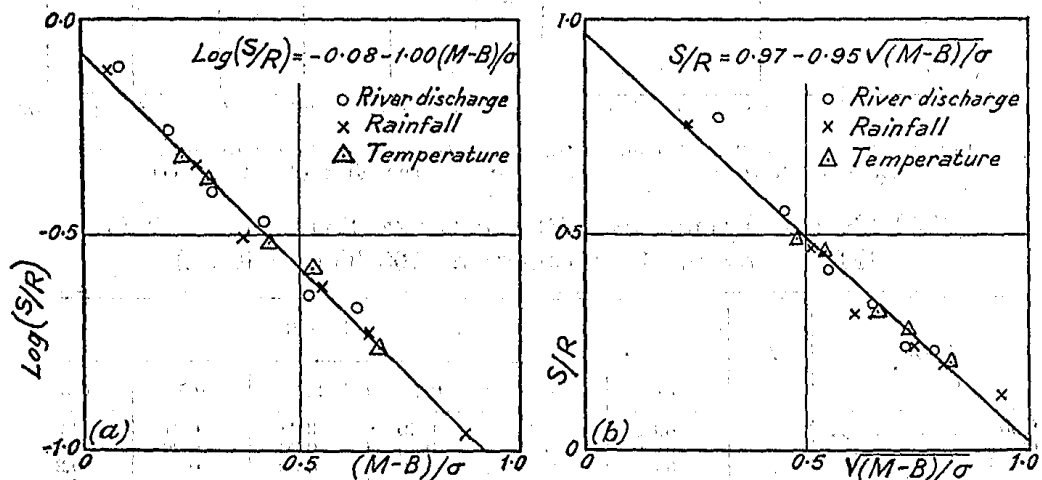


FIG. 8.—ANALYSIS OF RIVER DISCHARGE, RAINFALL, AND TEMPERATURE TO DETERMINE A RELATION BETWEEN DRAFT B AND MAXIMUM DEFICIT S

Figura 6: Análisis de descarga de los ríos, las precipitaciones y la temperatura para determinar una relación entre B y el proyecto de déficit máximo S . Extraído de [24].

Esta técnica hoy se conoce como el análisis de rangos R/S y se puede aproximar por una función del tipo $cte \cdot m^H$. El exponente H varía entre $0 \leq H \leq 1$ e indica una medida de la complejidad del sistema, cuando $0 \leq H < 0,5$ indica la presencia de alta complejidad (antipersistencia), cuando $0,5 < H < 1$ indica la baja complejidad (persistencia) y cuando $H = 0,5$ corresponde a series de datos completamente aleatorias (ver Fig.7). El procedimiento matemático del análisis R/S se detalla en el Capítulo 4.

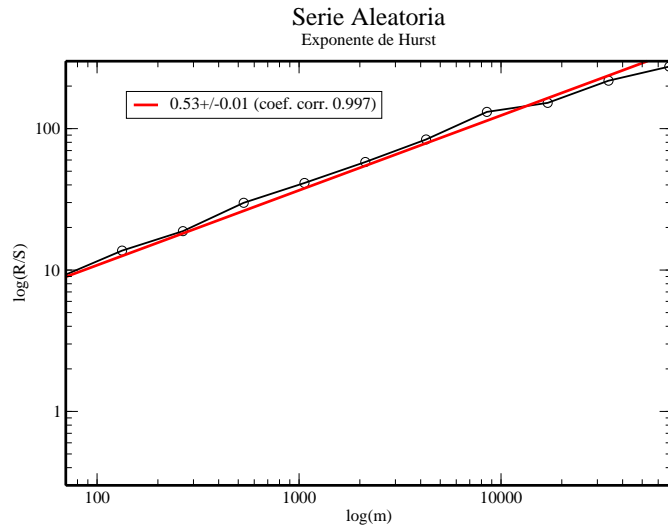


Figura 7: Cálculo del Exponente de Hurst para una serie aleatoria.

El **espectro de potencias** es fundamental para detectar componentes estacionales en una serie y determinar su período. El teorema de Wiener-Khinchin establece que la transformada de Fourier de la función de autocorrelación constituye la densidad espectral de potencia de esa función. Cualquier proceso periódico se puede modelar en términos de funciones senoidales (Series de Fourier).

El Teorema de Wiener-Khinchin para el caso discreto determina que una señal aleatoria estacionaria, tiene por densidad de potencia a la transformada de Fourier:

$$S_{XX}(\Omega) = T \sum_{-\infty}^{\infty} C(\tau) e^{i2\pi\Omega\tau T} \quad (13)$$

donde T es el intervalo de muestreo y se asume periódica con frecuencia $1/T$.

Capítulo 1

Resolución exacta para ciertas configuraciones en sistemas bidimensionales

1.1. Introducción

En este capítulo estudiaremos una reacción química superficial heterogénea, cuya ecuación estequiométrica es $2A + B_2 \rightarrow 2AB$, donde se entiende que una reacción química es un proceso en el cuál una o más sustancias (llamados reactivos), se transforman en uno o más productos: $A + B \rightarrow P$. La reacción es superficial si los reactivos se encuentran adsorbidos sobre un sustrato bidimensional que actúa como catalizador, y es heterogénea cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en estados de agregación diferentes (en este caso gas-sólido).

Los equilibrios químicos son consecuencia de la reversibilidad de las reacciones: mientras los reactivos reaccionan dando lugar a los productos de la reacción, estos productos también reaccionan simultáneamente dando lugar a los reactivos. La reacción avanza mientras que la velocidad a la que se forman los productos es mayor a la velocidad inversa de formación de reactivos. Finalmente, se llega a un estado de la mezcla en la cual la composición de la misma permanece constante. Este estado se denomina *equilibrio químico*.

La cinética de reacción es el estudio de los efectos de la temperatura, la presión y las concentraciones de las especies químicas en la velocidad de reacción, que se emplea para describir la rapidez de la formación o desaparición de una

sustancia. Reacciones del tipo $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ son de importancia ambiental y se estudian en presencia de catalizadores metálicos ($CO + O_2/Pt\{100\}$, $CO + O_2/Pt\{110\}$, $NO + H_2/Rh\{110\}$). En aplicaciones prácticas, muchas de estas reacciones catalíticas ocurren en partículas cristalinas muy pequeñas, del orden de 10nm. Es importante tener en cuenta que la reactividad de superficies catalíticas nanométricas difiere de las superficies cristalinas macroscópicas [37]. Las partículas metálicas pequeñas (del orden de los nanómetros) 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.*

Muchos sistemas físicos y químicos pueden ser representados por una distribución de dipolos, espines, etc.. A diferencia del caso anterior, los extremos de estas partículas son distinguibles y esta restricción configuracional puede jugar un rol significativo en las propiedades estructurales del sistema. En los últimos años dentro del Grupo de Sistemas Complejos se han desarrollado métodos analíticos para encontrar las soluciones exactas a problemas como los presentados en este capítulo [8] [6] [7] [35].

En esta oportunidad se desarrolla una solución analítica para calcular las degeneraciones configuracionales cuando un conjunto de partículas con extremos distinguibles son ubicadas en un espacio cuasi-bidimensional. Es decir, que propondremos una solución exacta de la degeneración configuracional cuando un número arbitrario de dipolos son ubicados en dicho espacio. Este espacio cuasi-bidimensional está compuesto por tres diagonales adyacentes $3 \times N$.

1.2. Reacción química $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ en redes cuadradas

El estudio de reacciones químicas del tipo $A + B \rightarrow P$ es importante por sus múltiples aplicaciones y ha sido y está siendo analizado desde distintos enfoques. Nosotros nos avocamos a la resolución exacta de una reacción heterogénea del tipo

$2A + B_2 \rightarrow 2AB$ sobre redes pequeñas (entendiendo por pequeñas a aquellas que ocupan pocos sitios, por ejemplo 2x2) y complementando estos resultados con simulaciones Monte Carlo, que nos permite obtener resultados para redes más grandes. El mecanismo propuesto para reacción es del tipo de Langmuir-Hinshelwood. Para la resolución se consideró un proceso markoviano, es decir, un proceso que no tiene memoria y en el cuál solo nos interesan las probabilidades de pasar de un estado al siguiente. Se analizó la velocidad de reacción y el tiempo de envenenamiento. El primero de estos resultados se encuentra publicado en el artículo [10]. Un ejemplo de reacciones de este tipo es la reacción $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ catalizada por platino [18] [37]. Un exceso de CO , en lugar de aumentar la velocidad de la reacción provocaría una caída de la misma. También se observa un mecanismo similar en la reacción $NO + H_2$ sobre $Rh\{110\}$ [33]. En estas reacciones tanto el O como el H necesitan para recombinarse y desorberse dos sitios vecinos ocupados.

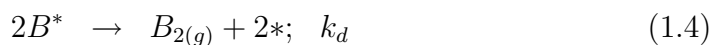
1.2.1. Metodología

En una reacción heterogénea se pueden distinguir varias etapas:

1. el transporte de los reactivos a un entorno de la superficie;
2. la adsorción de los reactivos a la superficie;
3. reacción sobre la superficie con las especies ya adsorbidas;
4. difusión superficial antes y/o después de la reacción;
5. desorción de los productos formados (cuando esto ocurre dejan sitios libres pudiendo repetirse el proceso catalítico);
6. estos productos se alejan del entorno, y en nuestro caso, pasan al estado gaseoso, dejando lugar a nuevas moléculas, y pudiendo repetirse este proceso.

En el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (utilizado en este trabajo) la reacción ocurre entre las especies reactivas adsorbidas sobre la superficie. La adsorción sobre

el catalizador puede causar un cambio en el estado de los reactivos, incluyendo la disociación, que permite que pueda tener lugar la reacción. Supondremos que el producto formado se desorbe instantáneamente y no interviene posteriormente en el mecanismo. En nuestro caso las ecuaciones correspondientes a cada etapa elemental de este mecanismo son:



donde k_a , k_d , y k_r , son las constantes de velocidad de adsorción, desorción y reacción respectivamente, mientras que S es el coeficiente de adherencia (o probabilidad de que la molécula quede adherida a la superficie). El subíndice (g) indica que la molécula está en estado gaseoso, y el superíndice $*$ significa que las especies están adsorbidas. El símbolo $*$ indica un sitio vacante.

En nuestro caso, cada una de las etapas elementales correspondiente a cada una de las ecuaciones presentadas significan:

(1.1) Una molécula $A_{(g)}$ en estado gaseoso se adsorbe en un sitio libre $*$, con constante de velocidad k_a y probabilidad S de quedar adherida.

(1.2) Describe la desorción de una molécula A^* con constante de velocidad k_d .

(1.3) Una molécula $B_{2(g)}$ en fase gaseosa requiere dos sitios para adsorberse con velocidad k_a y probabilidad de adherencia S . La adsorción es atómica e implica la disociación rápida de B_2 .

(1.4) Indica el proceso inverso de la ecuación anterior con constante de velocidad k_d .

(1.5) Representa la etapa de reacción, ya que si en dos sitios vecinos se encuentran adsorbidos reactivos de distinta especie, con una velocidad de reacción k_r , podrán pasar a la fase gaseosa, liberando dos sitios vecinos en la superficie.

Nótese que en nuestro modelo hemos considerado, por simplicidad, que toda la superficie tiene la misma probabilidad de adherencia cualquiera sea la especie adsorbida. También por simplicidad se asumen iguales valores para k_a y k_d . A nivel macroscópico la evolución del sistema se plasma en el conjunto de ecuaciones cinéticas que expresan la velocidad de cambio de las diferentes especies en función de sus concentraciones. Estas ecuaciones, muchas veces de carácter empírico, se pueden obtener de modelos microscópicos considerando la geometría y los mecanismos elementales implicados en el proceso global. Una descripción que puede resultar adecuada para los fenómenos observados en sistemas dinámicos no lineales es en la que se parte de una ecuación maestra para la que se definen las probabilidades de transición entre los diferentes estados del sistema. Estas probabilidades dependerán de las etapas elementales, y nos brindan una idea de la influencia de cada proceso elemental sobre la dinámica del sistema completo. En nuestro caso la adsorción es localizada (es decir, cada una de las moléculas está adsorbida sobre un sitio de la superficie y no se permite difusión) y en monocapa, el sistema puede representarse por un retículo cuyos nodos son sitios adsorbentes y pueden tomar valores discretos: ocupados por una molécula adsorbida o estar vacantes.

En las etapas de adsorción (1.1) y (1.3) hemos introducido el coeficiente de adherencia S , que 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 (1.2) y (1.4) y la etapa de reacción (1.5), son controladas por las constantes de velocidad de desorción y reacción respectivamente, k_d y k_r . Si un sitio está ocupado, hay una probabilidad P_d (de desorción) de que las especies sean desorbidas, de acuerdo a las ecuaciones (1.2) y (1.4). 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. 1.4).

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 por dos B , de acuerdo a lo requerido en la ecuación (1.3). Con probabilidad $1 - S$ ambos sitios quedarán vacíos.

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

$$P_d = \frac{k_d}{k_r + k_d}. \quad (1.6)$$

El segundo parámetro ajustable en el modelo es el coeficiente de adherencia S , el cuál representa la probabilidad de adsorción, después del primer impacto de la molécula gaseosa sobre la superficie.

A modo de representar la superficie, y para la resolución analítica del modelo se utilizó una red cuadrada de 2×2 sitios, y condiciones de contorno periódicas. El efecto del tamaño de la red se estudia luego mediante simulación Monte Carlo.

Entre las reacciones químicas que siguen la estequiometría y el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood estudiada en la presente Tesis, podemos citar: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ catalizada por platino ($Pt\{100\}$ ó $Pt\{110\}$); $NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ sobre platino o sobre rodio ($Pt\{110\}$ ó $Rh\{110\}$).

Al comparar nuestro modelo con resultados experimentales conocidos, asumimos una dependencia de la constante de velocidad del tipo Arrhenius, $k_i = v_i e^{-E_i/KT}$ donde i representa a la desorción o reacción (d ó r). En las reacciones $NO + H_2/Pt\{100\}$ y $CO + O_2/Pt\{100\}$ [25] [31] [20] [19] [38], un valor típico de la energía de activación de la desorción es $E_d \approx 100kJ/mol$, y el valor pre-exponencial $v_d \approx 10^{-13} s^{-1}$. Las energías de activación para la reacción son más bajas que las de desorción, y $E_r \approx$

65kJ/mol podría ser un valor razonable, junto con $v_r \approx 10^{-9}\text{s}^{-1}$. Las reacciones antes mencionadas se estudiaron en un amplio rango de temperaturas (300-600 K), y por lo tanto, los valores de nuestro parámetro de control $P_d = k_d/(k_d + k_r)$ para los valores de temperatura $T = 350, 400, 450, 500$ y 550 K , son $P_d = 0,056; 0,211; 0,463; 0,687$ y $0,825$; respectivamente. El segundo parámetro ajustable en nuestro modelo es el coeficiente de adherencia S . Para CO y O_2 sobre $Pt\{100\}$, los valores de $S = 0,89$ y $0,28$, respectivamente, se han reportado, para bajos cubrimientos [19].

Conteo de microestados

Al considerar una red de 2×2 , con la posibilidad de que cada sitio esté vacío u ocupado por A ó B , sabemos que existen 81 configuraciones posibles; pero al considerar las simetrías que surgen del establecimiento de condiciones periódicas de contorno a esta red, muchas de estas configuraciones son equivalentes, como se muestra en el ejemplo de la figura 1.1.

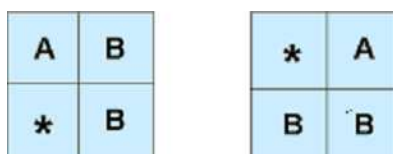


Figura 1.1: Ambas configuraciones son iguales, con condiciones periódicas de contorno.

Diremos entonces que hay estados degenerados, y analizando detalladamente cada configuración, el total de 81 posibilidades se reduce a sólo 21 configuraciones distinguibles; que se muestran en la figura 1.2 a continuación y a las que hemos numerado para facilitar la notación en el cálculo posterior de las probabilidades.

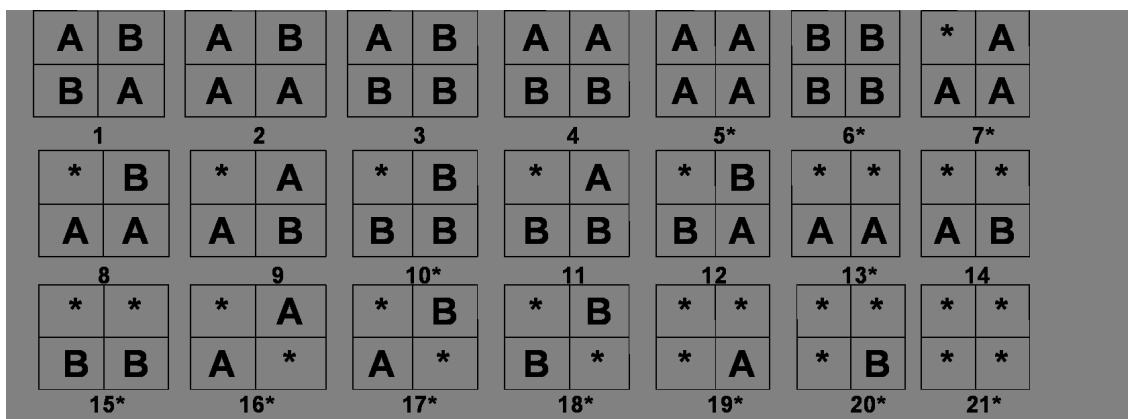


Figura 1.2: Los 21 microestados diferentes que se pueden observar en el modelo, sobre una red de 2×2 con condiciones de contorno periódicas.

Las distintas configuraciones tienen distinto número de degeneraciones. A continuación se indica el número de degeneraciones correspondientes a cada microestado de la figura 1.2:

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

En términos del mecanismo de la reacción química, estas configuraciones reciben el nombre de microestados, ya que se puede, por medio de las distintas etapas elementales de la reacción, conectar una configuración con otra. Según la ecuación (1.5), por ejemplo los dos primeros microestados son reactivos, ya que hay vecinos de distinta especie. Al mirar el microestado 2, se puede por ejemplo, pasar al 13, ya que después de la reacción quedan dos sitios libres. Pero este microestado 13 ya no permite una reacción, salvo que se adsorba en una etapa siguiente una molécula B , es decir, se pasaría al microestado 4. Los microestados que no son reactivos en la figura (1.2) tienen un asterisco. Entonces, los microestados que se muestran en la figura pueden ser particionados en dos conjuntos disjuntos: un conjunto formado

por los microestados reactivos y otro por los no reactivos.

La velocidad de adsorción de cada uno de los microestados reactivos será función de la presión parcial de cada uno de los reactivos. En este trabajo consideraremos que ambos reactivos tienen la misma presión parcial ($\frac{p_A}{p_A+p_{B_2}} = \frac{p_{B_2}}{p_A+p_{B_2}} = 1/2$), entonces la probabilidad p_i de encontrar el sistema en un dado microestado depende sólo de las degeneraciones del mismo, es decir $p_i = g_i/81$.

Probabilidades

Un proceso secuencial como el que aquí estudiamos tiene la propiedad de que cualquier configuración en un instante de tiempo está determinada por la configuración en el instante de tiempo anterior. Por lo tanto, si tenemos en cuenta la matriz de transiciones, formada por las probabilidades p_{ij} de ir del microestado i al j en un paso, podremos calcular los valores medios de la velocidad de reacción y los cubrimientos superficiales.

Para calcular los elementos de la matriz de transición, debemos entonces analizar todas las posibilidades de ir de un microestado i a todos los restantes. El proceso inicia eligiendo un sitio de la red al azar con probabilidad $1/4$, en el cual ocurrirá un proceso elemental. Para analizar este proceso consideremos el microestado 11, y analicemos en cada sitio la probabilidad de pasar a otros microestados. A modo de ejemplo se indica en la Fig. 1.3, una posible transición para cada sitio; sobre las flechas se puede observar el sitio de red elegido y que probabilidad interviene en el cambio hacia el microestado correspondiente.

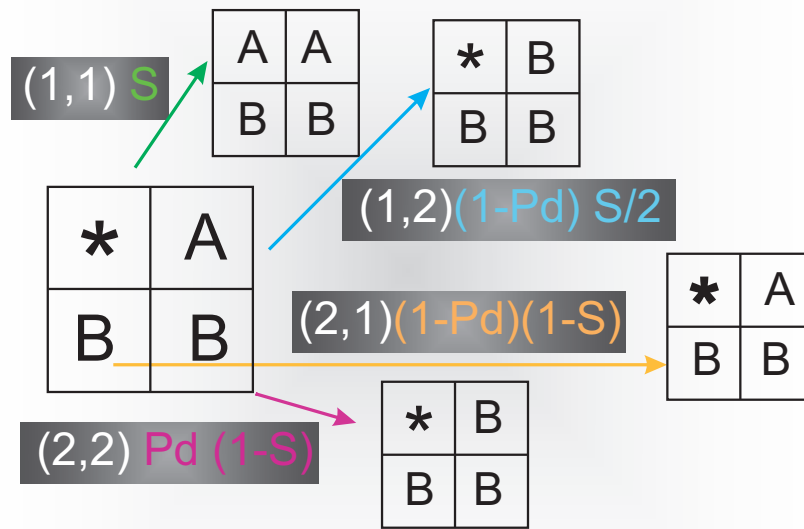


Figura 1.3: Posibles transiciones desde el microestado 11, según el sitio sorteado. Cada una de las ramas indica la ubicación (i, j) en la red, y la probabilidad de arribar a cada microestado.

En el siguiente diagrama de árbol (ver Fig. 1.4) se indican todas las probabilidades para cada uno de los sitios, nuevamente a partir del microestado 11. Si queremos arribar al microestado 10, desde el 11 tenemos $(1/4)(1 - P_d)(S/2)$ si el sitio elegido es el $(1, 2)$ y también $(1/4)(1 - P_d)(S/2)$ si el sitio elegido es el $(2, 2)$, teniendo una probabilidad total de arribar del microestado 11 al 10 igual a $(1/4)(1 - P_d)S$.

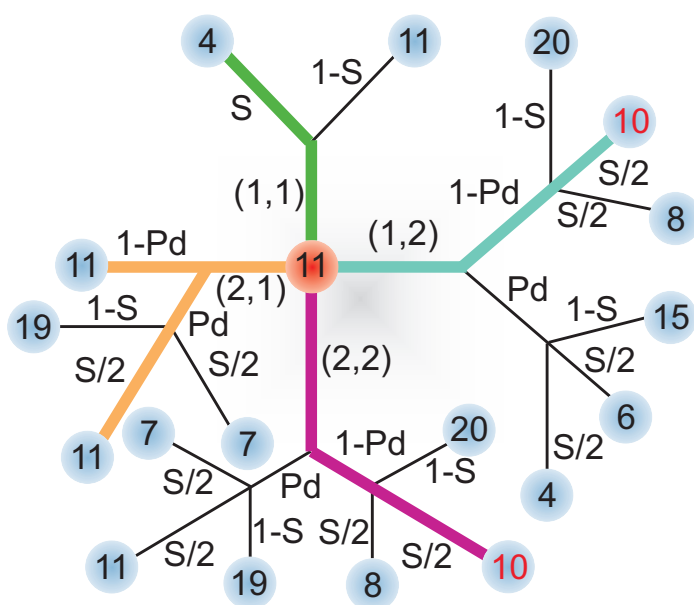


Figura 1.4: Árbol de probabilidades para la configuración 11 (en el centro de la figura), cada una de las ramificaciones indica, de acuerdo a ubicación (i, j) en la red, los posibles microestados a los que se arriba y con qué probabilidad.

De este modo, podemos completar la matriz de transición, haciendo estos diagramas para cada uno de los 21 microestados, y completando con ceros cuando desde un dado microestado no se puede arribar a otro.

Sea e_{ik} la probabilidad de llegar al microestado i en k pasos, por supuesto que si no hemos dado ningún paso ($k = 0$)

$$e_{i0} = p_i, \quad k = 0, \quad \forall i = 1, \dots, 21 \quad (1.7)$$

$$e_{ik} = \sum_{j=1}^{21} e_{jk-1} p_i. \quad (1.8)$$

Cubrimiento de la Superficie

La concentración de reactivo (A ó B_2) adsorbido se relaciona con la presión del reactivo en fase gaseosa. La fracción de superficie cubierta está dada por el cociente

entre la cantidad adsorbida a una cierta presión P en la fase gaseosa y la cantidad máxima que la superficie puede adsorber. Conviene señalar que cada sitio de la red (que representa la superficie) puede ser ocupado por una y sólo una molécula de gas. Es posible calcular el cubrimiento a partir de cálculos de probabilidades, ya que la probabilidad de encontrar s sitios de la red ocupados por alguno de los reactivos en el k -ésimo paso es equivalente a sumar las probabilidades de llegar a todos los microestados posibles (con s sitios ocupados por ese reactivo) en k pasos. Llamemos Θ_{sk}^A (ó Θ_{sk}^B) a esta probabilidad de encontrar s sitios ocupados por el reactivo A (ó B) en el k -ésimo paso, para la red de 2×2 :

$$\begin{aligned}
\Theta_{0k}^A &= e_{6k} + e_{10k} + e_{15k} + e_{18k} + e_{20k} + e_{21k}, \\
\Theta_{1k}^A &= e_{3k} + e_{11k} + e_{12k} + e_{14k} + e_{17k} + e_{19k}, \\
\Theta_{2k}^A &= e_{1k} + e_{4k} + e_{8k} + e_{9k} + e_{13k} + e_{16k}, \\
\Theta_{3k}^A &= e_{2k} + e_{7k}, \\
\Theta_{4k}^A &= e_{6k},
\end{aligned}
\tag{1.9}$$

y análogamente para el reactivo B ,

$$\begin{aligned}
\Theta_{0k}^B &= e_{5k} + e_{7k} + e_{13k} + e_{16k} + e_{19k} + e_{21k}, \\
\Theta_{1k}^B &= e_{2k} + e_{8k} + e_{9k} + e_{14k} + e_{17k} + e_{20k}, \\
\Theta_{2k}^B &= e_{1k} + e_{4k} + e_{11k} + e_{12k} + e_{15k} + e_{18k}, \\
\Theta_{3k}^B &= e_{3k} + e_{10k}, \\
\Theta_{4k}^B &= e_{6k}.
\end{aligned}
\tag{1.10}$$

Al tomar el límite, llamemos Θ_m^A ($m = 0, \dots, 4$) a la probabilidad de encontrar m sitios ocupados por el reactivo A , cuando la cantidad de pasos tiende a infinito,

$$\Theta_s^A = \lim_{k \rightarrow \infty} (\Theta_{sk}^A). \quad (1.11)$$

Entonces, el cubrimiento promedio, por ejemplo, para el reactivo A es,

$$\langle \Theta^A \rangle = (1/4) \sum_{s=0}^4 s \Theta_s^A. \quad (1.12)$$

Con la desviación estándar dada por,

$$\sigma(\langle \Theta^A \rangle) = \left[\sum_{s=0}^4 s \Theta_s^A (s/4 - \langle \Theta^A \rangle)^2 \right]^{1/2}. \quad (1.13)$$

En la Fig. 1.5 se puede observar el cubrimiento del retículo por cada uno de los reactivos, en función de P_d para un valor determinado del coeficiente de adherencia S .

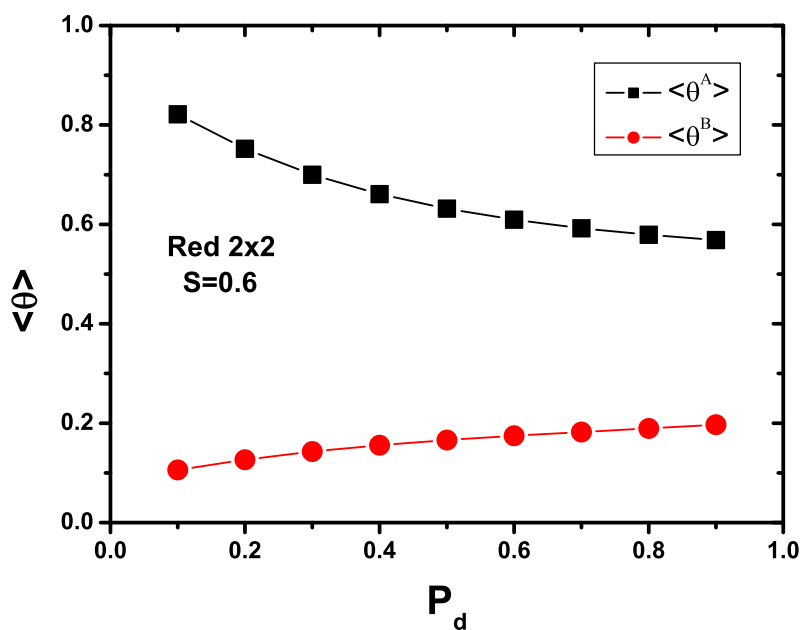


Figura 1.5: $\langle \Theta^A \rangle$, $\langle \Theta^B \rangle$ vs. P_d para $S = 0,6$ fijo, sobre una red de 2×2 . Cálculo analítico.

Velocidad de Reacción

Para una reacción bimolecular que comprende dos moléculas gaseosas es necesario que las dos moléculas sean adsorbidas de modo que estén adyacentes en la superficie del sólido. La probabilidad de que esto suceda, que es lo que determina la velocidad de reacción, es proporcional a $\langle \Theta^A \rangle$, $\langle \Theta^B \rangle$ para el caso de dos moléculas reaccionantes [17]. Por ejemplo si tuviéramos la reacción $A + B \rightarrow P$, entonces la velocidad está dada por:

$$v = \frac{dP}{dt} = cte\Theta^A\Theta^B. \quad (1.14)$$

Si llamamos v_i a la probabilidad de que se produzca una reacción en el i -ésimo microestado, tenemos para los microestados reactivos:

$$\begin{array}{ll} v_1 = 1 - Pd & v_9 = 3/4(1 - Pd) \\ v_2 = v_3 = 3/4(1 - Pd) & v_{11} = 1/2(1 - Pd) \\ v_4 = 1 - Pd & v_{12} = 3/4(1 - Pd) \\ v_8 = 1/2(1 - Pd) & v_{14} = 1/2(1 - Pd) \end{array}$$

para el resto de los microestados $v_i = 0$.

Los valores de v_i se determinan sumando en cada fila de la matriz de transición los elementos que conducen a una reacción.

Vimos que desde el microestado 11 podemos llegar a los microestados 4, 6, 7, 8, 10, 11, 15, 19 y 20 (ver Fig. 1.4); pero solamente son reactivas las transiciones a los microestados 8, 10 y 20, ver quinta etapa del mecanismo (1.5). Por lo tanto, si sumamos las probabilidades de llegar a cada uno de estos microestados, se obtiene

$$v_{11} = \frac{1}{4}S(1 - Pd) + \frac{1}{4}S(1 - Pd) + \frac{1}{2}(1 - S)(1 - Pd) = \frac{1}{2}(1 - Pd). \quad (1.15)$$

La velocidad promedio de reacción en el k -ésimo paso, es entonces

$$\langle v \rangle = \sum_{i=1}^{21} e_{ik} v_i.$$

Para redes más grandes, se utiliza el método de Monte Carlo (explicado en una sección posterior), por lo tanto, modificamos la forma de calcular la velocidad de manera más útil ya que por este método podemos en cada iteración saber si se produjo o no reacción. Por ello, 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:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} Z(n)$$

donde $Z(n)$ es:

$$Z(n) = \sum_{k=0}^n X(k).$$

De las figuras 1.6 y 1.7 se puede observar que la velocidad de reacción alcanza un máximo, dependiendo de cualquiera de los dos parámetros. Se define la velocidad máxima $\langle v_{max} \rangle$ como el máximo absoluto de las velocidades alcanzadas para ambos parámetros.

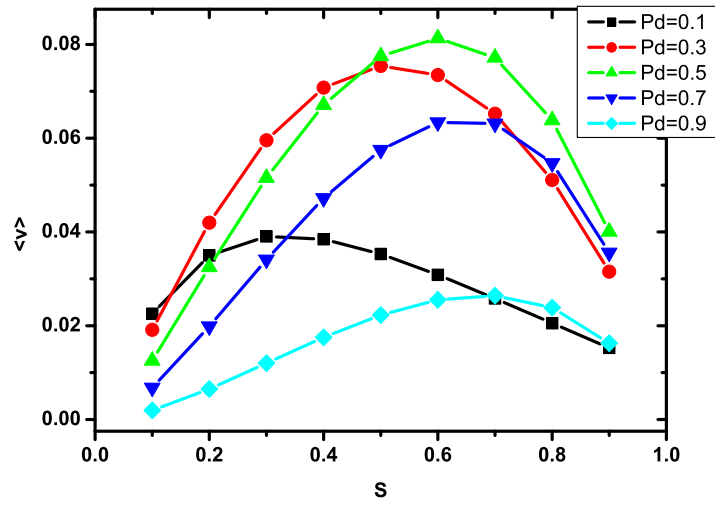


Figura 1.6: Velocidad de Reacción en función del parámetro P_d , para distintos valores de S fijos.

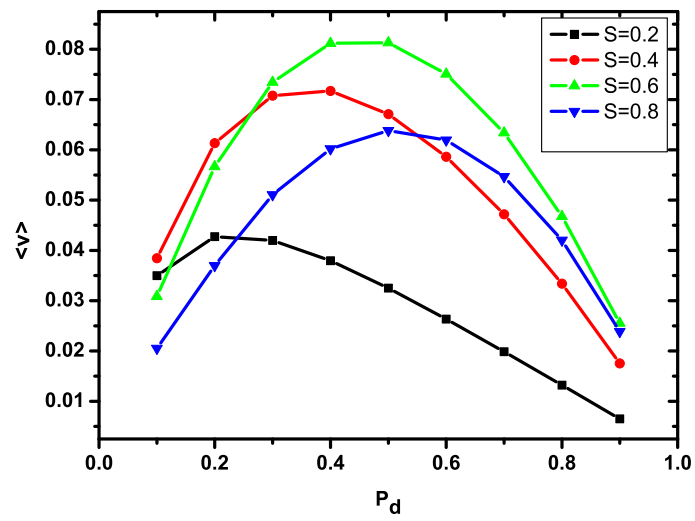


Figura 1.7: Velocidad de Reacción en función del parámetro S , para distintos valores de P_d fijos.

En la figura 1.8 se muestra un gráfico tridimensional $\langle v_{max} \rangle$ vs. S y P_d donde

se utilizan los valores de velocidad máxima obtenidos para un dado valor de S en función de P_d . Se destaca la existencia de un máximo absoluto de la velocidad de reacción para un determinado par de valores (S, P_d) .

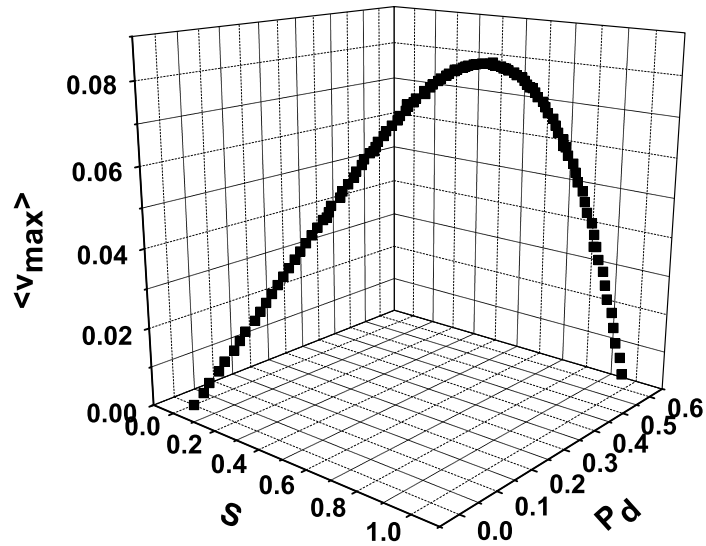


Figura 1.8: Velocidad máxima en función de S y P_d , para una red de 2×2 .

Tiempo de Envenenamiento

Dijimos que nuestra superficie o red representa a un catalizador, que interviene en la reacción sin modificarse, su aporte a la reacción química es permitir que las dos especies se encuentren en la superficie para reaccionar. Vimos que hay microestados en los cuáles no se puede producir una reacción ya que en sitios vecinos de la red no hay dos especies distintas. Cuando se arriba a uno de estos estados, en los cuáles no se puede producir reacción se dice que la superficie está envenenada.

Como se indicó anteriormente, e_{jk} es la probabilidad de arribar a cada microestado j en k pasos, pero a diferencia del caso de la velocidad, estamos interesados en sumar aquellas probabilidades que arriban a microestados no reactivos (a estos los

marcamos con una j^*), sin haber pasado previamente por ningún microestado no reactivo

$$U(k) = \sum_{j^*} e_{j^*k}$$

$$\langle t_{env} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} kU(k).$$

Definimos a $\langle t_{env} \rangle$ como el número medio de pasos k necesarios para llegar a un microestado no reactivo en k pasos sin haber visitado previamente ningún microestado no reactivo. La siguiente figura 1.9 representa el proceso para llegar al microestado no reactivo 13 en el paso $k = 2$, habiendo pasado previamente sólo por estados reactivos. Los microestados pintados en color rojo son los microestados reactivos, mientras que los pintados en negro son los no reactivos. También se resaltaron los microestados 1, 12 y 18 que generan otra partición disjunta del conjunto de las 21 configuraciones de interés, ya que a partir de ellos se pueden generar en pocos pasos todos los microestados, en cambio, a partir de una configuración del complemento sólo se obtiene otro elemento de este conjunto, es decir el complemento es cerrado.

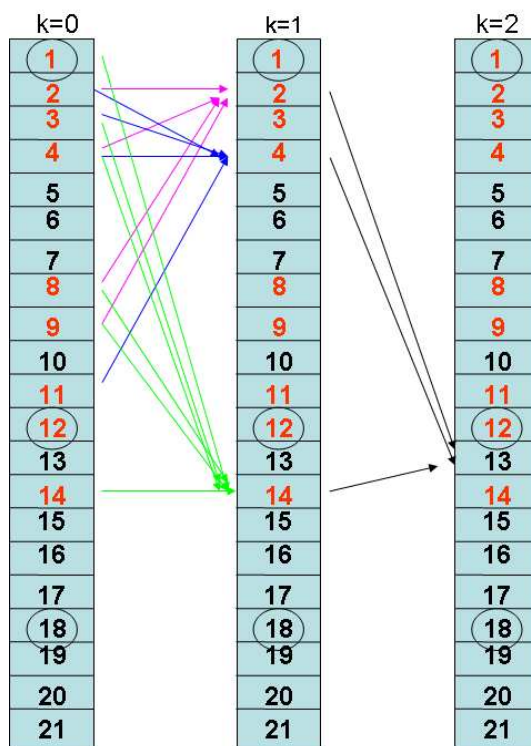


Figura 1.9: Representación de los caminos posibles para arribar en 2 pasos al microestado no reactivo 13.

Las Fig. 1.10 y 1.11 muestran los resultados analíticos del tiempo de envenenamiento en función del parámetro P_d para cada S en una red de 2×2 .

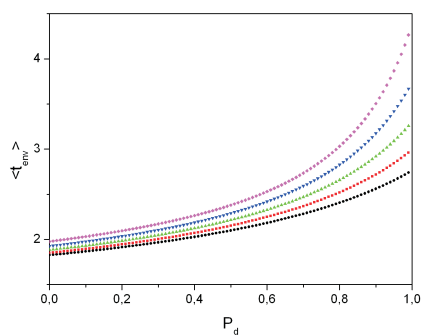


Figura 1.10: Tiempo de envenenamiento en función de P_d , para los valores de $S = 0$ (negro), $S = 0,1$ (rojo), $S = 0,2$ (verde), $S = 0,3$ (azul) y $S = 0,4$ (fucsia).

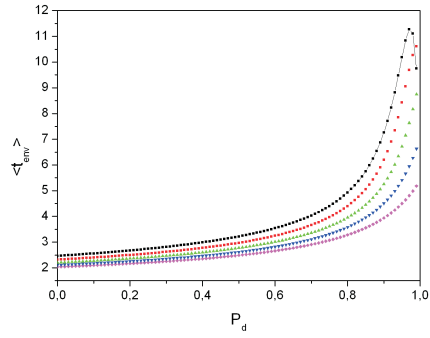


Figura 1.11: Tiempo de envenenamiento en función de P_d , para los valores de $S = 0,5$ (fucsia), $S = 0,6$ (azul), $S = 0,8$ (verde), $S = 0,9$ (rojo) y $S = 1$ (negro).

Las Fig. 1.12 y 1.13 muestran los resultados analíticos del tiempo de envenenamiento en función del parámetro S para cada P_d en una red de 2×2 .

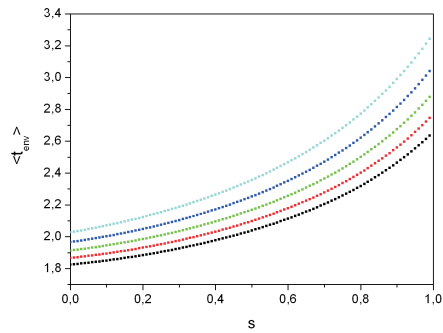


Figura 1.12: Tiempo de envenenamiento en función de S , para los valores de $P_d = 0$ (negro), 0.1 (rojo), 0.2 (verde), 0.3 (azul) y 0.4 (celeste).

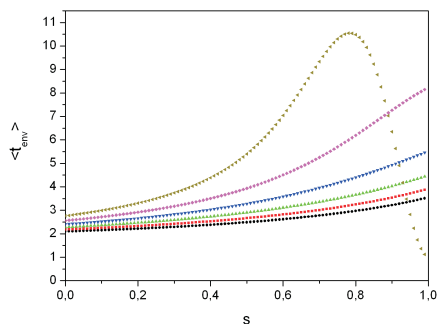


Figura 1.13: Tiempo de envenenamiento en función de S , para los valores de $P_d = 0,5$ (negro), $0,6$ (rojo), $0,7$ (verde), $0,8$ (azul), $0,9$ (celeste) y 1 (marrón).

1.2.2. Simulación Monte Carlo

Las simulaciones Monte Carlo constituyen una herramienta que permite corroborar los resultados analíticos y obtener conclusiones para redes más grandes. Muchas veces es poco práctico examinar todos los casos posibles, por medio de pruebas aleatorias el muestreo puede revelar un comportamiento típico. Este método es el más utilizado cuando se trata de reacciones químicas catalizadas.

La evolución del sistema, cuando se trata de simulaciones Monte Carlo, se mide en ciclos, pasos o etapas Monte Carlo y se considera que una etapa se cumplió cuando se han recorrido al azar tantos sitios como número de nodos tenga la red en estudio. Se calculó que para 200 pasos Monte Carlo, se alcanza la respuesta asintótica del sistema y se consideró que 20.000 pasos constituye una muestra estadísticamente significativa para calcular los valores medios y desvíos estándar de las magnitudes de interés para la red 2×2 . Ambos programas, tanto el que calcula las soluciones analíticas para la red de 2×2 como las simulaciones Monte Carlo, han sido programados en lenguaje **C**. El primero, teniendo en cuenta las probabilidades explicadas en la sección anterior. En el otro caso, la simulación se detiene cuando se cumplieron el número de etapas prefijadas o cuando, en el caso del envenenamiento, se ha llegado a un microestado no reactivo.

Las características que se tuvieron en cuenta para la superficie, son: que es ho-

mogénea (es decir, cada nodo sólo puede ser ocupado por un solo reactivo), y con condiciones de contorno periódicas. Los parámetros que se tuvieron en cuenta, como se ve en el diagrama 1.14, son la probabilidad relativa de desorción P_d y el coeficiente de adherencia S . También, para cada caso, indicamos primero, como variable universal, el número de sitios o nodos de la superficie (en nuestro caso, trabajamos con redes cuadradas $N \times N$, con $N = 2, 4, 8$ y en algunos casos 16). Para la elección del sitio y de la especie (sea un reactivo o un sitio libre) se calcularon las probabilidades, siguiendo una subrutina que genera números aleatorios y distribuimos equitativamente los valores, para cada caso. Como se puede observar, el diagrama de flujo 1.14 utilizado para realizar las simulaciones Monte Carlo, respeta el modelo planteado analíticamente y descrito por las ecuaciones (1.1) a (1.5):

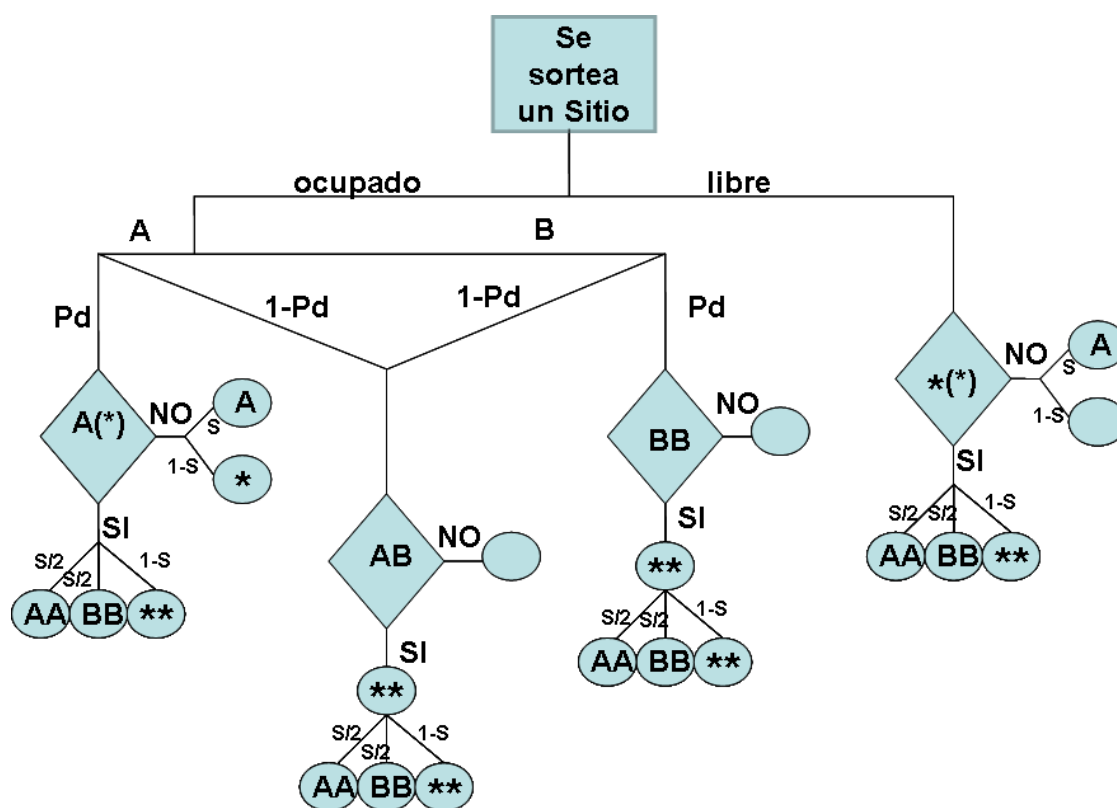


Figura 1.14: Diagrama de flujo que representa los distintos caminos posibles para cada sitio de red.

Los cálculos se realizaron en un cluster de computadoras Pentium Core Duo y

Quad de 32 ó 64 bits. En el apéndice A.1 se encuentra el programa realizado.

Cubrimiento de la Superficie

La figura 1.15 muestra la dependencia de los cubrimientos de las distintas especies en función de P_d obtenidos por simulación. En el caso de las redes de 2×2 , el tiempo computacional requerido, varía entre unos 3 ó 4 minutos reales.

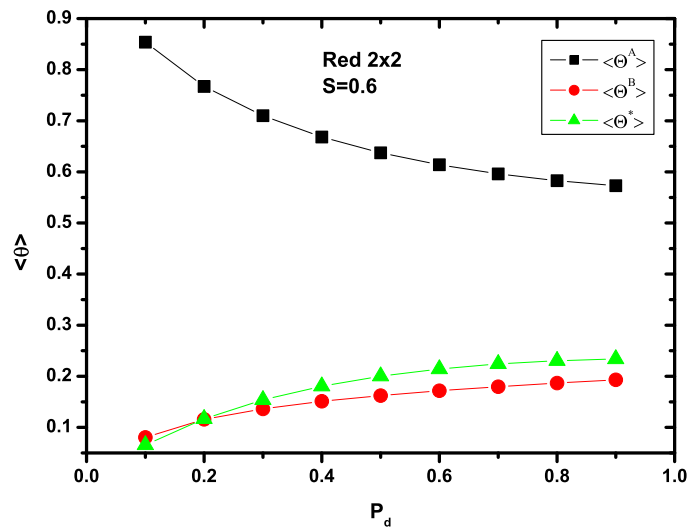


Figura 1.15: Cubrimientos de las moléculas A , B y cantidad de sitios libres ($\langle \Theta^* \rangle$) en función de P_d obtenidos por simulación para $S = 0,6$.

Sin embargo, este tiempo crece exponencialmente con el tamaño de la red, pasando a varios días para el caso de redes de 16×16 .

Velocidad de Reacción

Se estudió el comportamiento de la velocidad de reacción para ambos parámetros externos S y P_d . Para la red de 2×2 los resultados se compararon con la solución analítica.

Las siguientes figuras muestran la velocidad en función del parámetro P_d , para un S

fijo (figura 1.16) y análogamente, la velocidad en función de S , para P_d fijo (figura 1.17).

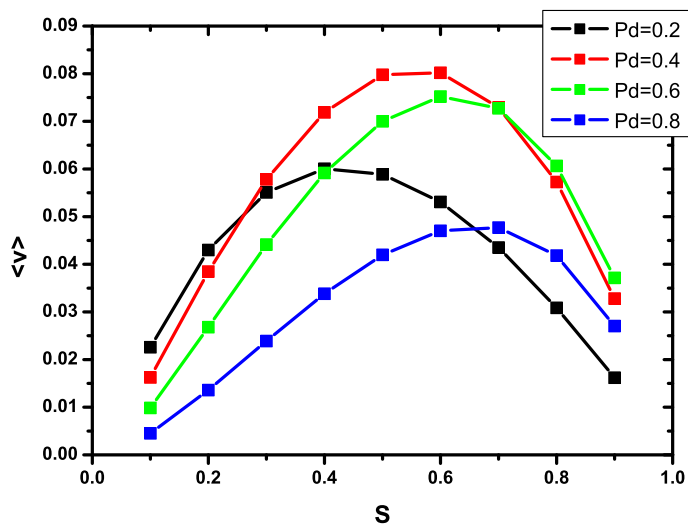


Figura 1.16: Velocidad en función de S , para un parámetro fijo de P_d en una red de 2×2 obtenidos por simulación Monte Carlo.

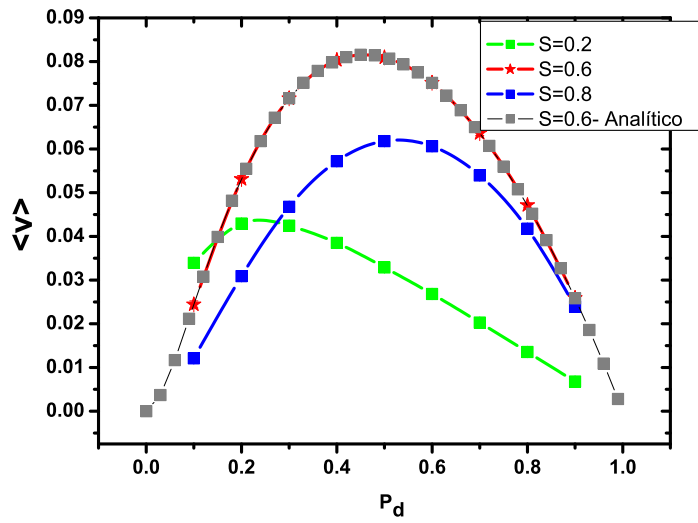


Figura 1.17: Velocidad en función de P_d , para un parámetro fijo de S en una red de 2×2 obtenidos por simulación Monte Carlo.

En concordancia con el resultado analítico, en ambas figuras, al igual que para el resto de los valores de los parámetros se observó un máximo de la velocidad de reacción, debido a la competencia entre los procesos de desorción y reacción. En la Fig. 1.18 se muestra la dependencia de la velocidad máxima con S y P_d . Se puede observar un máximo absoluto que se alcanza en $\langle v_{max} \rangle = 0,08$ para $S = 0,6$ y $P_d = 0,46$, para la red 2×2 .

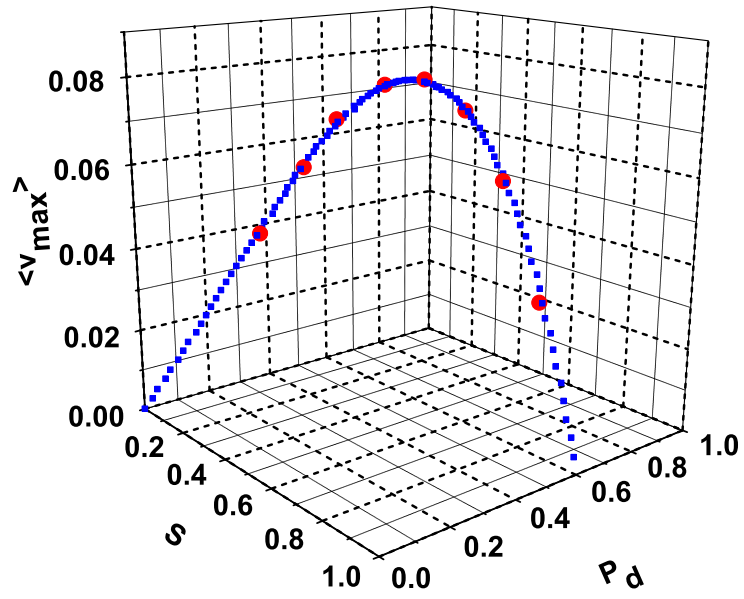


Figura 1.18: Velocidad máxima en función de S y P_d , para una red de 2×2 . Comparación simulación Monte Carlo (rojo) y analítico (azul).

Para redes más grandes, la velocidad de reacción de la solución muestra características generales similares a las que se observan para una red 2×2 (ver Fig. 1.19).

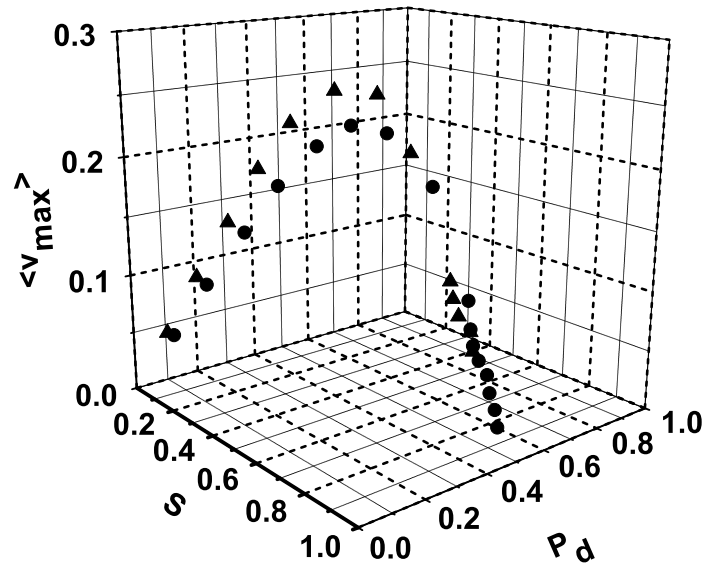


Figura 1.19: Velocidad máxima en función de los parámetros S y P_d , para redes 4×4 (círculos) y 8×8 (triángulos).

Tiempo de Envenenamiento

También en este caso, se analizó la dependencia del tiempo de envenenamiento con los parámetros S y P_d , y se obtuvo un buen acuerdo entre los valores analíticos y los que provienen de la simulación, para una red de 2×2 . Este hecho se puede observar en la figura 1.20, en la cuál se graficó el tiempo de envenenamiento en función de P_d , para un valor fijo de $S = 0,5$.

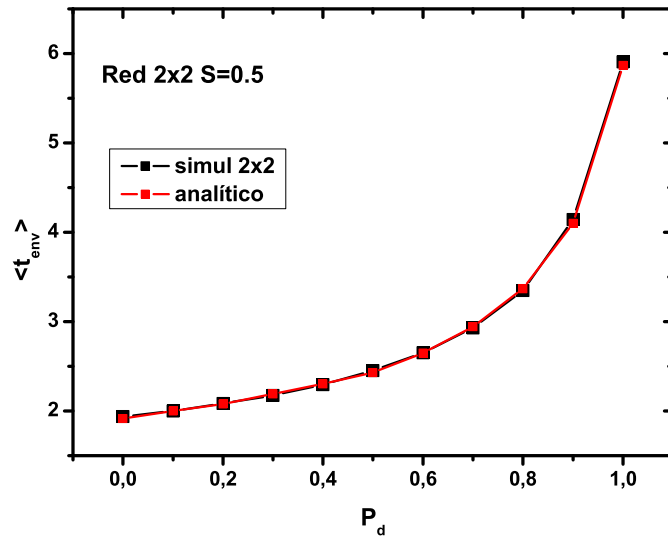


Figura 1.20: Tiempo de envenenamiento en función de P_d , para una red de 2×2 con el parámetro S fijo.

Estos resultados nos aseguran que la simulación Monte Carlo, permite generalizar los resultados para redes más grandes. En las figuras 1.21 y 1.22, se observa el tiempo de envenenamiento en función del parámetro P_d con S fijo y viceversa para una red de 2×2 . Se observa que, en el caso de la red de 2×2 , el tiempo de envenenamiento es una función creciente con ambos parámetros; excepto para $P_d = 1$ y $S = 1$ donde el comportamiento no es monótono (como vimos en las Fig. 1.11 y 1.13).

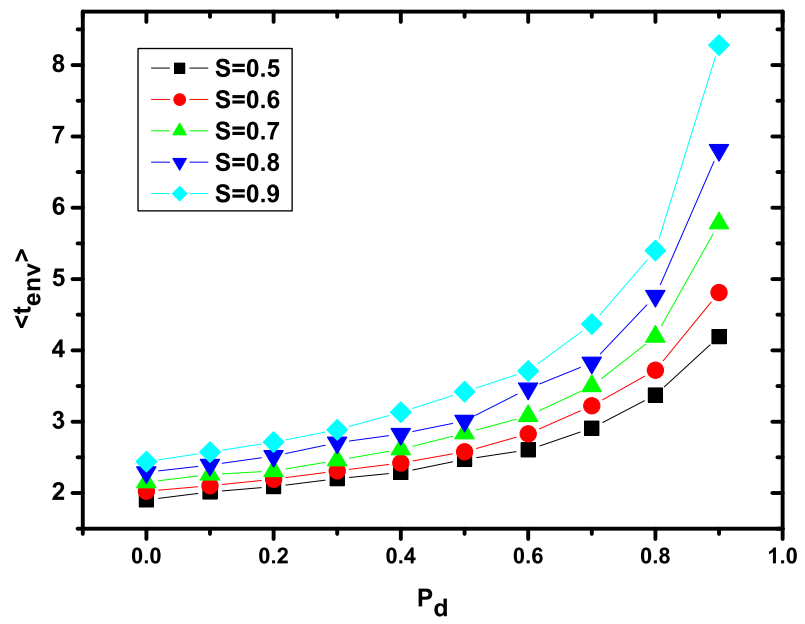
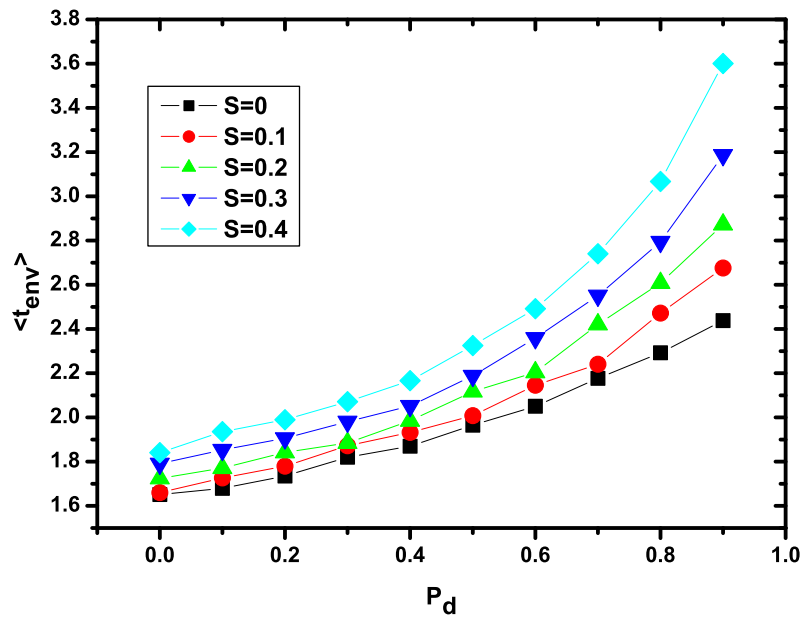


Figura 1.21: Simulación Monte Carlo del tiempo de envenenamiento $\langle t_{env} \rangle$ en función del parámetro P_d , para los distintos valores de S fijos, en una red de 2×2 .

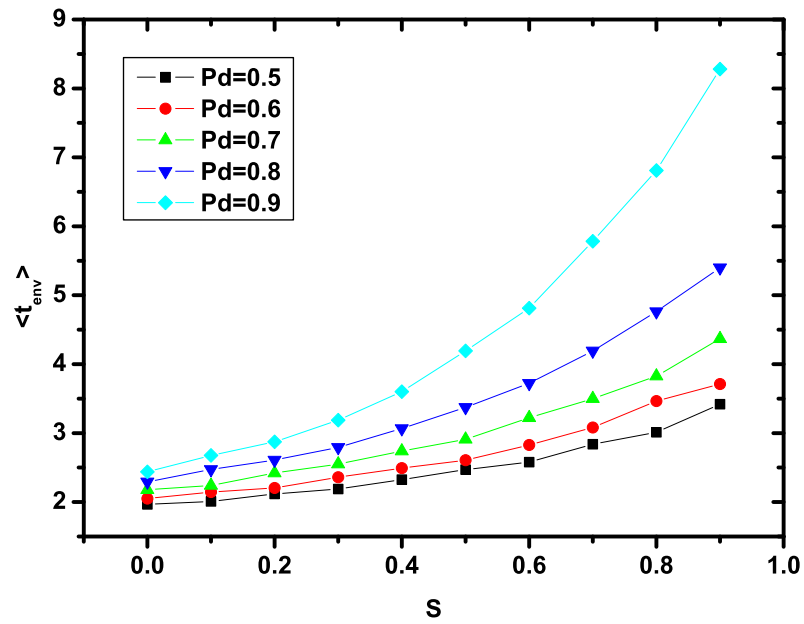
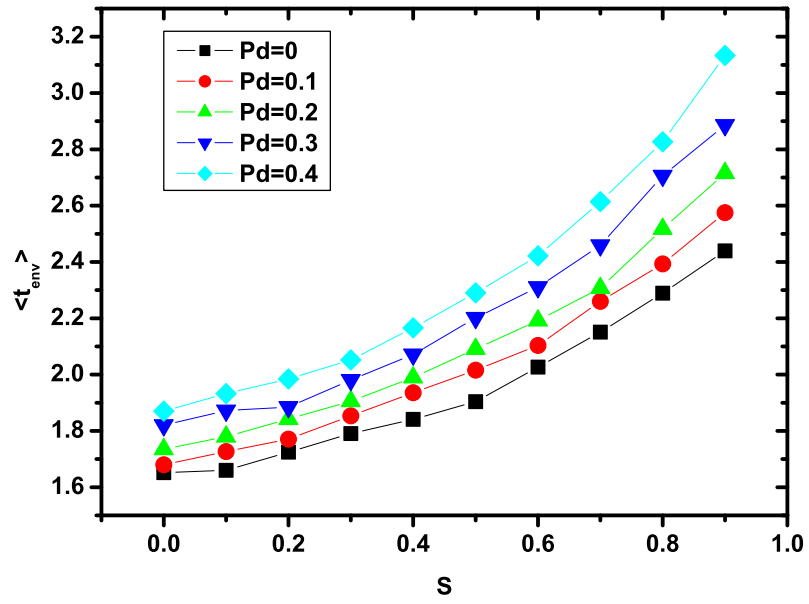


Figura 1.22: Simulación Monte Carlo del tiempo de envenenamiento en función del parámetro S , para los distintos valores de P_d fijos, en una red de 2×2 .

En las figuras 1.23 y 1.24 se muestran los resultados para redes más grandes. El máximo observado en redes pequeñas para $S = 1$ y $P_d = 1$, se evidencia ahora a valores menores.

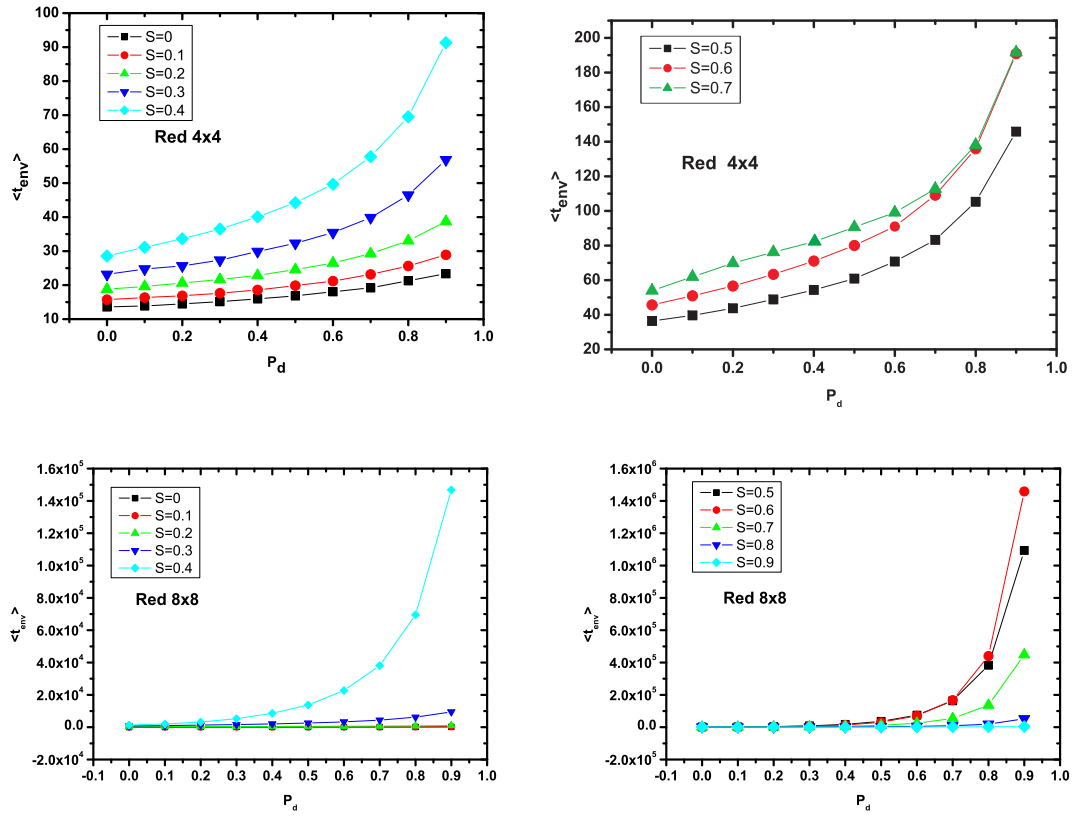


Figura 1.23: Tiempo de envenenamiento en función de P_d para los distintos valores de S fijos. Redes: 4×4 y 8×8 .

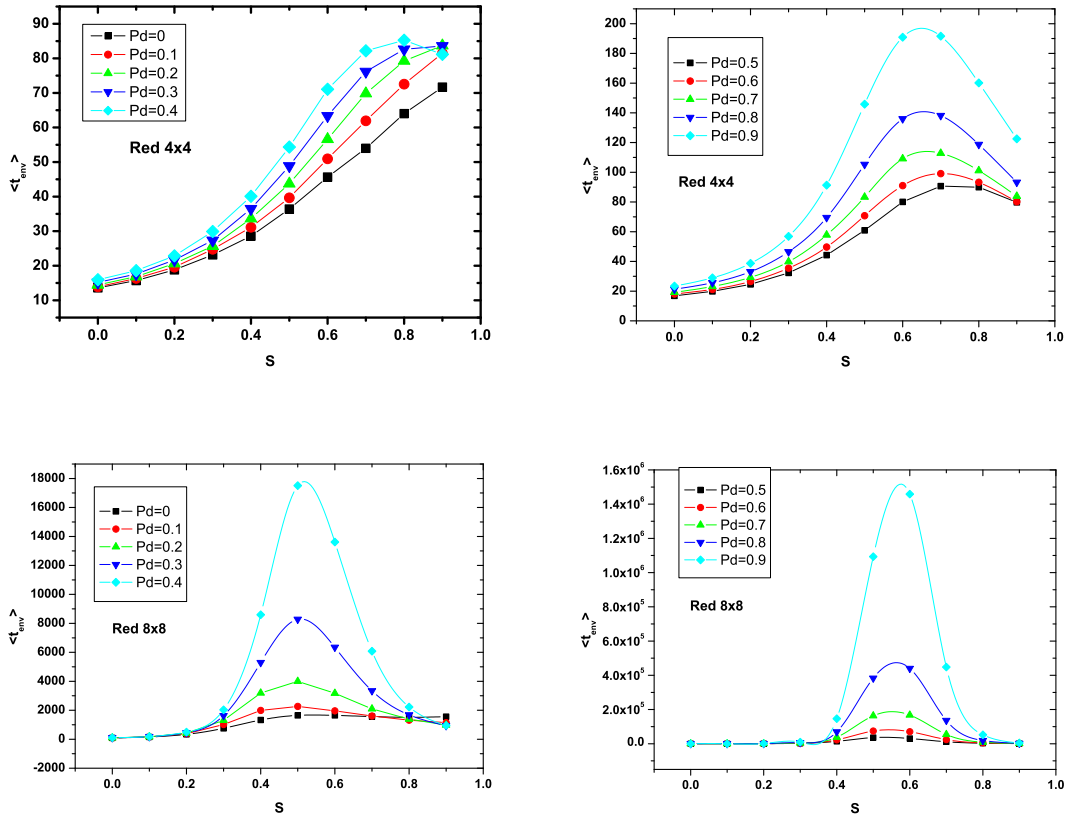


Figura 1.24: Tiempo de envenenamiento en función de S para los distintos valores de P_d fijos. Redes: 4×4 y 8×8 .

Dimensión Fraccionaria

Se analizó la dependencia de $\langle t_{env} \rangle$ con el tamaño de red (N) encontrándose un comportamiento de escala como se muestra en la figura 1.25.

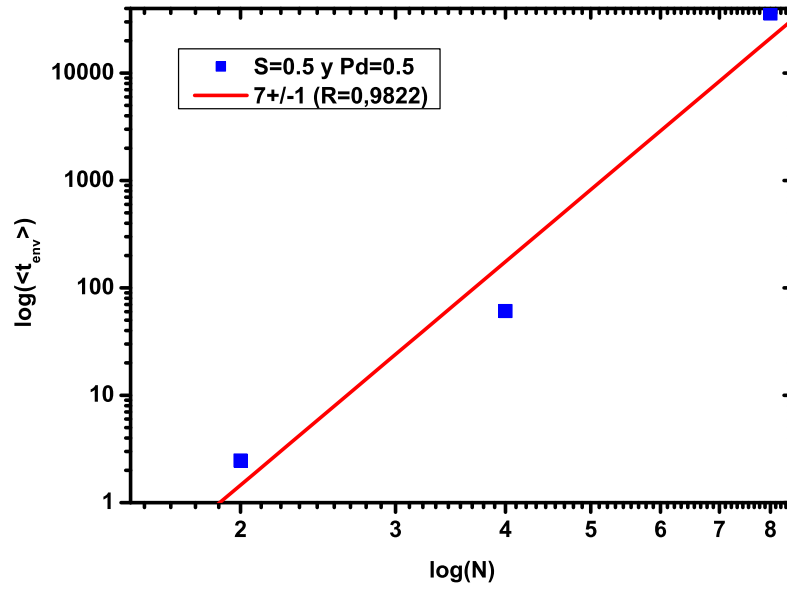


Figura 1.25: Invarianza bajo escala para el tiempo de envenenamiento en función del tamaño de red.

Para ciertos valores de P_d pequeños (menores a 0.1), se pudieron calcular estos valores para redes más grandes de 16×16 (ver Fig. 1.26). Para valores mayores de P_d , el tiempo de cálculo requerido era muy grande (varios meses) por lo que el estudio fué restringido a valores de $N = 8$.

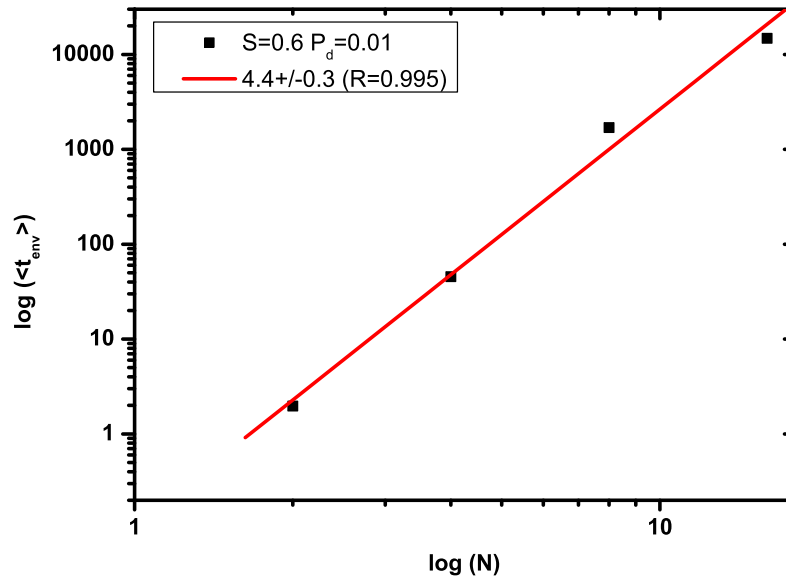


Figura 1.26: Invarianza bajo escala para el tiempo de envenenamiento en función del tamaño de red, con redes de hasta 16×16 .

En la tabla 1.1 de doble entrada se observa que los valores de los exponentes de invarianza crecen para un valor fijo de S en función de P_d ; pero no es monótono el comportamiento si observamos los valores de los exponentes en función de S para cada P_d . La Fig. 1.27 ilustra los resultados de esta tabla y evidencia como los exponentes de invarianza dependen de la probabilidad de desorción y no del coeficiente de adherencia de la superficie.

$P_d - S$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	2.88+/-0.09	3.3+/-0.02	3.8+/-0.2	4.4+/-0.4	4.7+/-0.5	4.9+/-0.4	4.8+/-0.2	4.75+/-0.06	4.68+/-0.07	4.7+/-0.1
0.1	2.89+/-0.09	3.27+/-0.02	3.9+/-0.2	4.5+/-0.5	5+/-0.6	5.1+/-0.4	4.9+/-0.1	4.73+/-0.02	4.5+/-0.2	4.4+/-0.3
0.2	2.9+/-0.09	3.27+/-0.02	3.9+/-0.2	4.7+/-0.5	5.3+/-0.7	5.4+/-0.6	5.2+/-0.3	4.912+/-0.004	4.5+/-0.2	4.2+/-0.4
0.3	2.9+/-0.09	3.27+/-0.02	3.9+/-0.2	4.8+/-0.6	5.7+/-0.9	5.9+/-0.8	5.7+/-0.5	5.2+/-0.1	4.6+/-0.2	4.2+/-0.4
0.4	2.9+/-0.1	3.281+/-0.009	4+/-0.3	5+/-0.6	6+/-1	6+/-1	6.2+/-0.8	5.6+/-0.4	4.81+/-0.06	4.1+/-0.3
0.5	2.9+/-0.1	3.295+/-0.005	4+/-0.3	5.1+/-0.7	6+/-1	7+/-1	7+/-1	6+/-0.6	5.04+/-0.08	4.1+/-0.2
0.6	2.9+/-0.1	3.3021+/-0.0006	4+/-0.2	5.2+/-0.7	6+/-1	7+/-1	7+/-1	6.5+/-0.8	5.3+/-0.3	4.2+/-0.1
0.7	3+/-0.1	3.34+/-0.02	4+/-0.3	5.4+/-0.8	7+/-1	8+/-2	8+/-2	7+/-1	5.6+/-0.5	4.2+/-0.03
0.8	3+/-0.1	3.366+/-0.004	4.1+/-0.3	5.5+/-0.9	7+/-1	8+/-2	8+/-2	7+/-1	6+/-0.8	4.3+/-0.1
0.9	3+/-0.1	3.439+/-0.003	4.2+/-0.3	5.8+/-0.9	8+/-2	9+/-2	9+/-2	8+/-2	6.4+/-0.5	4.5+/-0.3

Cuadro 1.1: Tabla de doble entrada: (S fila y P_d columna). Dimensión fractal calculado a partir de redes 2×2 , 4×4 y 8×8 .

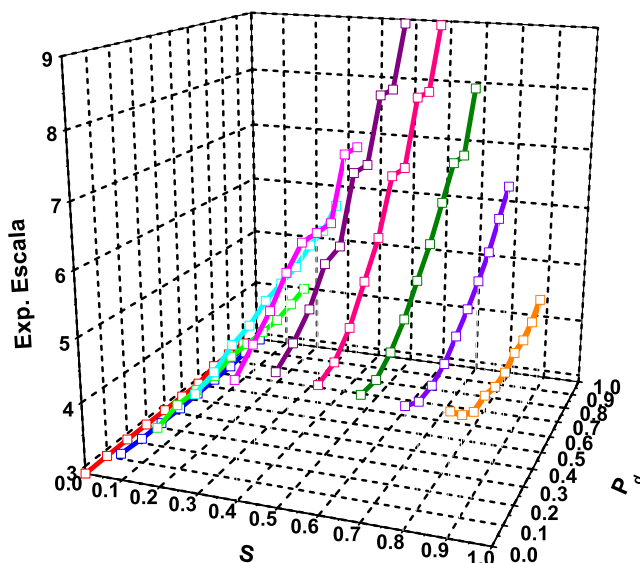


Figura 1.27: Valores del exponente que indica la invarianza de escala en función de los parámetros externos S y P_d .

1.2.3. Resultados

En esta sección estudiamos la reacción química heterogénea, cuya ecuación estequiométrica es $2A + B_2 \rightarrow 2AB$, siguiendo el mecanismo de reacción del tipo de Langmuir-Hinshelwood, incluye etapas de adsorción, desorción y reacción. En el mecanismo propuesto, cabe destacar que se consideró un coeficiente de adherencia ($0 < S < 1$), independiente del cubrimiento, y que por simplicidad se consideró igual para ambos reactivos (A y B). Además de S , el otro parámetro que se tuvo en cuenta en el estudio de la reacción fue P_d , que es la probabilidad relativa de desorción, también igual para ambos reactivos. Tanto para la velocidad de reacción, como para los cubrimientos de las distintas especies (ya sean los reactivos A ó B , como los sitios libres), así como para el tiempo de envenenamiento se hizo un desarrollo analítico para la red de 2×2 . Estos resultados se compararon con las simulaciones Monte Car-

lo, las que permitieron calcular estos valores para redes cuadradas más grandes. En el caso de la velocidad de reacción se observó una forma polinomial de la $\langle v_{max} \rangle$ en función de los distintos tamaños de red. Para el caso del tiempo de envenenamiento se observó que es dependiente del tamaño de red, pero esa dependencia no es trivial; encontrándose un comportamiento de escala con el tamaño de red.

1.3. Conjunto de dipolos en un sistema cuasi-2dimensional

Como se describiera en la Introducción de este capítulo, si las partículas son dipolos donde los extremos se pueden distinguir, no hay una reciprocidad entre partículas y sitios vacantes, como en el caso de partículas simples, donde la probabilidad de que un sitio dado esté ocupado o libre se reduce a una cuestión meramente estadística. Como en la sección anterior se hiciera un análisis de todas las probabilidades sobre las 81 posibles configuraciones para una red de 2×2 en esta sección se pretende proveer una evaluación exacta de configuraciones degeneradas para un número arbitrario, k , de dipolos ubicados en un espacio cuasi-bidimensional. Para ello vamos a considerar este espacio como un teselado que posee 3 diagonales contiguas de $3 \times N$, como se aprecia en la figura (1.28-I). Esta disposición permite que los sitios centrales posean primeros vecinos. Los resultados incluidos en esta sección se encuentran publicados en el artículo [34].

1.3.1. Metodología

Deseamos determinar $W(k, N)$, que representa el número de configuraciones degeneradas en un arreglo de $3 \times N$ diagonales, teniendo en total 116 posibilidades en un arreglo de 2 dipolos en un espacio de 3×3 cuasi-bidimensional, como vemos en (II), (III) y (IV) de la figura 1.28, siendo (II) y (III) uno el degenerado del otro considerando condiciones periódicas de contorno.

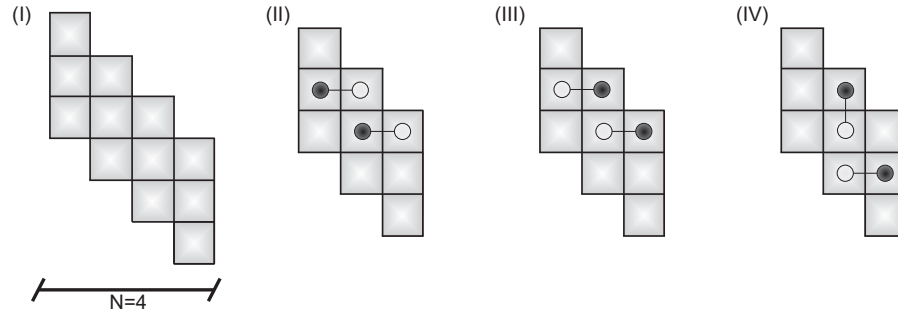


Figura 1.28: (I)Ejemplo de arreglo 3×4 diagonal. (II)-(IV)Tres posibles arreglos de 2 dipolos en un 3×3 espacio cuasi-2dimensional.

Comenzamos nombrando los distintos arreglos que podemos encontrar, de acuerdo al número de sitios en las 3 diagonales principales, ver ejemplos gráficos en la Fig. 1.29:

- ✓ Sea $\omega(N)$ aquel arreglo que tiene en las tres diagonales de N sitios cada una.
- ✓ Sea $\lambda(N)$ el que posee una diagonal de $(N + 1)$ sitios y dos de N sitios.
- ✓ Sea $\gamma(N)$ las diagonales adyacentes son de longitud $(N + 2)$, $(N + 1)$ y N comenzando por la diagonal superior.
- ✓ Sea $\delta(N)$ el que tiene dos diagonales superiores de longitud $(N + 1)$ y la inferior de N sitios.

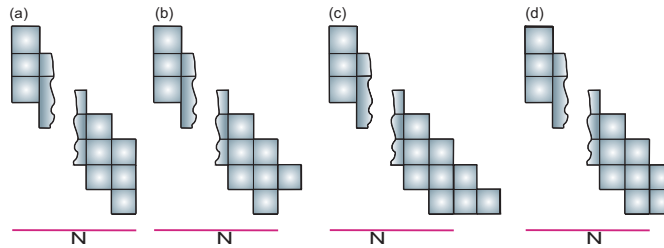


Figura 1.29: (a)Arreglo $\omega(N)$, (b)Arreglo $\lambda(N)$, (c)Arreglo $\gamma(N)$ y (d)Arreglo $\delta(N)$.

Finalmente y como anticipamos, definimos $W(k, N)$ como el número de maneras de acomodar k dipolos indistinguibles en el arreglo $\omega(N)$. $L(k, N)$, $G(k, N)$ y $D(k, N)$ son el número de posibilidades en las cuales k dipolos indistinguibles pueden acomodarse en un arreglo $\lambda(N)$, $\gamma(N)$ y $\delta(N)$, respectivamente.

Pues bien, con los objetos definidos y recurriendo a la combinatoria, pueden demostrarse los teoremas enunciados a continuación. Estos se encuentran demostrados en el trabajo ya citado [34], de modo que aquí sólo bosquejamos la demostración del último corolario.

Teorema 1 $G(k, N) = D(k, N) + 2L(k - 1, N)$

Teorema 2 $W(k, N) = D(k, N - 1) + 2L(k - 1, N - 1)$

Corolario 1 $G(k, N - 1) = W(k, N)$

Teorema 3 $L(k, N) = W(k, N) + 2L(k - 1, N - 1)$

Corolario 2 $L(k, N) = \sum_{i=0}^k 2^i W(k - i, N - i)$

Teorema 4 $W(k, N) = L(k, N - 1) + 2L(k - 1, N - 1) + 2W(k - 1, N - 1) + 2G(k - 1, N - 2)$

Corolario 3 $W(k, N) = 8W(k - 1, N - 1) - 8W(k - 2, N - 2) + W(k, N - 1)$

Demostración: Si evaluamos el resultado del Corolario 1 en $G(k - 1, N - 2)$, tenemos el factor del primer término del lado derecho de la ecuación. Podemos, entonces reescribir el Teorema 4 como:

$W(k, N) = 4W(k - 1, N - 1) + L(k, N - 1) + 2L(k - 1, N - 1)$, y claro, podemos saber por recursión el precedente $W(k - 1, N - 1)$, restando ambas expresiones, obtenemos la siguiente relación:

$$W(k, N) - 2W(k - 1, N - 1) = 4W(k - 1, N - 1) - 8W(k - 2, N - 2) + L(k, N - 1) - 2L(k - 1, N - 2) + 2L(k - 1, N - 1) - 4L(k - 2, N - 2).$$

Pero, aplicando el Corolario 2, encontramos relaciones entre los valores sucesivos de L en función de W , hasta obtener la ecuación:

$$L(k, N - 1) - 2L(k - 1, N - 2) = W(k, N - 1)$$

o equivalentemente,

$$2L(k - 1, N - 1) - 4L(k - 2, N - 2) = 2W(k - 1, N - 1).$$

Sustituyendo estas dos expresiones en la que les precede, encontramos:

$$W(k, N) - 2W(k - 1, N - 1) = 4W(k - 1, N - 1) - 8W(k - 2, N - 2) + W(k, N - 1) + 2W(k - 1, N - 1).$$

Finalmente, encontramos la recursión enunciada en el Corolario 3, que tiene por condiciones iniciales $W(0, 1) = 1$, $W(1, 1) = 4$, $W(0, 2) = 1$, $W(1, 2) = 12$ y $W(2, 2) = 28$; de donde podemos inferir que $W(0, 0) = 1/2$.

1.3.2. Resultados

A partir de la expresión del Corolario 3 y las condiciones iniciales, evaluamos un rango de posibles valores de k , estos resultados que se encuentran en el cuadro 1.2, nos muestran que hay un valor máximo cuando $N > 5$. Como próximo trabajo se plantea la posibilidad de determinar la función característica de $W(k, N)$, cuando $N \gg 1$.

N/k	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0.5	1	1	1	1	1	1	1	1
1		4	12	20	28	36	44	52	60
2			28	116	268	484	764	1108	1516
3				192	1024	3008	6656	12480	20992
4					1312	8576	30496	79872	173600
5						8960	69376	289280	875008
6							61184	547584	2617856
7								417792	4243456
8									2852864

Cuadro 1.2: Degeneración ocupacional $W(k, N)$ cuando los dipolo indistinguibles son ubicados en un espacio $3 \times N$ cuasi 2-dimensional para N y k en el rango 0-8.

Capítulo 2

Modelado dinámico del Tejido Cardíaco

2.1. Introducción

La conducción eléctrica a través del músculo cardíaco puede interpretarse como un fenómeno dinámico no-lineal en un medio extendido de características excitables. Se han desarrollado diversos modelos matemáticos, basados en el modelo celular de circuito equivalente para describir la generación del potencial transmembrana. Estos modelos extendidos espacialmente a través del modelo del Cable, permiten describir la propagación del potencial transmembrana a través del músculo cardíaco [16]. En este capítulo, describiremos someramente la fisiología cardíaca que involucra las variables a tener en cuenta en los modelos. Modificamos el modelo del Cable para modelar la corriente entre células de acuerdo con evidencia experimental reciente, obteniendo así nuevos comportamientos espacio-temporales.

Las células tienen una diferencia de potencial eléctrico a través de su membrana plasmática, denominada potencial de membrana en reposo. El mismo es necesario para la excitabilidad eléctrica de las neuronas, del músculo esquelético, el músculo liso y lo que nos compete en esta tesis: el músculo cardíaco. El potencial de membrana se origina en las diferencias de potencial químico de determinados iones (principalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} en células cardíacas) a ambos lados de la membrana celular. La magnitud que nos permite comparar las contribuciones relativas de las concentraciones iónicas y los potenciales eléctricos de cada ión a la energía libre

del sistema se llama potencial electroquímico μ de un ión. La diferencia de potencial electroquímico de X^+ a través de la membrana se define como:

$$\Delta\mu(X) = \mu_A(x) - \mu_B(x) = RT \ln \frac{X_A}{X_B} + z.F(E_A - E_B), \quad (2.1)$$

donde:

- $\Delta\mu$ = diferencia de potencial electroquímico del ión entre los lados A y B de la membrana.
- R = constante de los gases ideales.
- T = temperatura absoluta.
- $\frac{X_A}{X_B}$ = relación de actividad de X^+ a ambos lados de la membrana.
- z = número de la carga del ión (+2 para el Ca^{++} , -1 para el Cl^- , +1 para el K^+ , etc.).
- F = constante de Faraday (la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones).
- $E_A - E_B$ = diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana.

El primer término del lado derecho de la ec.(2.1) representa la tendencia de los iones de moverse de A a B por la diferencia de concentración, es decir representa la diferencia de energía libre entre un mol de iones X^+ en el lado A y un mol de iones X^+ en el lado B . El siguiente término es la tendencia de los iones a moverse de A a B por la diferencia de *potencial eléctrico*. Por lo tanto, $\Delta\mu(X)$ describe la diferencia que existe en la energía libre entre un mol de iones X^+ en el lado A y el lado B y que resulta tanto de la diferencia de concentración como de potencial eléctrico. Cuando $\Delta\mu = 0$ se dice que el ión X^+ está en equilibrio electroquímico. En estas condiciones, despejando de la ecuación (2.1) la diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana, obtenemos la denominada ecuación de Nernst [11]:

$$E_A - E_B = \frac{RT}{zF} \ln \frac{X_B}{X_A}, \quad (2.2)$$

Un potencial de acción es un cambio rápido en el potencial de membrana. En las células del músculo cardíaco se transmiten de una célula a otra por medio de uniones comunicantes (uniones gap), haciendo que las contracciones ventriculares se produzcan de un modo coordinado que dé lugar al bombeo eficaz de la sangre. Este

cambio rápido es seguido de un retorno al potencial de reposo. La amplitud y la forma de los potenciales de acción difieren considerablemente de un tejido excitable a otro, dependiendo de su función o de su localización (ver Fig. 2.1).

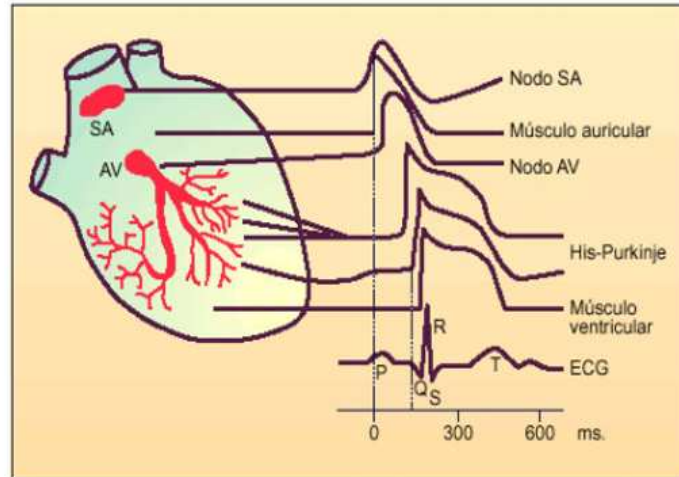


Figura 2.1: Representación esquemática de los potenciales de acción registrados en diversas regiones del tejido cardíaco, según la secuencia de activación y su correlación con el electrocardiograma de superficie (SA: nodo senoauricular; AV: nodo aurículo ventricular). Imagen extraída de: [32]

Hodgkin y Huxley propusieron que las corrientes iónicas atraviesan la membrana plasmática a través de canales diferentes para el Na^+ y el K^+ , cada uno con características propias. Las investigaciones posteriores han confirmado esta interpretación y se han precisado algunas de las propiedades de las proteínas que forman estos canales. Actualmente se acepta que las proteínas que conforman los canales iónicos adoptan conformaciones dependientes de la diferencia de potencial transmembrana y por lo tanto la probabilidad de que un canal específico se encuentre en un estado abierto es también voltaje dependiente.

Si la célula es estimulada, se despolariza rápidamente, es decir, la diferencia de potencial tiende a su valor de reposo. En la mayoría de las células cardíacas, el valor de reposo llega a unos $20mV$. El ascenso rápido del potencial de acción se denomi-

na fase 0. Después de este ascenso, se produce un breve período de repolarización parcial, denominada fase 1, y seguida por una meseta (fase 2) que persiste durante unos 0.2 segundos aproximadamente. Seguidamente, el potencial interno se vuelve cada vez más negativo (fase 3) hasta alcanzar de nuevo el potencial de reposo. La repolarización (fase 3) es más lenta que la despolarización (fase 0). El intervalo desde que se completa la repolarización hasta el comienzo del siguiente potencial de acción es la fase 4, y este período se llama período refractario. (Fig. 2.2).

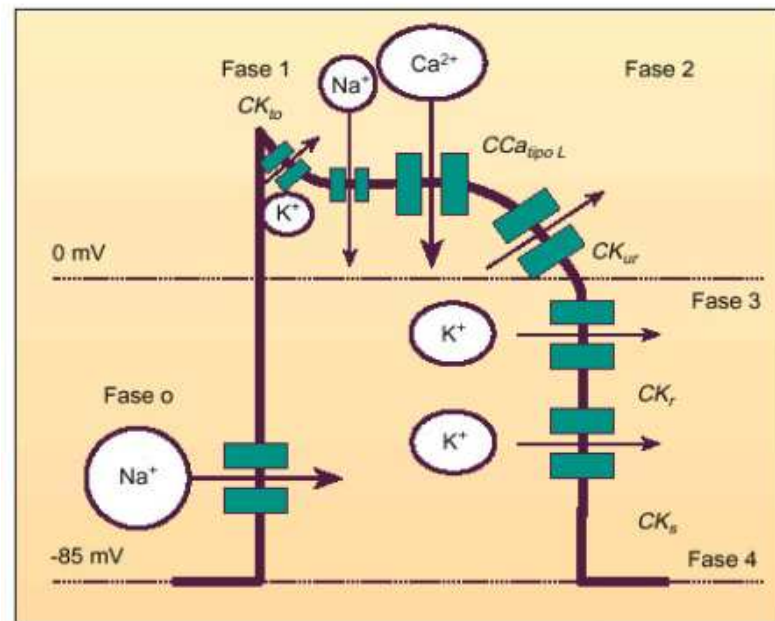


Figura 2.2: Esquema de un potencial de acción cardíaco y sus distintas fases (CK_{to} : canales de K^+ transitorios; CCa_{tipoL} : canales de calcio tipo L ; CK_{ur} , CK_r , y CK_s : canales de potasio de activación ultrarrápida, rápida y lenta, respectivamente). Imagen extraída de: [32]

En el corazón un grupo de células especializadas en el nódulo senoauricular (SA) se encargan de originar el impulso cardíaco. La entrada brusca de Na^+ en el interior de la célula miocárdica cesa a medida que el potencial de reposo se hace menos negativo y se aproxima al potencial de equilibrio de Nernst para el Na^+ , la fuerza electrostática que tiende a arrastrar Na^+ hacia el interior de la célula disminuye progresivamente. La muesca que indica el inicio de la fase 1, es debida no sólo al

rápido cierre de los canales de Na^+ sino también a una corriente específica de K^+ . La meseta permanece casi constante durante unos 100 a 300ms., en función del tipo de fibra. Los principales cationes que atraviesan la membrana durante esta fase son un flujo neto de salida de K^+ y un flujo neto de entrada de Ca^+ . La repolarización final se consigue con una salida masiva de los cationes pertinentes a través de la membrana.

La excitabilidad de una célula cardíaca es la facilidad con la que puede ser activada. Un modo de medirla consiste en calcular la corriente eléctrica que es necesaria para producir un potencial de acción. Los cambios en la excitabilidad cardíaca son importantes porque pueden generar ciertas alteraciones del ritmo cardíaco, y porque deben tenerse en cuenta en el diseño de los marcapasos artificiales y de otros dispositivos eléctricos para corregir anomalías del ritmo potencialmente mortales. Las propiedades de automatismo (capacidad de iniciar un latido cardíaco) y de ritmicidad (su frecuencia y regularidad, como marcapasos) son intrínsecas al tejido cardíaco.

El flujo de iones a través de la membrana de una célula se convierte en una fuente de perturbación para las células vecinas, que a su vez reaccionan disparando potenciales de acción en un proceso que avanza a través del músculo cardíaco generando un frente de onda. (Fig. 2.3).

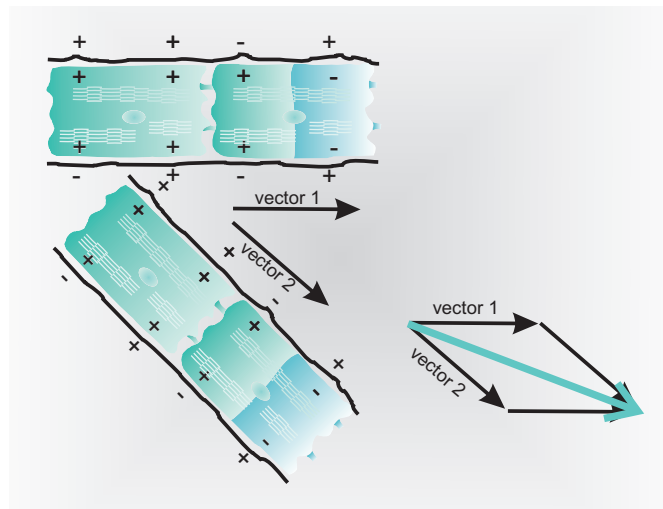


Figura 2.3: El frente de onda da origen a un dipolo eléctrico.

La existencia de este frente de onda puede interpretarse como un dipolo eléctrico (o sea, un vector que representa un sistema de dos cargas de signo opuesto e igual magnitud, cercanas entre sí), cuyo desplazamiento puede ser detectado como un cambio de potencial entre dos puntos dados del músculo cardíaco (Fig. 2.4).

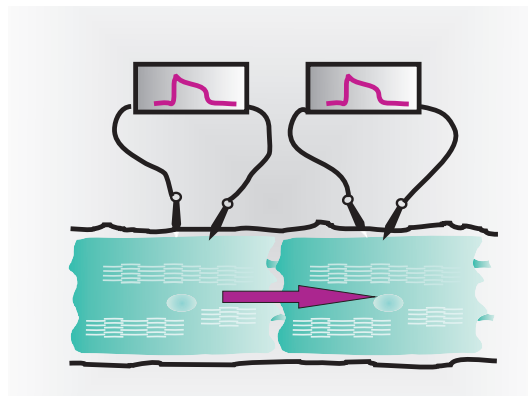


Figura 2.4: Representación del potencial de acción en cada célula cardíaca. La flecha indica la dirección del dipolo, a través de uno de los frentes de onda.

Para mantener la propagación del potencial de acción en el corazón, es importante la comunicación directa entre las células cardíacas. Esta conexión directa se establece a través de canales intercelulares contenidos en estructuras especializadas de la

membrana plasmática conocidas como uniones gap (ver Fig. 2.5). La propagación de los frentes de onda es posible por la existencia de las uniones gap.

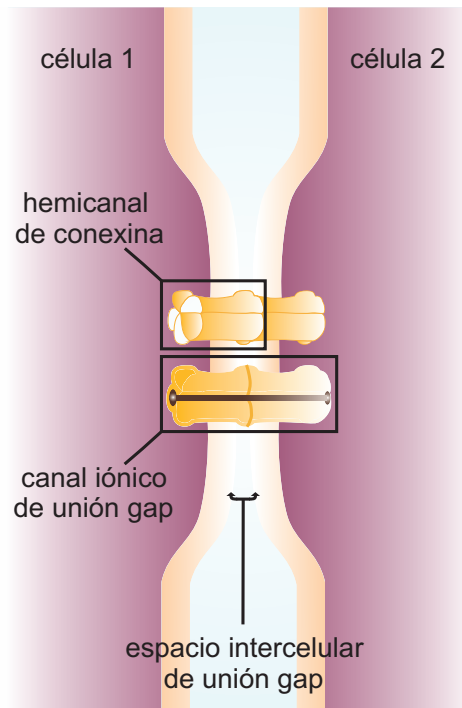


Figura 2.5: Esquema de una unión gap.

Las uniones gap son agregados de canales intercelulares, localizados principalmente en los extremos celulares, que ponen en contacto el citoplasma de dos células adyacentes, permitiendo, de esta manera, la existencia de acoplamiento eléctrico y metabólico. Cada canal intercelular está formado por dos hemicanales (o conexones) aportados por cada una de las células en contacto. Los hemicanales están, a su vez, formados por la polimerización de 6 moléculas de conexina. Las conexinas constituyen una amplia familia, siendo la conexina 43 ($C \times 43$) la proteína mayoritaria en el miocardio ventricular del humano.

2.2. Fisiología Cardíaca y Fisicomatemática

Para estudiar la excitabilidad celular, la membrana celular puede representarse por un circuito eléctrico conteniendo tres elementos conectados en paralelo: un capacitor representando la membrana celular, una resistencia representando el medio intracelular y una resistencia variable que representa los canales iónicos voltaje dependientes.

La membrana celular es una bicapa lipídica, formada esencialmente por partículas con alto coeficiente dieléctrico que se encuentra ubicada entre el medio acuoso intra y extracelular. Dado que ofrece alta independencia a la corriente directa, este sistema se puede interpretar como un capacitor (etiquetado con una letra **C** en el esquema 2.6). Para las membranas biológicas cuyo espesor es de alrededor de 75\AA , la capacidad es del orden de $1\mu F.cm^{-2}$. Los canales iónicos se representan como resistencias variables y se relacionan con la permeabilidad de la membrana para el pasaje de cada uno de los iones. Las resistencias deben presentar la dependencia con el voltaje propia de los canales iónicos permitiendo el modelado de los potenciales de acción (en el esquema de la Fig.2.6 están etiquetadas con una **R**). El potencial de acción puede interpretarse como un fenómeno excitatorio, que se caracteriza por el movimiento sucesivo de diferentes especies iónicas a través de la membrana celular. Este movimiento modifica el potencial de membrana (V_m) y este proceso es descrito por la ecuación:

$$\frac{\partial V_m}{\partial t} = - \left(\frac{1}{C_m} \right) \cdot I_{ion} \quad (2.3)$$

donde I_{ion} es la corriente iónica total producida por el transporte de los diferentes iones desde y hacia el medio exterior.

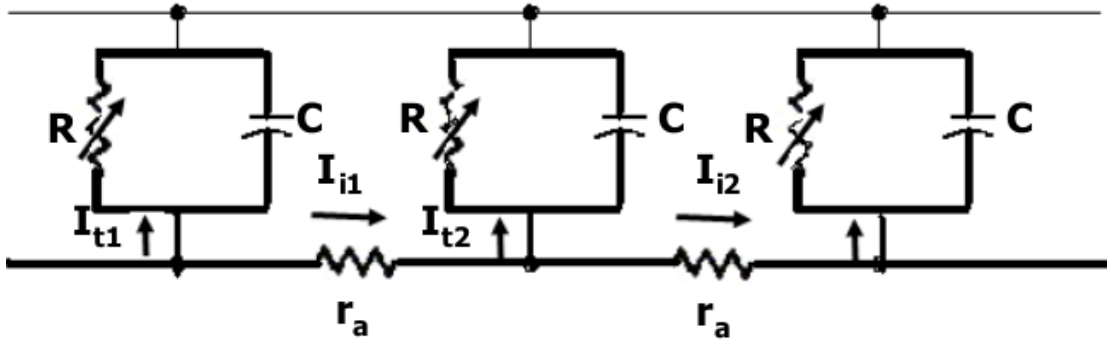


Figura 2.6: Esquema del modelo del Cable. (Explicado en el texto)

En el esquema 2.6 se representa con un subíndice t a aquellas corrientes que provienen del intercambio de iones entre cada célula y el medio exterior (que se considera isopotencial), mientras que las corrientes entre células adyacentes se representan con un subíndice i .

Un valor de $I_t < 0$ representa la entrada de iones positivos al interior de la célula y un incremento del potencial de acción, es decir, la despolarización de la célula. Una reducción de V_m (repolarización de la célula) es producida por un valor positivo de la corriente. En general, la corriente I_{ion} es la suma de las corrientes individuales que atraviesan la membrana:

$$I_{ion} = \sum_{x=1}^n I_x. \quad (2.4)$$

Generalmente, la corriente I_x es una función del voltaje transmembrana, es decir una función no lineal de algunas variables que representan los canales que gobiernan el flujo de corriente, expresadas en:

$$I_x = G_x \left(\prod_{p=1}^m Z_p^q \right) (V_m - E_x) \quad (2.5)$$

donde Z_p es el estado promedio de un determinado canal (cuando $Z = 0$, está cerrado, caso contrario, abierto), G_x es la conductancia máxima y E_x es el potencial

inverso de I_x (potencial de reposo). Mientras que el estado de los canales dependen del tiempo de la siguiente manera:

$$\frac{dZ}{dt} = \alpha_z(V_m)(1 - Z) + \beta_z(V_m)Z \quad (2.6)$$

donde α_z y β_z son constantes de velocidad dependientes de V_m .

Cada una de las células es capaz de generar un potencial de acción pero no son independientes, como dijimos, están unidas por canales intercelulares lo que hace que se comporten como un sincitio. Las propiedades de la membrana son usualmente estudiadas a partir del **Modelo del Cable**, donde las resistencias inferiores (ver esquema 2.6) r_a representan las uniones gap. En un tejido continuo, la distancia entre cada nodo de la cadena de resistores es ínfima. La corriente transmembra (I_t) se describe mediante la ecuación diferencial parcial:

$$C_m \frac{\partial V_m}{\partial t} + I_{ion} = -I_t \quad (2.7)$$

mientras que la corriente intercelular total $I_i = I_{ix} + I_{iy}$ está dada por:

$$g_{ix} \frac{\partial V_m}{\partial x} + g_{iy} \frac{\partial V_m}{\partial y} = I_i \quad (2.8)$$

donde g_{ix} y g_{iy} son las conductividades, x es la dirección paralela a las fibras miocárdica e y la perpendicular de las mismas. Además, la corriente total celular por unidad de longitud está dada por:

$$\frac{\partial I_{xi}}{\partial x} + \frac{\partial I_{yi}}{\partial y} \approx \frac{\Delta I_{xi}}{\Delta x} + \frac{\Delta I_{yi}}{\Delta y} = -\left(\frac{I_{t1}}{\Delta x} + \frac{I_{t2}}{\Delta y}\right) = -\frac{I_t}{\Delta} \quad (2.9)$$

donde $\Delta x = \Delta y = \Delta$ es la unidad de longitud. De estas ecuaciones, derivando y omitiendo Δ por simplicidad, tenemos:

$$g_{ix} \frac{\partial^2 V_m}{\partial x^2} + g_{iy} \frac{\partial^2 V_m}{\partial y^2} = C_m \frac{\partial V_m}{\partial t} + I_{ion}. \quad (2.10)$$

Si las coordenadas cambian de (x, y) a (X, Y) , siendo $x = X$ e $Y = \sqrt{\frac{g_{ix}}{g_{iy}}}y$, el tejido en el sistema de coordenadas X, Y se comporta como isotrópico. Uno puede

estirar o estrujar una dirección para pasar de un comportamiento a otro, y es posible porque la conductividad es uniforme a lo largo del tejido.

En el modelo del Cable, la corriente a través de las uniones gap I_i se asume constante. Sin embargo, evidencia experimental reciente indica que I_i (que se detallará más adelante en la sección 2.6) decae exponencialmente en el tiempo con constantes de tiempo en función del potencial. *En esta tesis se propone reemplazar I_i por una variable de recuperación lenta.* La modificación propuesta es esquematizada en la Fig. 2.7 donde a la resistencia de la unión gap se le agrega una inductancia, por unidad de longitud, en serie, L_a (ver Fig. 2.7).

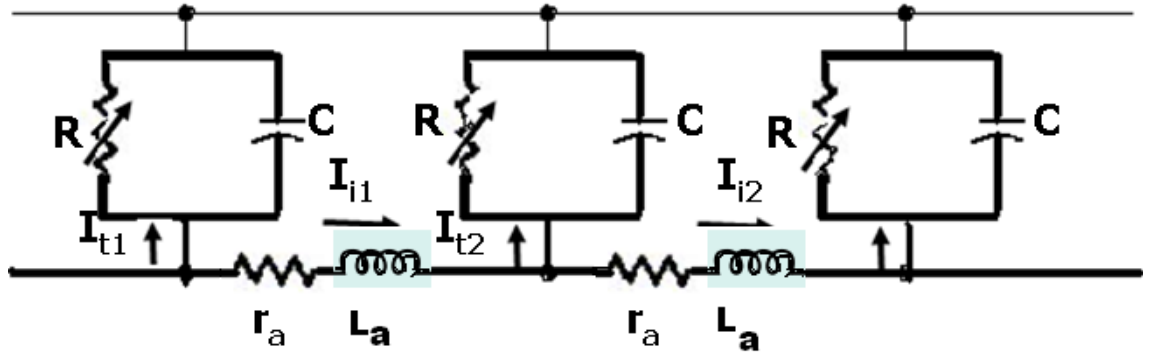


Figura 2.7: Esquema del Modelo del Cable Extendido.

En el nuevo modelo la ecuación 2.8 se escribe como:

$$\frac{\partial V_m}{\partial x} = \frac{1}{g_{ix}} I_{ix} + L_{ix} \frac{\partial I_{ix}}{\partial t} \quad (2.11)$$

de manera análoga para I_{iy} , y donde se asume que L_{ix} y L_{iy} son inductancias por unidad de longitud constantes.

Siguiendo la evidencia experimental definimos:

$$\frac{1}{g_{ix}} = A_0 \exp(|V_{ix}|/v_c) \quad (2.12)$$

con A_0 y v_c constantes, y

$$V_{ix} = \frac{\partial V_m}{\partial x} \quad (2.13)$$

e idénticamente para la dirección en y . Asumiendo que I_{ix} e I_{iy} son funciones analíticas, con las aproximaciones $(g_{ix}v_0)^{-1} \ll 1$, $(g_{iy}v_0)^{-1} \ll 1$, obtenemos:

$$C_m \frac{\partial V_m}{\partial t} + I_{ion} = -(I_{tx} + I_{ty}) \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial I_{tx}}{\partial t} + \frac{1}{g_{ix}L_{ix}} I_{tx} = -\frac{1}{L_{ix}} \frac{\partial^2 V_m}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial I_{ty}}{\partial t} + \frac{1}{g_{iy}L_{iy}} I_{ty} = -\frac{1}{L_{iy}} \frac{\partial^2 V_m}{\partial y^2} \quad (2.16)$$

$$I_t = I_{tx} + I_{ty} \quad (2.17)$$

donde Δ nuevamente fué omitido por simplicidad. Esta generalización del Modelo del Cable se reduce al caso anterior bajo las siguientes condiciones:

1. Estado estacionario para I_{ix} e I_{iy}
2. Células aisladas (es decir, $\frac{\partial^2 V_m}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V_m}{\partial y^2} = 0$) a $I_{ti} \rightarrow 0$ cuando $t \rightarrow \infty$ para $i = 1, 2$.

2.3. Patrones Espaciotemporales y Arritmias Cardíacas.

La contracción normal del músculo cardíaco está gobernada por la propagación del potencial de acción en impulsos sucesivos que suceden una vez que se ha superado el período refractario y recorren caminos de conducción específicos. Algunas células del músculo cardíaco son capaces de dar inicio a los latidos. Las células automáticas que normalmente se descargan con mayor frecuencia están localizadas en el nódulo sinoauricular (**SA**), quien es conocido como el marcapasos natural. Las fibras del nódulo SA se entremezclan gradualmente con las del haz de His, que es el comienzo del sistema de conducción especializado de los ventrículos. Si en algún momento esta conducción es alterada, suceden alteraciones eléctricas conocidas como **arritmias**.

En el estudio de sistemas químicos, físicos o biológicos, como en este caso, se ha observado la aparición de fenómenos organizados emergentes que surgen espontáneamente a consecuencia de estados distantes del equilibrio. Cuando estos fenómenos

evolucionan en forma acoplada en el espacio y en el tiempo se dice que se han generado **patrones espaciotemporales**. El corazón tiene una frecuencia de entre 70 y 80 latidos por minuto, pero esta regularidad puede ser perdida, originándose alteraciones que afectan la posibilidad de contraerse para generar un latido normal. En las arritmias cardíacas aparecen patológicamente excitaciones locales, como focos ectópicos u ondas de reentrada, alterándose de esta manera la contracción del corazón. Se ha estudiado (Ref. [39]) que la primera fase de la fibrilación ventricular es similar a una taquicardia, ya que aparecen ondas espirales o una pareja de ondas espirales que giran en sentidos opuestos y están provocadas por un estímulo prematuro (cuando aún el frente de onda no ha llegado). Estas ondas espirales se hacen inestables y se desintegran dando origen a la fibrilación. Una causa de inestabilidades dinámicas en el tejido cardíaco es el rápido restablecimiento de la duración del potencial de acción y de la velocidad de conducción. Estudios sobre modelos del tipo de Fitz Hugh Nagumo en medios homogéneos han mostrado que la inestabilidad más simple se origina cuando una onda espiral *serpentea*, es decir, la punta del espiral describe trayectorias floreadas (ver Fig. 2.8). Esta inestabilidad se origina a partir de una bifurcación de Hopf secundaria, que causa un movimiento cuasi-periódico. Esta transición del serpenteo cuasi-periódico deriva en un *serpenteo caótico o meandering*, en el que la onda espiral describe una trayectoria irregular. En una transición más, se origina lo que se conoce como *disgregación de las espirales o caos*, en la que las ondas espirales se crean y destruyen continuamente.

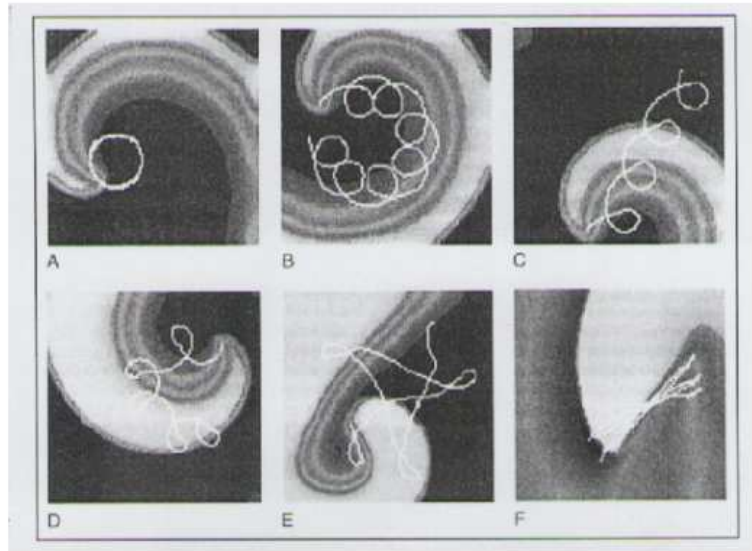


Figura 2.8: Algunas variedades de trayectorias de las puntas de las ondas espirales. (A) circular; (B) epicicloide; (C) cicloide; (D) hipocicloide; (E) hiperserpenteante; (F) lineal. Extraído de [39].

Desde el punto de vista médico, cada una de estas arritmias, y por tanto cada uno de estos patrones se corresponde con un tipo de electrocardiograma. En la Fig. 2.9 se puede observar una comparación entre los diferentes frentes de onda espirales (las dos primeras columnas) y la presentación clínica recién descrita. A medida que se avanza en la tabla se puede ver cómo se agrava el cuadro clínico.


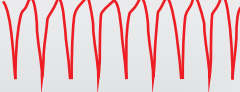



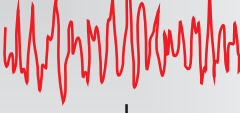


Mecanismo subyacente	Dinámica espacial	Electrocardiograma	Presentación clínica
Onda espiral estable			Taquicardia ventricular monomórfica
Onda espiral con serpenteo cuasi-periódico			Torsades de pointes
↓	↓	↓	↓
Onda espiral con serpenteo caótico			Taquicardia ventricular polimórfica
↓	↓	↓	↓
Disgregación de ondas espirales			Fibrilación ventricular

Figura 2.9: Tipos de ondas espirales y sus manifestaciones clínicas. Fig. extraída de [39]

2.4. Modelos dinámicos para I_{ion}

El estudio de los fenómenos eléctricos en células tuvieron sus inicios en el siglo XVIII, cuando se demostró que la aplicación de corrientes eléctricas provocaba contracciones en ancas de rana. Ya en el siglo XIX, Berstein logró medir el curso temporal de los cambios de voltaje de la membrana de una fibra nerviosa marcando el origen de la electrofisiología moderna. Durante la Segunda Guerra Mundial, Alan Hodgkin y Andrew Huxley estudiaron experimentalmente la dinámica del voltaje transmembrana del axón de una neurona de calamar, aplicándole una estimulación eléctrica externa; y propusieron un modelo de cuatro ecuaciones diferenciales no lineales, que explicó y caracterizó todos los resultados experimentales hasta ese momento.

El modelo de Bär, empleado en la presente tesis, aunque fue inicialmente desa-

rollado para describir la dinámica de reacciones químicas es un modelo universal (adimensional) y resulta útil para el estudio de fenómenos eléctricos en células, dado que contempla la aparición de caos (asociado a fibrilación) como situación posible. En esta Tesis el modelo fue extendido espacialmente teniendo en cuenta el Modelo del Cable Extendido; obteniendo así un sistema de tres ecuaciones diferenciales, donde se tiene en cuenta, para el caso particular de las células cardíacas, el pasaje de iones entre células adyacentes debido a las uniones gap.

2.4.1. Modelo de Barkley

El modelo de Barkley es relativamente simple y se sabe que produce ondas para medios excitables. Las ecuaciones adimensionales de reacción difusión de este modelos son:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{\epsilon} U(U - 1) \left(U - \frac{V + b}{a} \right) \quad (2.18)$$

$$\frac{dV}{dt} = U - V \quad (2.19)$$

donde U y V son las concentraciones del activador e inhibidor, y ϵ es el radio de la escala temporal. Los parámetros a y b son específicamente los activadores cinéticos, b controla el umbral de excitación del sistema. Si los parámetros a y b se eligen positivos, el modelo se corresponde con un medio excitable y si $a < 1 + b$ con un medio biestable [3].

2.4.2. Modelo de Bär

El modelo de Bär es un modelo dinámico de dos variables. En el contexto que nos ocupa, las variables U y V se relacionan con I_{ion} y el potencial de membrana, respectivamente. En el modelo, los parámetros relevantes son b , que representa el umbral de excitación y ϵ , que representa la relación de escalas de tiempo entre la variable rápida o activador U ; y la variable lenta o inhibidor V .

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{\epsilon} U(U-1) \left[U - \frac{(V+b)}{a} \right] = g(U, V) \quad (2.20)$$

$$\frac{dV}{dt} = f(U) - V = h(U, V) \quad (2.21)$$

donde

$$f(U) = \begin{cases} 0 & \text{si } U < 1/3 \\ 1 - 6,75U(U-1)^2 & \text{si } 1/3 \leq U \leq 1 \\ 1 & \text{si } U > 1 \end{cases} \quad (2.22)$$

Para clasificar los puntos de equilibrio del sistema se igualan las ecuaciones del modelo a cero,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{\epsilon} U(U-1) \left[U - \frac{(V+b)}{a} \right] \\ 0 &= f(U) - V \end{aligned}$$

obteniéndose $V = f(U)$ y,

$$U = \begin{cases} 0 \\ \frac{V+b}{a} \\ 1 \end{cases}$$

La matriz de linealización del sistema de Bär alrededor del punto fijo de coordenadas (U_0, V_0) es:

$$A = \left[\begin{array}{cc} \frac{\partial g}{\partial U} & \frac{\partial g}{\partial V} \\ \frac{\partial h}{\partial U} & \frac{\partial h}{\partial V} \end{array} \right] \Big|_{(U_0, V_0)} .$$

El sistema modela un medio excitable para valores positivos de b y $a < 1+b$ [12]. El análisis de estabilidad del sistema conduce a la existencia de 3 puntos fijos: uno estable y dos inestables (ver Fig. 2.10).

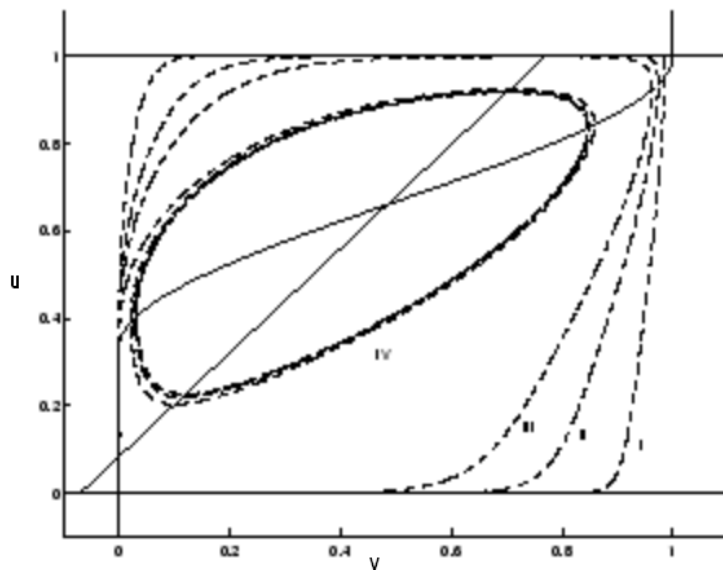


Figura 2.10: Isoclinas del modelo de Bär, para $a = 0,84$ y $b = 0,07$. Las líneas punteadas muestran los perfiles de pulsos correspondientes a distintos valores de ϵ . (I- $\epsilon=0,04$; II- $\epsilon=0,07$; III- $\epsilon=0,1$). Modificado de [12].

2.5. Extensiones espaciales según el Modelo del Cable

Considerando el Modelo del Cable, podemos extender estos modelos dinámicos a modelos espaciales con ecuaciones de reacción difusión. Los patrones espaciotemporales generados en estos contextos son de particular interés por sus aplicaciones. En un sistema excitable pulsos idénticos pasan a través de una dada región del medio, conservan su forma y su velocidad constantes. A continuación se presentan las extensiones de los modelos de Barkley y Bär con las ecuaciones de reacción difusión considerando el modelo del Cable.

2.5.1. Modelo del Barkley

El modelo de Barkley es un modelo celular simple y muestra excitabilidad. Para describir la variación temporal de I_{ion} así como su dependencia de V_m este modelo es extendido espacialmente presentando espirales y meandering (ver Fig. 2.11).

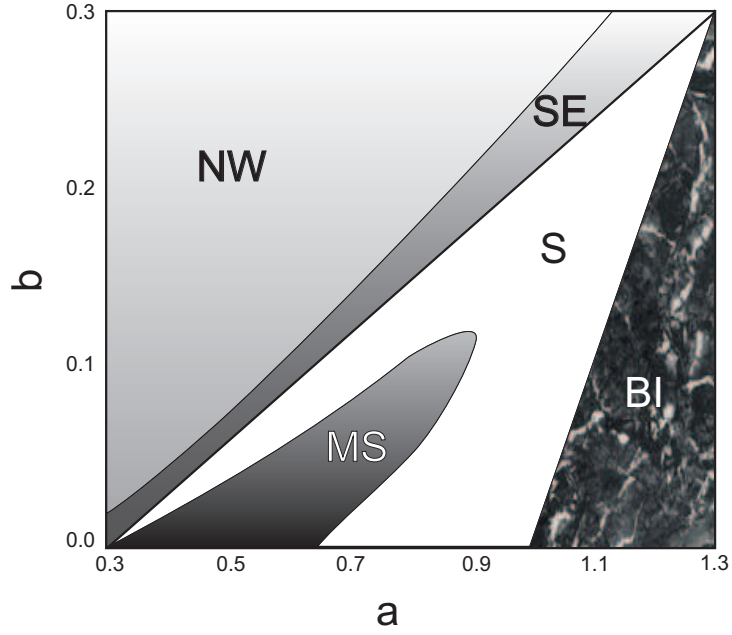


Figura 2.11: Diagrama de fase del modelo espacial de Barkley. MS: meandering de espirales, S: espirales estables, SE: zona subexcitable, NW: no hay ondas, BI: biestabilidad.

Las ecuaciones que describen este modelo extendido, siguiendo las ecuaciones de reacción difusión son:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \epsilon^{-1} U(1 - U) [U - (V + b)/a] + D_U \nabla^2 U \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = U - V \quad (2.24)$$

donde U y V son las variables del modelo original y D_U representa la constante de difusión del activador.

2.5.2. Modelo de Bär

Si extendemos el modelo de Bär de acuerdo con el modelo del Cable, las ecuaciones correspondientes son:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} U(U-1) \left[U - \frac{(V+b)}{a} \right] + D_U \nabla^2 U \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = f(U) - V. \quad (2.26)$$

Al modificar los parámetros ϵ y b en el modelo de Bär surge una amplia diversidad de patrones espaciotemporales: espirales, meandering (serpenteo), turbulencia. En la figura 2.12 se muestra el diagrama de fases completo para el modelo de Bär en un medio homogéneo bidimensional, como se presenta en la referencia [12]. La región entre las regiones turbulentas $T1$ y $T2$ está definida por el comienzo de las reexcitaciones en el sistema unidimensional. A partir de valores crecientes de ϵ las trayectorias pasan cada vez más tiempo alrededor del punto fijo inestable, sin poder alcanzar el equilibrio. Una particularidad de este sistema (motivo por el cuál lo escogimos para nuestro modelo) es que presenta dos regiones del espacio de fases con turbulencia ($T1$ y $T2$).

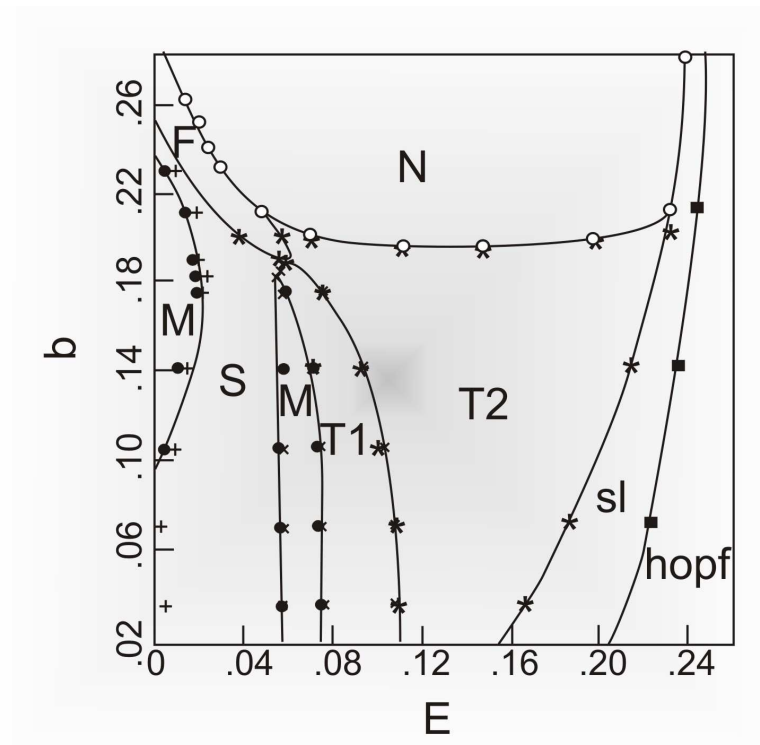


Figura 2.12: Diagrama de fases para el modelo de *Bär* con difusión constante y condiciones de contorno periódicas, para $a = 0,48$. (*S*) Espirales de rotación rígida. (*M*) Meandering o serpenteo (*N*) Ausencia de ondas. (*T1*) Turbulencia: ruptura de espirales. (*T2*) Turbulencia: Backfiring. (*SI*) Saddle loop, se crea un ciclo límite estable alrededor del punto fijo inestable.

En la tesis [9] se realizaron estudios numéricos del modelo en $2D$, se encontraron los patrones típicos de cada región como se puede apreciar en la figura 2.13 donde se mantuvieron valores de a y b fijos y se recorrieron varias zonas del diagrama de fase, sólo variando ϵ , con coeficiente de difusión constante.

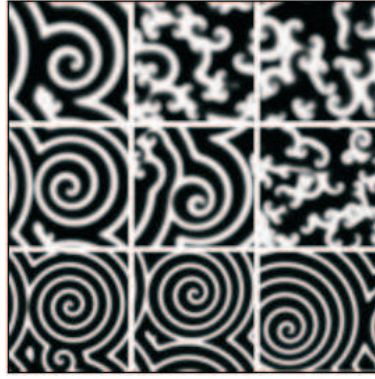


Figura 2.13: Patrones espacio temporales obtenidos con difusión constante 1, $a=0.84$, $b=0.07$; siendo (a) $\epsilon=0.04$; (b) $\epsilon=0.06$; (c) $\epsilon=0.075$; (d) $\epsilon=0.08$; (e) $\epsilon=0.12$; (f) $\epsilon=0.14$. El nivel de gris representa la concentración de la variable de activación U .

2.6. Modificaciones al Modelo del Cable

Siguiendo la evidencia experimental se modificó, como ya mencionamos (ver Fig. 2.7), el modelo del cable para modelar las uniones gap.

Como ya se describió, las uniones gap están formadas por conexiones, las cuales están compuestas por 6 proteínas del mismo tipo llamadas conexinas. Para las uniones gap cardíacas estas conexinas pueden ser: $C \times 40$, $C \times 43$ y $C \times 45$. Las uniones gap transmiten los impulsos eléctricos a través de los gradientes de voltaje intracelular transitorios y son esenciales para la propagación del potencial de acción.

Estudios experimentales realizados por Lin y Veenstra ([29] -[30]) sobre la regulación de la $C \times 40$ y $C \times 43$ dan un indicio de que no es suficiente la modelización por medio de una resistencia de las uniones gap. Los autores mostraron que las propiedades de compuerta (apertura y cierre del canal) de la $C \times 43$ son suficientes para producir cambios en las resistencias de las uniones entre dos células a las que se las somete a un gradiente de voltaje equivalente a la amplitud del potencial de acción del ventrículo cardíaco. Para evaluar la función de la $C \times 40$, se estudiaron sus propiedades sobre el corazón de ratón, con esta proteína inactivada, observándose

una prolongación del intervalo PR y un bloqueo del haz de Purkinje. Los autores demostraron que las uniones gap son tiempo y voltaje dependientes. La disminución de I_i es exponencial en el tiempo con constantes de tiempo en función de V_i , como se puede ver en la Fig. 2.14.

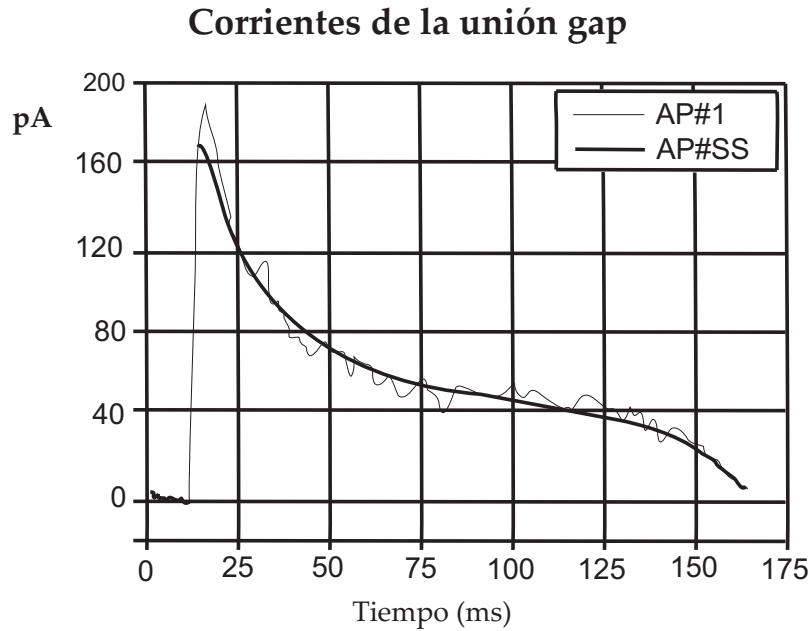


Figura 2.14: Corriente de la unión gap debida a la conexina 40, donde la corriente entre células y la conductancia responden al potencial de acción con una forma espiral. Extraído de [29].

En estos experimentos, un potencial constante V_i a través de la unión se aplica utilizando un protocolo de pulsos, donde se repite un pulso cinco veces y el promedio de I_i fue ajustado con una función de decaimiento exponencial para determinar las constantes de tiempo de decaimiento. Los recíprocos del tiempo de decaimiento constante (τ) de 4 a 10 experimentos para cada V_i fueron ajustadas con la siguiente función exponencial.

$$\frac{1}{\tau} = A^0 \exp(|V_i|/v_0) \quad (2.27)$$

donde A^0 y v_0 son constantes.

La modificación propuesta conduce a reescribir la ecuación (2.8) como:

$$\frac{\partial V_m}{\partial x} = \frac{1}{g_{ix}} I_{ix} + L_{ix} \frac{\partial I_{ix}}{\partial t} \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial V_m}{\partial y} = \frac{1}{g_{iy}} I_{iy} + L_{iy} \frac{\partial I_{iy}}{\partial t} \quad (2.29)$$

donde L_{ix} y L_{iy} son inductancias asumidas constantes,

$$\frac{1}{g_{ix}} = A_0 \exp(|V_{ix}|/v_c) \quad (2.30)$$

con A_0 y v_c constantes, y

$$V_{ix} = \frac{\partial V_m}{\partial x} \quad (2.31)$$

e idénticamente en la dirección de y .

Notar que si V_{ix} es constante I_i es una función con decaimiento exponencial con tiempo de decaimiento constante dependiendo de V_{ix} , como se observó experimentalmente.

2.6.1. Extensión al Modelo de Barkley

El modelo de Barkley fué extendido, usando el modelo del Cable Extendido con coeficiente de difusión constante, siendo descrito por las ecuaciones:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \varepsilon^{-1} U(1-U) [U - (V+b)/a] + \sum_{j=1}^2 W_j \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = U - V \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial W_j}{\partial t} = -k_j W_j + k_j D \frac{\partial^2 U}{\partial x_j^2} \quad (2.34)$$

donde W es una versión adimensional de I_t , los subíndices $j = 1, 2$ consideran las dos direcciones cartesianas en un tejido bidimensional. Mientras que k_j está dado por:

$$k_j = A \exp([\frac{\partial U}{\partial x_j}]^2/B) \quad (2.35)$$

donde A and B son constantes relacionadas con A_0 y v_c . Considerando $\frac{\partial W_j}{\partial t} = 0$ se reduce al modelo original.

A partir de este modelo extendido se obtuvieron los resultados que se evidencian en el la Figura 2.15 en el espacio de parámetros $A - B$. Las simulaciones fueron realizadas con $k_j D=1$, $\epsilon=0.02$, $a=0.7$ y $b=0.05$. Para estos parámetros el modelo original con coeficiente de difusión constante ($D = 1$) exhibe meandering.

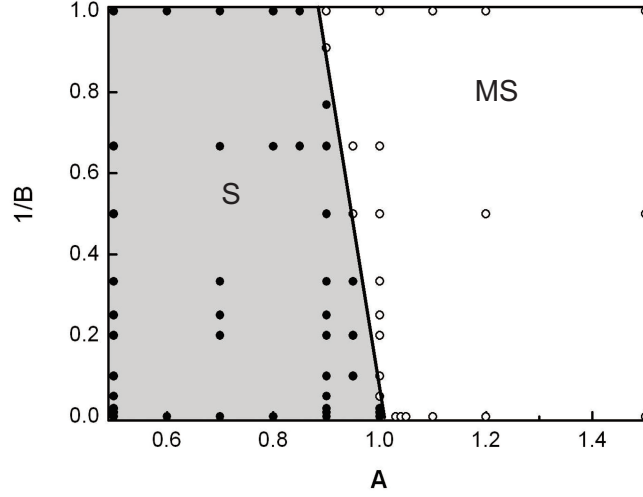


Figura 2.15: Diagrama de fase del modelo de Barkley extendido. MS : meandering de espirales, S : espirales estables.

2.6.2. Extensión al Modelo de Bär

De manera análoga al caso anterior, hemos considerado el modelo de Bär para la modelización de I_i . El modelo extendido está dado por las ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{1}{\epsilon} U(U-1) \left[U - \frac{(V+b)}{a} \right] + W \\
 \frac{\partial V}{\partial t} &= f(U) - V \\
 \frac{\partial W_j}{\partial t} &= -k_j W_j + k_j D \Delta U
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

donde, como antes, la variable de voltaje U , permite la libre excitación regenerativa a través de una retroalimentación positiva. La variable de recuperación V , provee una retroalimentación negativa más lenta. La variable adicional W que modela explícitamente la variación temporal de la corriente intercelular a través de los canales conexina y k_j viene dada por la ecuación (2.35). Se utilizaron los parámetros $a = 0,84$; $b = 0,07$ y $\epsilon = 0,11$. En esta Tesis realizamos una caracterización de este modelo en función de los parámetros A y B .

2.7. Implementación Computacional

Para la simulación numérica se utilizó un arreglo unidimensional de 256 puntos con condiciones de contorno periódicas. Se consideró un modelo unidimensional para simular una fibra del tejido cardíaco.

El código del programa fué escrito en lenguaje C y ejecutado en el cluster del Grupo de Sistemas Complejos durante el último año y medio de mi beca doctoral. El costo computacional de estos programas es elevado, a modo de ejemplo, una sola simulación para generar un patrón espacio temporal involucra aproximadamente 4 meses, dependiendo del paso de integración elegido.

Para la integración numérica de nuestro modelo se utilizó un esquema de Euler de 3 puntos para el cálculo del Laplaciano, como se puede apreciar en los siguientes cálculos:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial f}{\partial x} \right] = D \left[i + \frac{1}{2} \right] \{ f[i+1] - f[i] \} - D \left[i - \frac{1}{2} \right] \{ f[i] - f[i-1] \} =$$

$$\frac{D[i+1] + D[i]}{2} f[i+1] - \left\{ \frac{D[i+1] + 2D[i] + D[i-1]}{2} \right\} f[i] + \frac{D[i] + D[i-1]}{2} f[i-1].$$

El tiempo máximo de integración fue de 300seg., siendo el paso temporal de integración de $dt = 1 \times 10^{-8}$ ó $dt = 1 \times 10^{-9}$ y el paso espacial de integración tomó valores $dx=0.05, 0.025, 0.01$; a medida que se quería mejorar la resolución del patrón espacio temporal. Los niveles de gris en los diagramas espacio temporales representan la concentración de U , donde el blanco corresponde al nivel máximo observado.

Los valores de los parámetros $(A; B)$ explorados en un principio fueron: $(0,01; 1)$;

(0,01; 5); (0,01; 100); (0,01; ∞); (0,05; 1); (0,05; 3); (0,05; 5); (0,1; 1); (0,1; 2); (0,1; 3); (0,1; 5); (0,1; 50); (0,1; 100); (0,1; ∞); (0,2; 1); (0,2; 2); (0,2; 5); (0,2; 100); (0,2; ∞); (0,4; 2); (0,4; ∞); (0,6; ∞); (0,8; ∞); (0,9; 2); (1; 50); (1; ∞); (1,1; 2); (1,4; ∞). Debido a la complejidad del comportamiento observado se decidió explorar sólo una línea de este conjunto; se optó por mantener fijo el parámetro $B = 1$, y explorar el comportamiento en función del parámetro A del sistema.

2.8. Resultados

En nuestras simulaciones, partimos de un pulso inicial, como el de la figura 2.16.

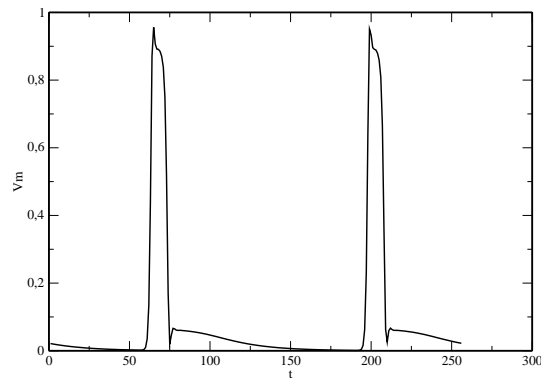


Figura 2.16: Simulación de un potencial de acción correspondiente a los ventrículos.

Dado un valor fijo del parámetro A se integraron las ecuaciones 2.36 en función del tiempo. En todos los casos se encontraron pulsos estables como respuesta asintótica del problema, son ondas viajeras (ver Fig. 2.17) con longitud de onda (o frecuencia) dependiente del valor de A .

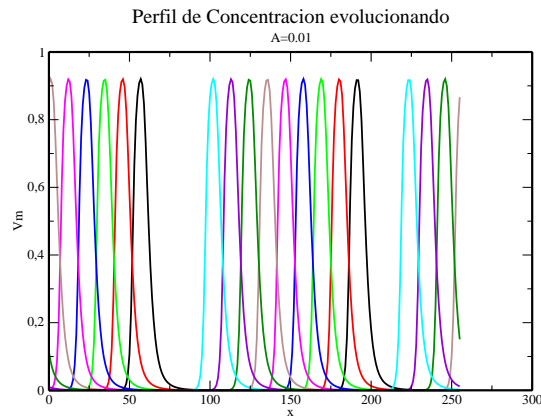


Figura 2.17: Simulación de un potencial de acción evolucionando en el tiempo.

Pulsos viajando en direcciones contrarias, se aniquilan. Por lo tanto, no es posible esperar caos en este sistema, al menos en una dimensión, y con condiciones de contorno periódicas.

En la Fig. 2.17 se muestra la evolución temporal de un pulso potencial. Los distintos colores representan distintos tiempos que hemos considerado equitemporalmente, cada 40 milisegundos.

Para algunos valores de A se observó la coexistencia de ondas de distinta frecuencia, los resultados obtenidos se racionalizan utilizando gráficos espacio temporales, determinando la longitud de onda para cada valor de A (ver Figura 2.19). Es posible preguntarse entonces, cuántos períodos distintos pueden coexistir. Nuestras simulaciones indican que el sistema soporta hasta 4 períodos distintos. Una vez alcanzado este estado, el sistema evoluciona (aumentando A) hacia un estado de no ondas para comenzar nuevamente con un período, 2, 4 y así sucesivamente.

Evidencia experimental llevada a cabo sobre cultivos celulares estructurados de cardiomiocitos de rata recién nacida, consistió en una tira tisular central de cardiomiocitos de 10mm de longitud (horizontal) de la que salen dos ramas perpendiculares de $460\mu\text{m}$ de longitud en el centro del campo de visión. Las preparaciones se estimulaban a frecuencia constante mediante un electrodo situado a varios milímetros a la izquierda del campo de visión. Las características de la propagación del impulso a través del punto de bifurcación se analizaron mediante técnicas ópticas de alta

resolución temporoespacial utilizando contrastes sensibles al voltaje. De estos experimentos se desprende que la velocidad de propagación es de aprox. $225 \mu m/ms$ [28], las unidades de medida en nuestras simulaciones se escogieron de manera de obtener valores de velocidad comparables con los experimentales (ver tabla de velocidades 2.1).

A	$ v \mu m/ms$	A	$ v \mu m/ms$
0,01	100	0,045	175
0,015	75	0,05	---
0,02	175	0,055	112,5
0,025	200	0,06	112,5
0,03	300	0,07	100
0,035	---	0,08	125
0,04	100	0,09	100
0,0425	---		

Cuadro 2.1: Velocidades de los frentes de onda en función del parámetro A , para el parámetro $B = 1$.

Para racionalizar estos hallazgos se construyó el diagrama de la Fig. 2.18.

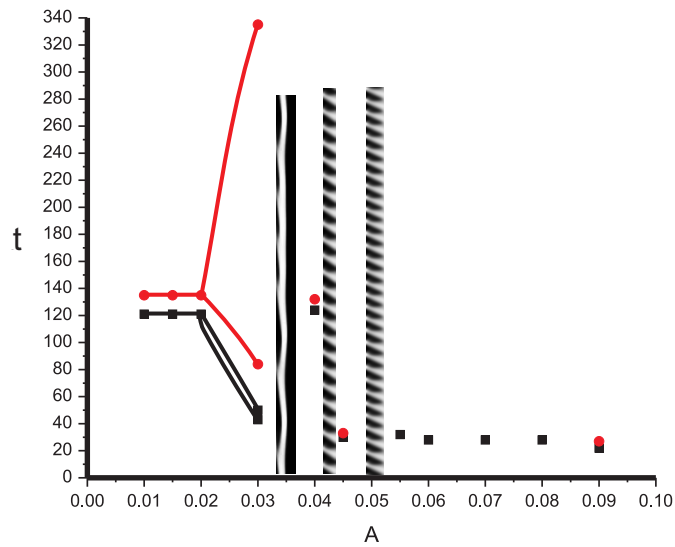


Figura 2.18: Diagrama de períodos en función del parámetro A .

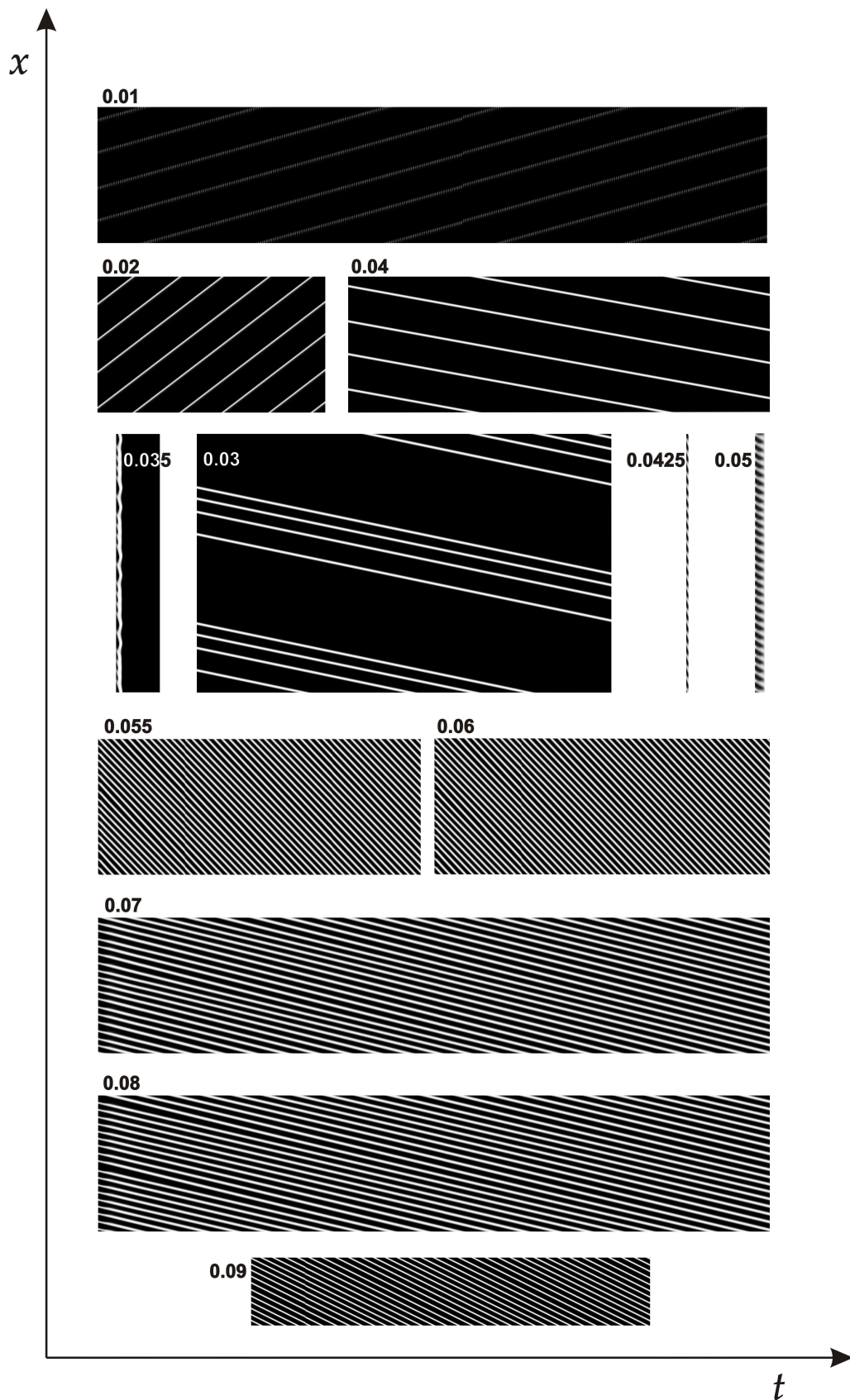


Figura 2.19: Distintos valores del parámetro A para $B=1$ a través de la fibra cardíaca. La escala de grises muestran el pulso viajando. Para mejorar la visualización no se respetaron las escalas espaciales y temporales entre diagramas.

2.9. Conclusiones y Trabajo a Futuro

Las características de las uniones gap influyen significativamente en la propagación del impulso eléctrico a través del músculo cardíaco. Se demostró con anterioridad a este trabajo que para el caso del modelo de Barkley, valores de los parámetros ($A = 1$ y $B = \infty$) donde el sistema tiene coeficientes de difusión constante, sin reducción adiabática de W , se observan espirales estables en lugar del estado serpenteante observado en el modelo de Barkley original. Por lo tanto, el modelado de las uniones gap introduce modificaciones no triviales en la propagación del potencial de acción.

La regulación de los canales intracelulares podría tener interés en situaciones en las que nos interese mantener abiertas las uniones gap. Es sabido que durante la isquemia miocárdica se produce un cierre paulatino de las uniones gap, lo cual a su vez se ha relacionado con la aparición de arritmias ventriculares, que como dijimos nos pueden conducir a la fibrilación ventricular que resulta mortal.

En el modelo de Bär, la modulación de las características de las uniones gap permite la coexistencia de ondas viajeras de distinta frecuencia o longitud de onda, situación que puede relacionarse con la aparición de arritmias por reentrada. Queda por mejorar la resolución de varios valores de A y explorar distintos valores de B .

Capítulo 3

Estudio de Series Temporales de Electrocardiogramas

3.1. Introducción

Como se explicó en la Introducción General, los sistemas dinámicos constan de estados que vienen definidos por una serie de variables dependientes del tiempo (variables de estado) y por una serie de leyes (una dinámica) que expresan los cambios de las variables a lo largo del tiempo. En el capítulo anterior se mostró como la propagación del potencial transmembrana a través del músculo cardíaco puede ser modelada a través de un sistema dinámico no lineal de características excitables. La manifestación, sobre la superficie corporal de esta actividad eléctrica es el electrocardiograma, que mide la diferencia de potencial entre dos puntos específicos de la superficie corporal. La señal electrocardiográfica arroja información no sólo de la magnitud de la actividad eléctrica, sino también de la dirección de propagación. En este Capítulo se analizaron series temporales de variabilidad del ritmo cardíaco (intervalos RR). Estudios previos mostraron que estas series poseen características no lineales influenciadas por la regulación del sistema neurohormonal sobre la acción de marcapasos del corazón. El objetivo de este capítulo es ver cuál es la contribución a la variabilidad del ritmo cardíaco en patologías como insuficiencia cardíaca y ectopías ventriculares, que provocan el aumento de la dimensión de embedding. El sistema nervioso autónomo es una parte del sistema nervioso que controla la ma-

yoría de las funciones viscerales. Una de las características más sorprendentes del sistema es la rapidez e intensidad con la que puede cambiar las funciones, por ejemplo, en un plazo de 3 a 5 segundos es posible duplicar la frecuencia cardíaca sobre el nivel normal. Las señales autónomas se transmiten hacia los distintos órganos del cuerpo a través de sus dos componentes principales: sistema nervioso simpático y parasimpático. Las fibras nerviosas simpáticas y parasimpáticas segregan básicamente una de las dos sustancias transmisoras de la sinápsis: acetilcolina o noradrenalina. Las fibras que liberan acetilcolina se llaman colinérgicas y las que emiten noradrenalina se llaman adrenérgicas [21].

En este Capítulo se estudian registros electrocardiográficos de 24hs. obtenidos experimentalmente y que actualmente están organizados en la Base de Datos del Grupo de Sistemas Complejos (www.faeca.org.ar). Los resultados se completan con aquellos obtenidos sobre registros de la base pública del Massachusetts Institute of Technology, M.I.T., (www.physiobank.org). Los ECG-Holter registran la actividad cardíaca de un individuo en forma ambulatoria, es decir, la evolución del corazón en su entorno normal bajo la acción de control del sistema neurohormonal. La evolución de este sistema se estudia a partir del observable: intervalos RR , que son los intervalos entre dos picos R sucesivos (ver Fig. 3.1).

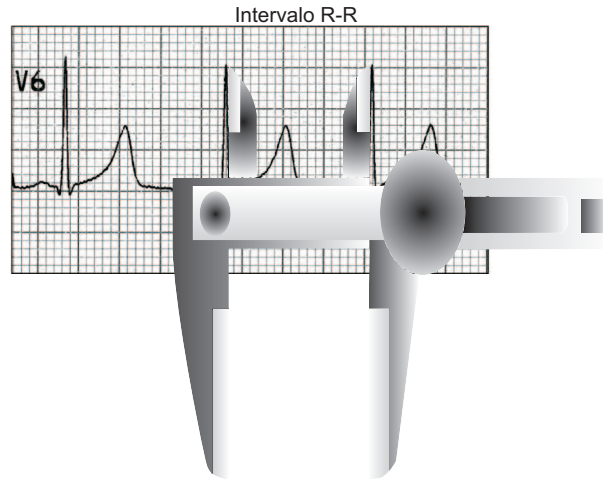


Figura 3.1: Para la construcción de las series temporales que nosotros empleamos se considera el tiempo transcurrido entre dos picos R consecutivos.

Se han analizado tres grupos poblacionales:

1. Un grupo control de individuos sanos
2. Un grupo de pacientes con arritmia ventricular
3. Un grupo de pacientes con insuficiencia cardíaca congestiva.

La variabilidad del ritmo cardíaco ha sido estudiada desde hace muchos años, algunas de las más conocidas medidas, como ser SDANN (la desviación estándar de los intervalos), RMSSD (la desviación estándar de la diferencia de dos intervalos sucesivos) y pNN50 (el cociente entre el número de veces que la secuencia de diferencias absolutas sucesivas de los intervalos RR es menor a $50ms.$), son tan aceptados en la actualidad que son incluidos en el software de los electrocardiógrafos que actualmente están en el mercado. Este capítulo continúa la línea comenzada por la Dra. Daniela Andrés, estudiando las características no-lineales de la variabilidad de la frecuencia cardíaca en los distintos grupos poblacionales [4].

3.2. Series Temporales de Electrocardiogramas

La actividad eléctrica del corazón puede registrarse de un modo no invasivo midiendo las diferencias de potencial entre varios puntos de la superficie del cuerpo, en lo que se conoce como electrocardiograma (ECG). El electrocardiograma es fundamental para el estudio de los pacientes con arritmias cardíacas, trastornos de la conducción, síndrome de reexcitación y pacientes con cardiopatía isquémica. En general es útil para el diagnóstico y el estudio evolutivo de la mayoría de las cardiopatías. El electrocardiógrafo Holter es un electrocardiograma ambulatorio que graba entre 24hs. y 72hs.. El electrocardiógrafo Holter fue inventado por el Dr. Norman J. Holter en el año 1947 en Estados Unidos, siendo el primero un incómodo aparato como se puede observar en la figura 3.2-izq.. Desde entonces ha tenido un considerable desarrollo tanto desde el punto de vista tecnológico como de diagnóstico, actualmente es comparable con el tamaño de un cassette (ver Fig. 3.2-der.).



Figura 3.2: Norman Holter con el primer electrocardiógrafo (izquierda). Holter 24hs moderno (derecha).

La técnica de Holter consiste en un sistema capaz de registrar el ECG del individuo en movimiento, para su posterior visualización y análisis (ver Fig. 3.3). Para ello se requiere disponer de un sistema de electrodos, una grabadora y un electro-

cardioanalizador, que constituyen el equipo básico de Holter.

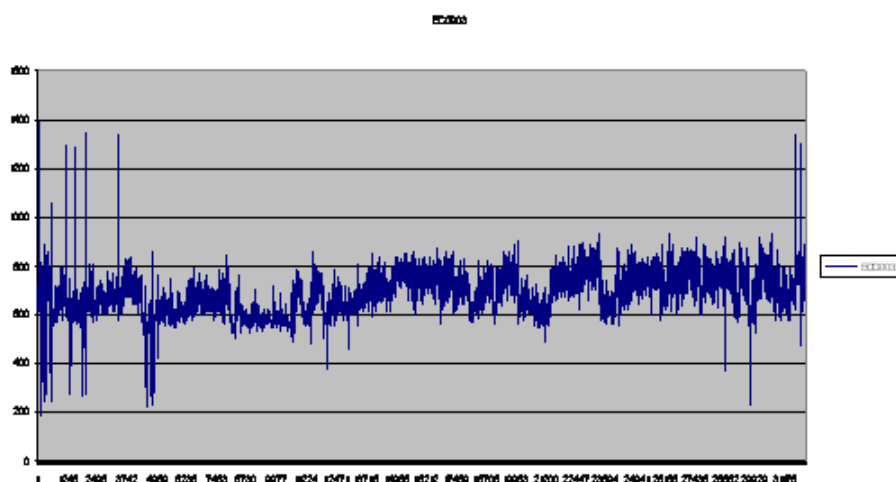


Figura 3.3: Electrocardiograma 24hs de individuo sano, serie con la que se trabaja en esta tesis, pero con artefactos.

Los electrocardiogramas se imprimen, obteniendo un gráfico de función, en la cual en el eje de las abscisas se representa el tiempo en segundos y en el eje de las ordenadas la diferencia de potencial entre dos puntos sobre la superficie corporal. El electrocardiógrafo es un instrumento que permite registrar las variaciones de potencial eléctrico desde diversos lugares de la superficie corporal.

Los electrodos se colocan sobre la superficie corporal en posiciones estandarizadas que se conocen como derivaciones, existiendo doce en total en el electrocardiograma estándar. Seis de ellas se distribuyen en el plano frontal (ver Fig.3.4), brindando información acerca del movimiento del dipolo eléctrico en las direcciones superior/inferior y derecha/izquierda, y seis derivaciones se distribuyen en el plano horizontal, permitiendo recoger información acerca del desplazamiento anteroposterior. Las ondas del electrocardiograma pueden por lo tanto interpretarse como una proyección vectorial del movimiento del frente de onda sobre cada una de las derivaciones. Una onda de despolarización produce una deflexión positiva en

el electrocardiograma al acercarse al electrodo (al polo positivo en el caso de las derivaciones bipolares, DI, DII y DIII) y negativa al alejarse de él. Lo inverso ocurre para las ondas de repolarización [36].

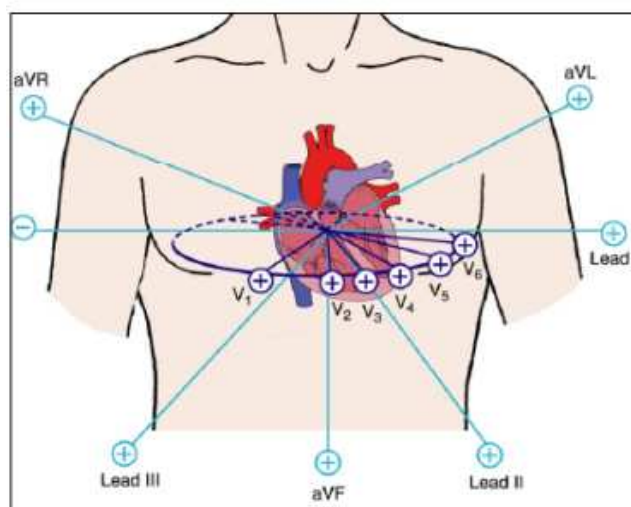


Figura 3.4: Derivaciones de un electrocardiograma estándar.

Dado que el registro se hace durante períodos largos y con el paciente en movimiento se deben disponer de electrodos adecuados y colocarlos de forma correcta. Para entender el origen de las series temporales con las que trabajamos es necesario conocer la morfología más habitual de un electrocardiograma normal, es decir, ante un ECG un ojo experto debe detectar las siguientes ondas (ver Fig. 3.5):

- Onda P: Normalmente su altura no debe superar los $2,5mm$. y su anchura los $0,1seg$.. Corresponde a la difusión de la excitación por las aurículas.
- Complejo QRS: La morfología varía de acuerdo a las distintas derivaciones; normalmente su anchura es inferior a $0,1seg$. y la altura de la R no es superior a los $25mm$.. Por otra parte, la onda Q no suele superar el 25% de la R siguiente. Este complejo corresponde a la activación de los ventrículos.
- Onda T: En principio, en el adulto, la onda T es positiva en todas las derivaciones; en cambio en el niño es normal que sea negativa. Esta onda representa la distensión de los ventrículos.

- Onda U: En alguna ocasión se observa, después de la onda T, una pequeña onda que normalmente tiene la misma polaridad que la onda T, pero se desconoce el significado fisiológico.

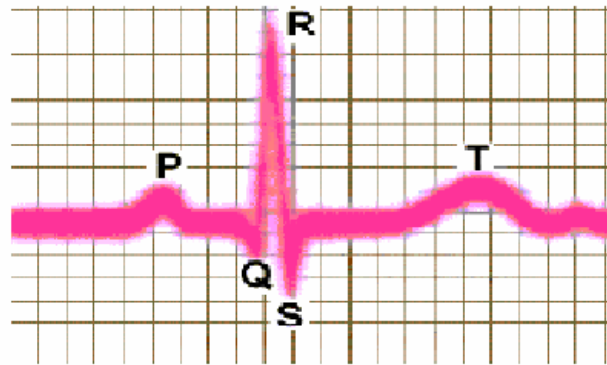


Figura 3.5: Ondas P, Q, R, S y T en un electrocardiograma.

Conducción del impulso cardíaco

Las propiedades de automatismo (capacidad de iniciar un latido cardíaco) y de ritmicidad (su frecuencia y regularidad en la actividad como marcapasos) son intrínsecas al tejido cardíaco. En todas las cámaras cardíacas al menos hay algunas células capaces de dar inicio a los latidos. Estas células automáticas se localizan fundamentalmente en los nódulos y tejidos de conexión especializados.

El nódulo sinoauricular (SA) es el marcapasos natural del corazón. Los nervios autónomos regulan la frecuencia cardíaca liberando neurotransmisores que modifican las corrientes iónicas a través de las membranas celulares.

Desde el nódulo sinoauricular el impulso se conduce hasta el nódulo auriculoventricular (AV). El nódulo AV es, en condiciones normales, el único punto de entrada del impulso cardíaco desde las aurículas a los ventrículos. El principal retraso en el paso de los impulsos desde las aurículas hacia las células miocárdias del ventrículo se produce en la región del nódulo AV; esto se aprecia en el electrocardiograma en el intervalo *PR*. Este retraso permite que la contracción auricular contribuya en forma óptima al llenado ventricular. Las células de la región del nódulo se caracterizan por

potenciales de acción de respuesta lenta. Los nervios cardíacos simpáticos facilitan la conducción AV: reducen el tiempo de conducción AV y refuerzan la ritmicidad de los marcapasos latentes en la unión AV.

El haz de His es el comienzo del sistema de conducción especializado de los ventrículos, se divide en dos ramas principales, las cuales a su vez se ramifican en las llamadas fibras de Purkinje. Estas fibras son las más extensas del corazón y la velocidad de conducción del impulso cardíaco a través de este sistema de fibras es la más rápida de todos los tejidos del corazón, lo que permite la activación rápida de toda la superficie endócrina de los ventrículos.

En las condiciones adecuadas, un impulso cardíaco puede volver a excitar una determinada región a través de la cual ya ha pasado, se conoce como *reentrada*. Este fenómeno de reentrada es el responsable de muchas alteraciones clínicas del ritmo cardíaco.

Una condición necesaria para la reentrada es que en algún punto del circuito, el impulso pueda continuar en un sentido pero no en otro; este fenómeno se denomina *bloqueo unidimensional*. Lo más habitual es que este tipo de bloqueo provenga de un período refractario prolongado en una zona posible del circuito de reentrada.

Grupos Poblacionales Estudiados

El ritmo cardíaco puede ser sinusal (normal) o ectópico. Se considera sinusal cuando la onda *P* es positiva y va seguida de un complejo *QRS* con intervalo *PR*, en el adulto igual o mayor a 0.12seg. El intervalo *PR* puede ser menor si existe un síndrome de preexcitación. El ritmo ectópico es un ritmo anormal, que se origina por la activación de un grupo de células fuera del nodo sinoauricular. Los latidos ectópicos pueden ser auriculares o ventriculares. Estos últimos se caracterizan por un complejo *QRS* mucho más ancho y alto de lo normal. El intervalo *RR* es también más ancho que el normal, de alrededor de 830ms, lo cual corresponde a una frecuencia de 72 latidos por minuto.

En el marco de su tesis doctoral [4], la Md. Daniela Andrés clasificó los grupos poblacionales estudiados, en colaboración con médicos y técnicos de los hospitales

intervinientes. Dado que el interés se centra en estudiar el sistema dinámico del corazón, considerando la secuencia completa de latidos (normales y ectópicos) se realizó una inspección visual de todos los registros, previo a su clasificación, para eliminar los posibles artefactos. Un artefacto se produce cuando el software no ha detectado correctamente el complejo *QRS*. En esta Tesis se utilizan series de más de 40.000 latidos, con menos del 8% de artefactos, y sin segmentos de artefactos superiores a 20seg.. En la Fig. 3.6 se puede observar una serie con y sin artefactos de un paciente del grupo control.

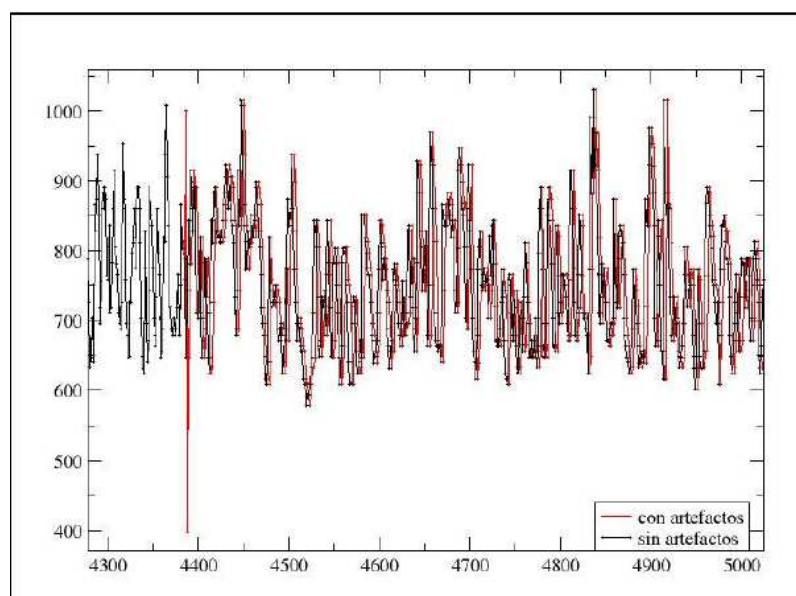


Figura 3.6: Series temporales de un individuo sano (línea negra) y después de la eliminación de artefactos (línea roja). Extraído de [4]

1. Grupo Control

A este grupo pertenecen los adultos sanos mayores de 15 años en estado de salud aparente. Es decir, aquellos que no presentan síntomas de ningún tipo de enfermedad, ni enfermedades crónicas como diabetes, ni consumen ningún tipo de medicación. Deben presentar Holter dentro de los parámetros normales. Los criterios para definir normalidad fueron: frecuencia cardíaca mayor a 40 por min.; pausas nocturnas menores a 2seg.; ectopías ventriculares y auriculares

menores a 100 en cada caso en 24hs.; y ausencia de bloqueos o trastornos de la conducción. En total se analizaron 36 individuos adultos sanos de ambas bases de ECG.

2. Grupo E.V.

Las extrasístoles ventriculares (E.V.) pueden observarse tanto en corazones sanos como en los que tienen cardiopatías estructurales. Se suele descartar una patología base siempre que las extrasístoles no sean muy frecuentes, con formas complejas, o que el paciente manifieste síntomas. Recientemente se ha cuestionado la relación entre estas arritmias y la función ventricular, lo que nos lleva a redefinir en este sentido los límites de salud-enfermedad. En este trabajo los pacientes de este grupo son aquellos con más de 100 E.V. en 24hs. En total se analizaron 28 pacientes adultos con E.V.

3. Grupo I.C.C.

La insuficiencia cardíaca congestiva (I.C.C.) es un síndrome y su diagnóstico es clínico; resulta de trastornos ya sea estructurales o funcionales, que interfieren con la función cardíaca. Se analizaron 28 registros de pacientes adultos. En la práctica clínica se utilizan distintas clasificaciones para cuantificar la gravedad del síndrome. Entre éstas se encuentran la clasificación funcional de la New York Health Association (NYHA) y de la European Society of Cardiology basada en la Fracción de Eyección (índice de daño estructural) [14]. Sin embargo no siempre existe correlación en cuanto al pronóstico y evolución de los individuos entre ambas clasificaciones.

3.3. Análisis no lineal de las series

En el análisis de la dinámica no lineal del sistema cardiovascular a través de la señal de intervalos RR se utilizan parámetros como:

1. El exponente β que caracteriza el comportamiento de f^β del espectro de potencias de la señal.

2. La dimensión de correlación del espacio de fase de coordenadas retrasadas creado a partir de los intervalos RR .
3. El exponente de Lyapunov más grande y positivo, que suele cuantificar la impredecibilidad de la serie.

Para obtener la dimensión de correlación o el exponente de Lyapunov de una serie temporal hay que trabajar en el espacio de fase, el problema es que no siempre se conoce la dimensión del espacio de fase. Este hecho está relacionado al desconocimiento del número de ecuaciones diferenciales que intervienen. En el Capítulo 2 se han modelado las características autonómicas del músculo cardíaco utilizando 3 variables, sin embargo la intervención del sistema neurohormonal en la regulación del corazón vivo, hace suponer que este número es solamente un valor mínimo. Una herramienta útil para encontrar tal dimensión es el **método de falsos vecinos**.

Como se detalló en la Introducción General, la base teórica del método en sistemas determinísticos es que los puntos cercanos en el espacio de fase reconstruido permanecen de esta forma en espacios de mayor dimensión. Esto es cierto si la **dimensión de embedding o inmersión** (m_0) es suficientemente elevada como para desplegar la estructura del atractor. El método de falsos vecinos provee entonces información acerca de la dimensión de embedding que se define justamente como el valor mínimo de la dimensión espacial donde satura la dimensión fractal del atractor.

El método de falsos vecinos es robusto a la presencia de ruido si la dimensión de embedding (la que notamos como m_0) se determina como el valor donde el número de falsos vecinos aproxima a un valor constante. Se ha considerado como criterio para determinar la dimensión de embedding, que la diferencia $x(d+1) - x(d) < 0,005$. Una contribución aleatoria produce una meseta en la curva de falsos vecinos. Esta contribución puede deberse a un ruido de medida o puede ser de origen fisiológico. Ya que el intervalo RR se determina con 8ms. ($< 2\%$) de error, no hay razón para pensar que el error sea distinto en individuos sanos o con E.V. o con I.C.C. si todos los Holter fueron tomados con la misma metodología. En todo caso la contribución

del ruido de medida debería ser de aproximadamente 2% – 3% como se verifica efectivamente en los individuos sanos.

En análisis previos a esta tesis, se han calculado los valores de falsos vecinos para las series de E.C.G.. A continuación se detallan los resultados obtenidos para la dimensión de embedding [4].

1. Grupo Control

La dimensión de embedding se mantuvo entre 7 y 10 para todos los casos controles, cualquiera sea la base de datos de origen (ver Fig. 3.7). También se calculó la FRACCIÓN RESIDUAL DE FALSOS VECINOS A DIMENSIÓN 10 (FNNF10), índice propuesto en [4], se debe a que en ciertos casos patológicos no es posible calcular la dimensión de embedding. Este índice se mantuvo por debajo de 0.03 en individuos sanos y permite comparar todas las curvas cuantitativamente.

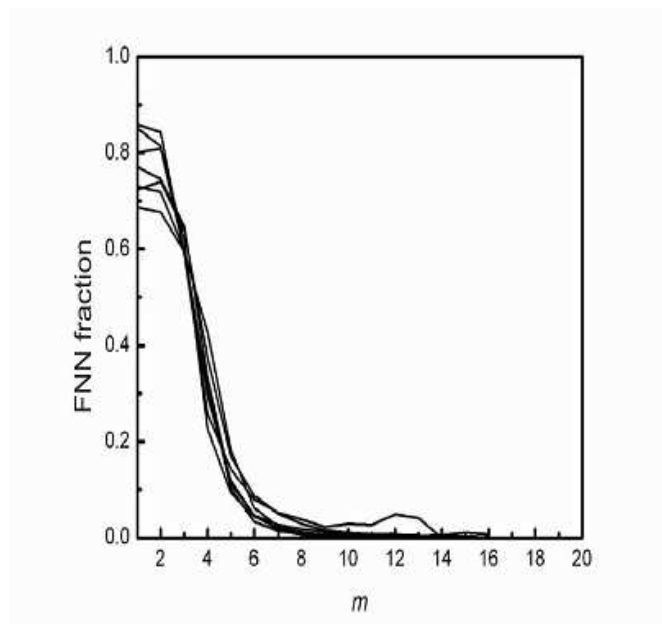


Figura 3.7: Curvas de falsos vecinos para individuos sanos. Cada curva representa un paciente. Extraído de [5].

2. Grupo E.V.

Los pacientes con extrasístolia ventricular sufren un aumento de la dimensión de embedding. Este aumento presenta una correlación con el número de extrasístoles en 24hs. (ver Fig. 3.8). Existe una considerable superposición entre el grupo control y el grupo E.V. que corresponde a individuos con menos de 3.000 E.V. en 24hs. (ver Fig. 3.10). FNNF10 también muestra un aumento en los pacientes con E.V. de todas las edades, permitiendo diferenciar con el grupo control (ver Fig. 3.9).

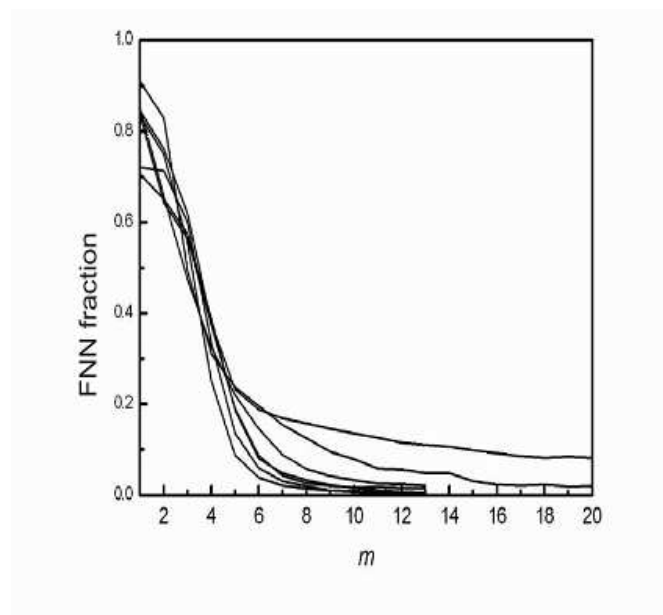


Figura 3.8: Falsos Vecinos en pacientes con ectopías ventriculares. Extraído de [5].

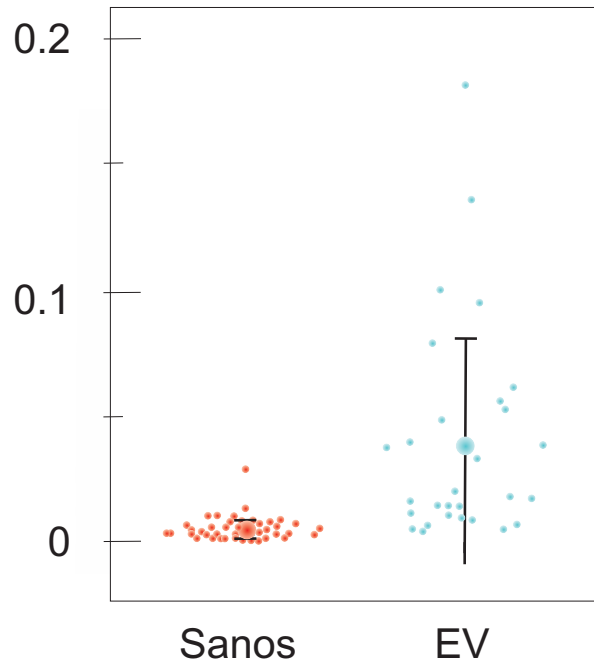


Figura 3.9: Resultados de FNNF10 para pacientes sanos y con E.V.

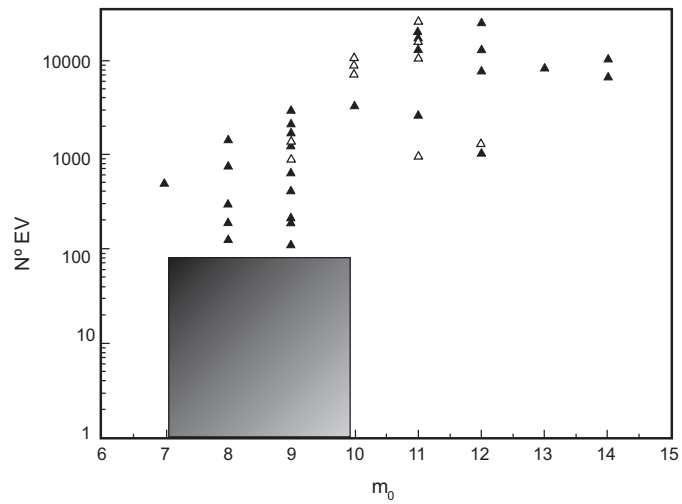


Figura 3.10: m_0 vs. el número de extrasístoles ventriculares en 24hs.. Los símbolos llenos corresponden a pacientes adultos y los símbolos vacíos a niños. Extraído de [4].

3. Grupo I.C.C.

Para pacientes con insuficiencia cardíaca no siempre es posible determinar cla-

ramente una meseta en la curva de los falsos vecinos (ver Fig. 3.11). En este punto, se decidió definir FNNF10, que se relaciona con el ruido residual presente en el sistema. Este grupo mostró valores de FNNF10 de hasta 0.3.

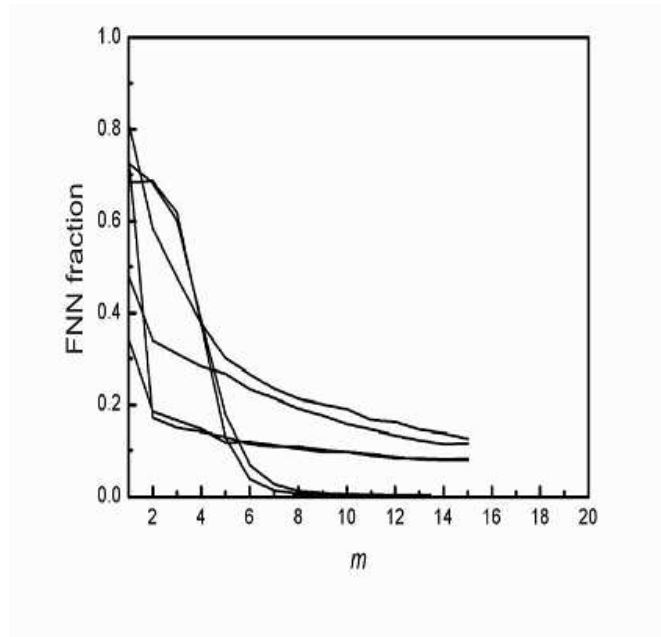


Figura 3.11: Falsos Vecinos en pacientes con insuficiencia cardíaca congestiva, se observan curvas para las cuales no es posible calcular la dimensión de embedding. Extraído de [5].

La dificultad para el cálculo de la dimensión de embedding por el método de falsos vecinos podría adjudicarse a que la serie temporal puebla más espaciadamente el espacio de fases. Es decir hay en el grupo I.C.C. (y en menor medida en el grupo E.V.) una contribución aleatoria (o de alta dimensión) que no puede ser atribuida a error de medida y podría tener origen fisiológico (ver Fig. 3.12). Esta posibilidad es la que deseamos explorar a continuación.

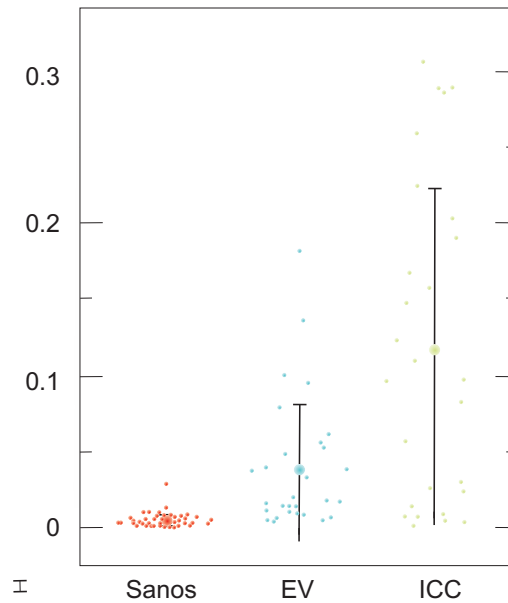


Figura 3.12: Comparación de FNNF10 para pacientes sanos, con E.V. e I.C.C.

3.4. Resultados

El estudio realizado en esta Tesis pone de manifiesto la existencia de una contribución aleatoria a la variabilidad de la frecuencia cardíaca de los grupos nosológicos mencionados de origen fisiológico que es necesario caracterizar.

3.4.1. Promediado de la serie

Consideramos una serie de longitud M , y construimos una nueva pero tomando promedio cada N datos; obteniendo una nueva serie de M/N datos (ver esquema 3.13).

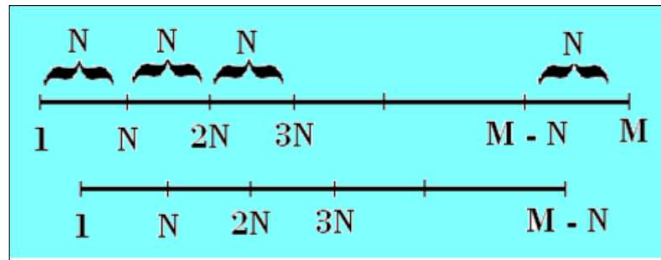


Figura 3.13: Esquema que representa M datos, de los cuales se toma 1 cada N valores promediados para construir la nueva serie temporal.

Esta nueva serie mantiene el comportamiento de baja frecuencia (ver Fig. 3.14).

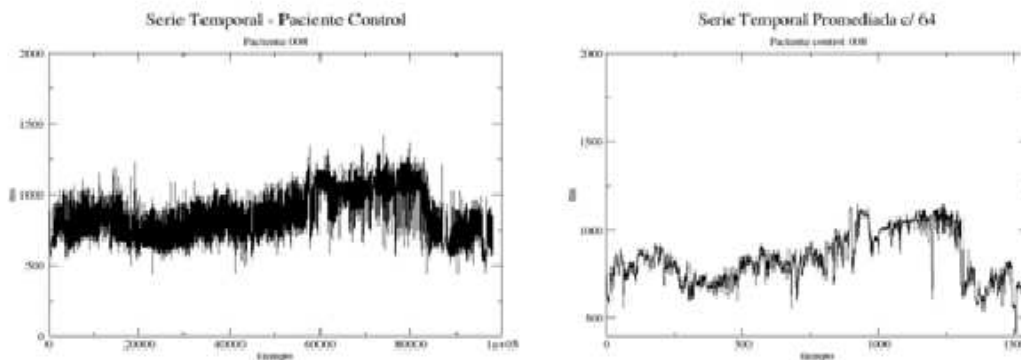


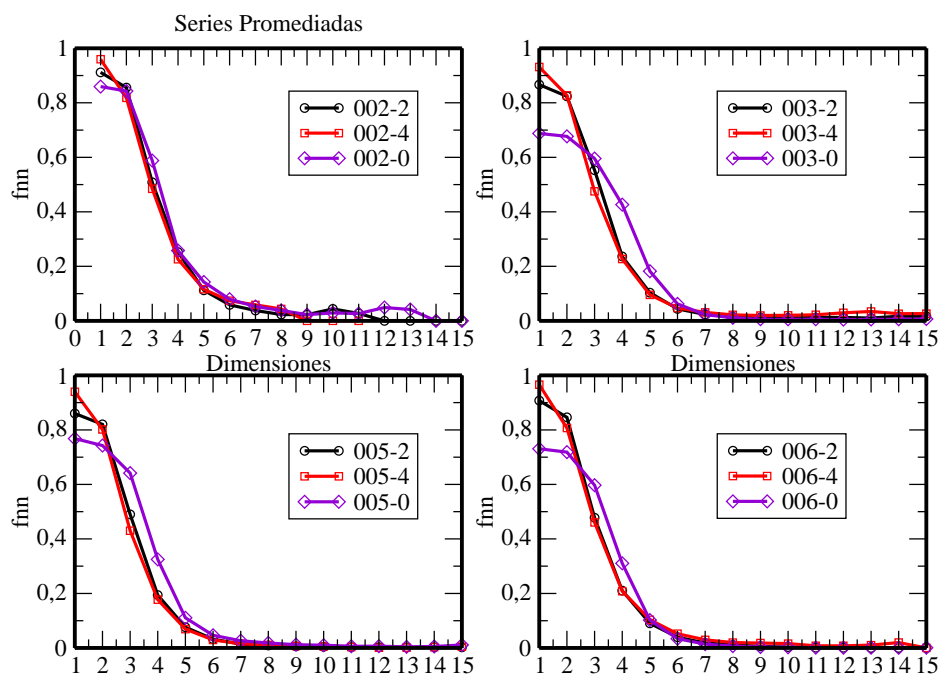
Figura 3.14: Comparación entre la serie original (izq.) y la serie de los promediados cada N (der.).

Se consideró la dimensión de embedding como medida invariante. Es importante destacar que el método utilizado es robusto: para series con más de 20000 datos los resultados son independientes del número de datos. Este límite se tuvo en cuenta para la construcción de las series.

1. Grupo Control

Se observó que es posible formar una serie nueva considerando el promedio de cada N valores de la serie original, obteniendo la misma dimensión de embedding (ver Fig. 3.15 correspondientes a la Base de Datos del GSC y las restantes, Fig. 3.16 a 3.19) a la Base del M.I.T.).

Grupo Control



Grupo Control

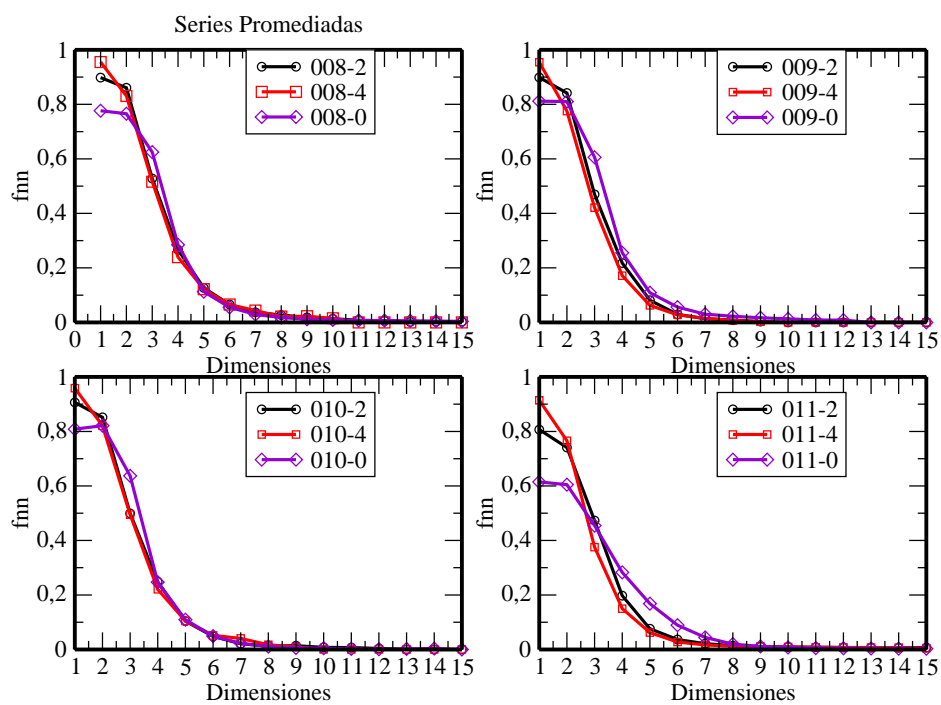
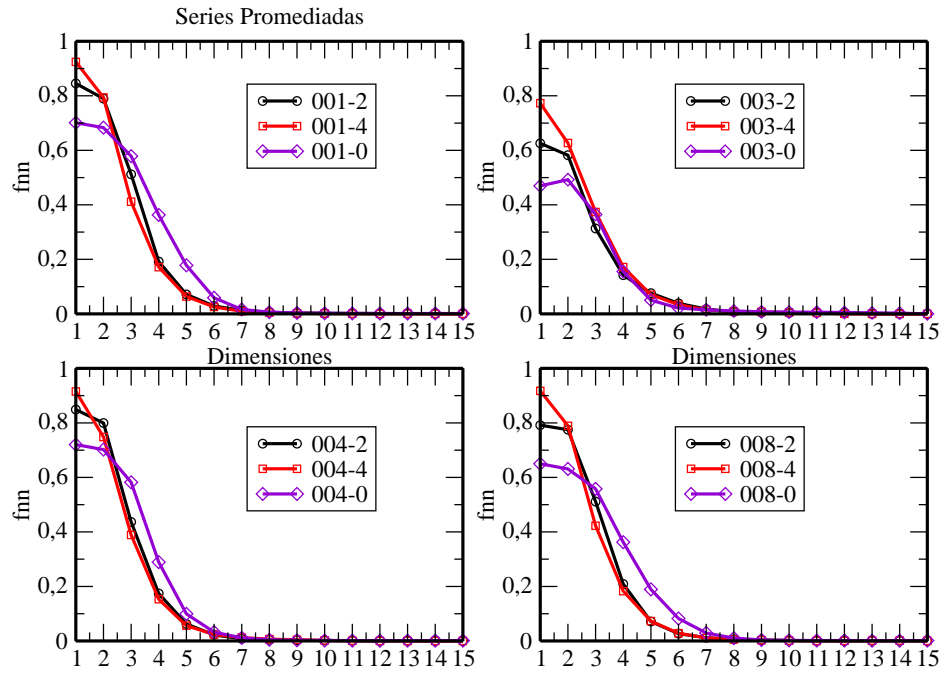


Figura 3.15: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para cada paciente control del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

Grupo Control



Grupo Control

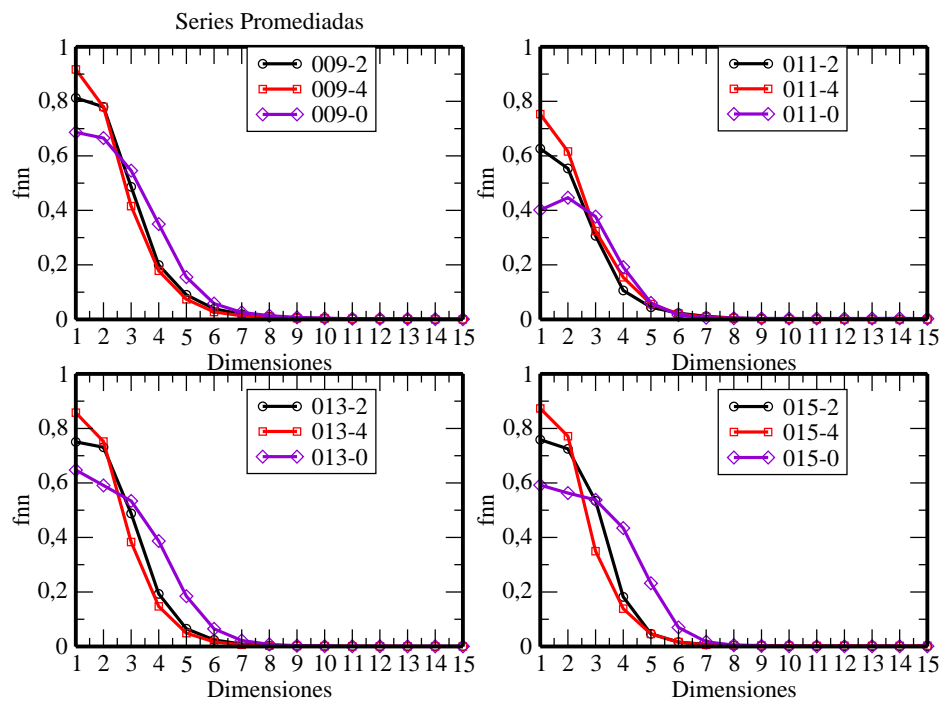
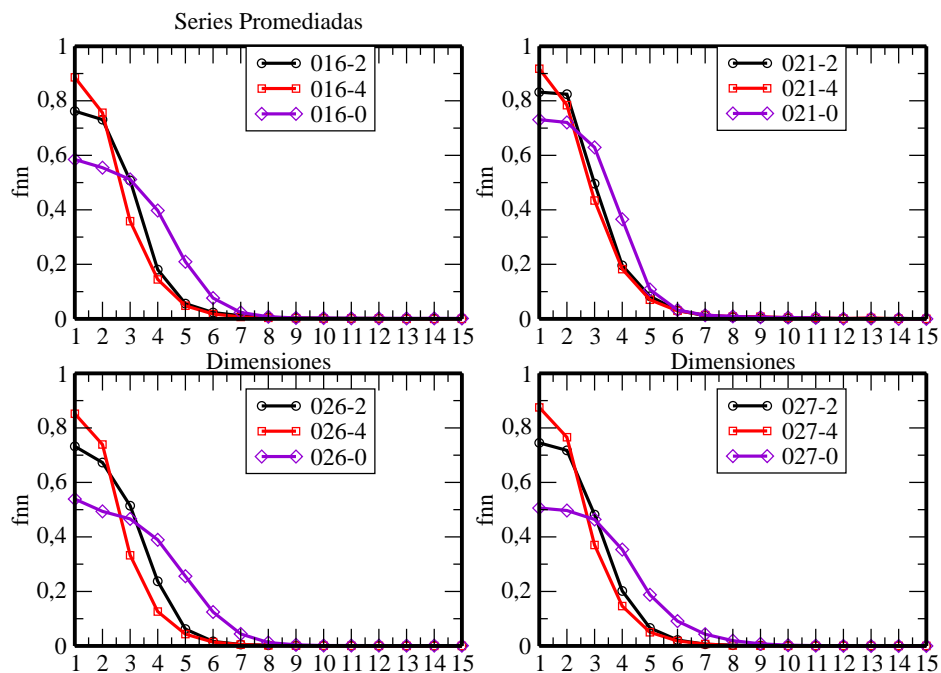


Figura 3.16: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

Grupo Control



Grupo Control

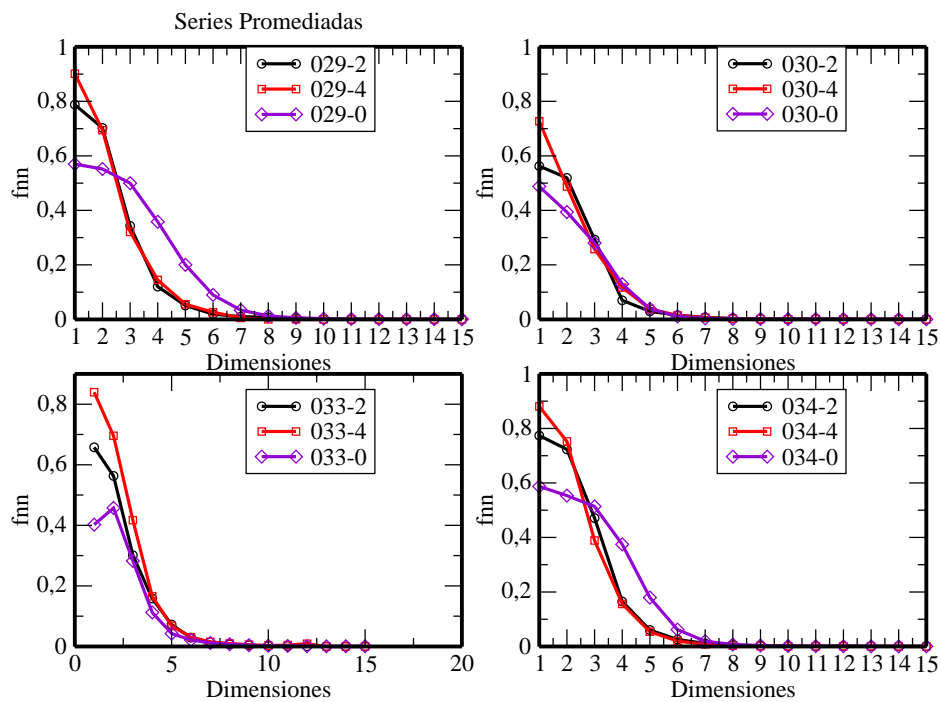
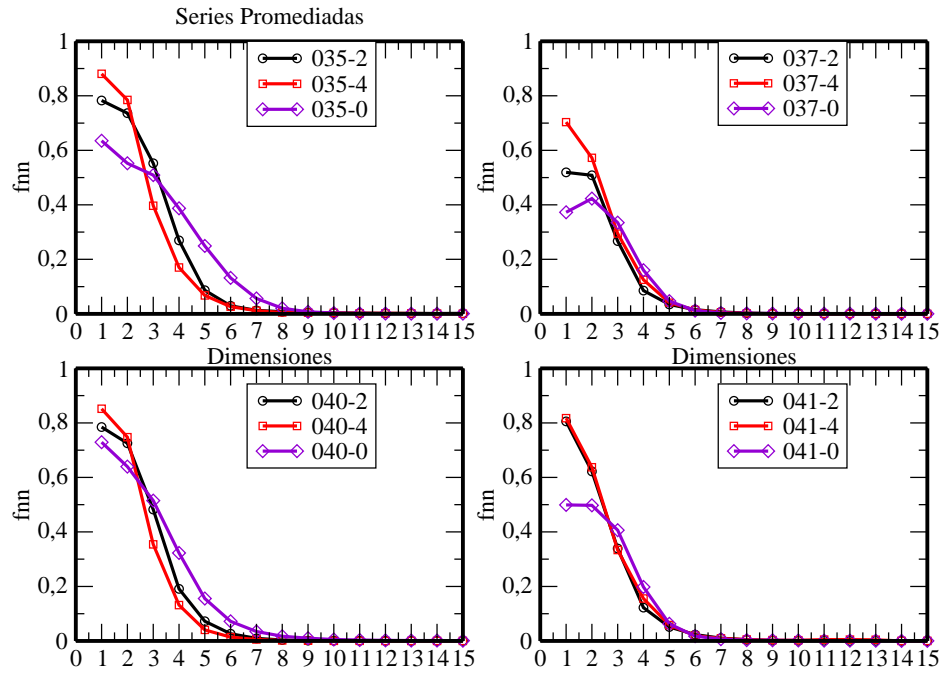


Figura 3.17: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

Grupo Control



Grupo Control

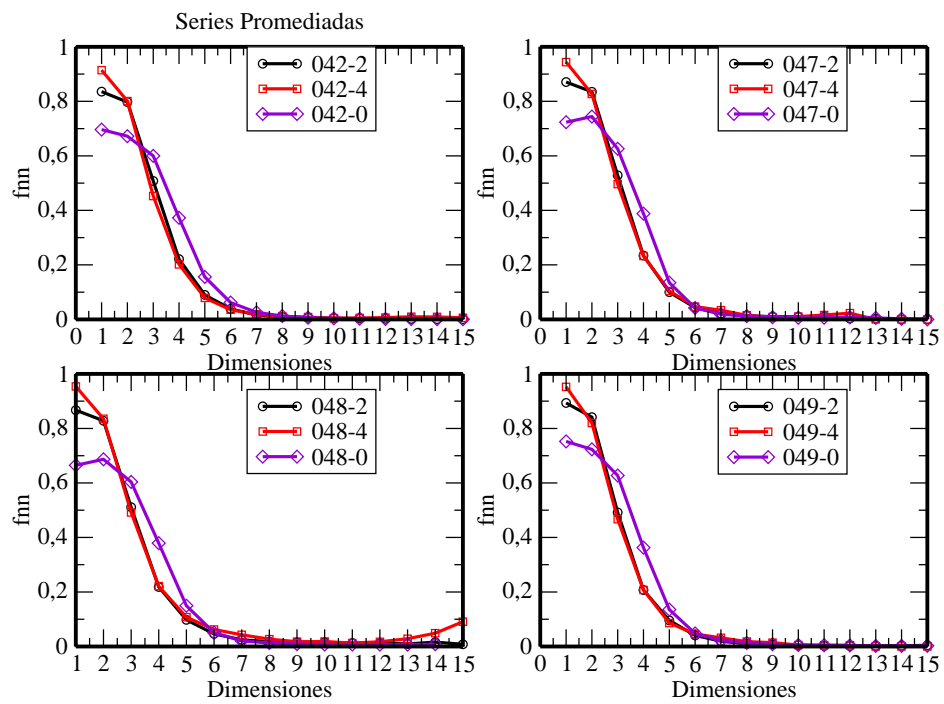


Figura 3.18: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

Grupo Control

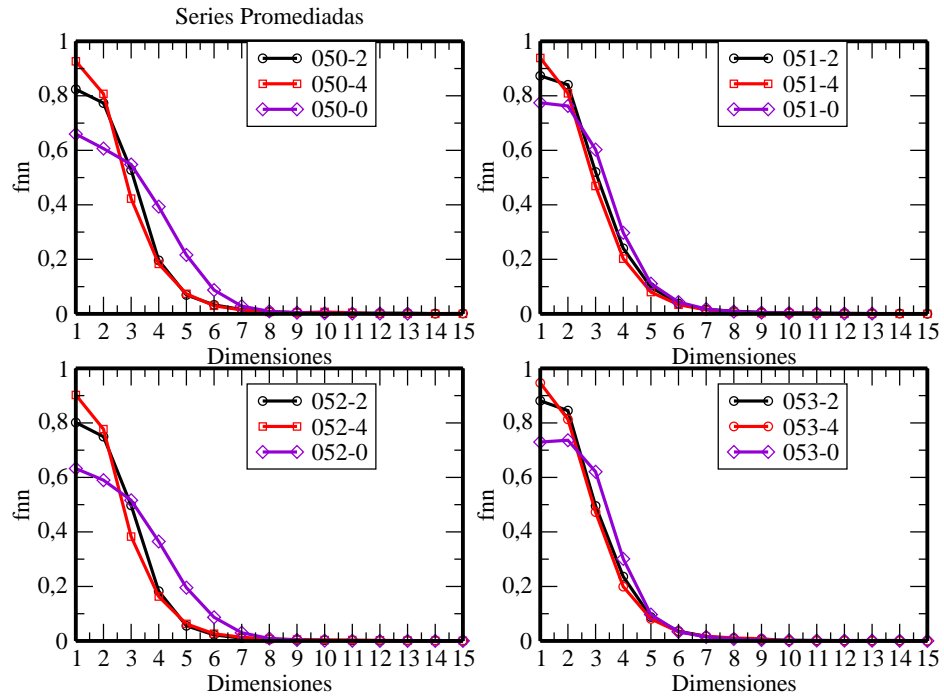


Figura 3.19: Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

De las figuras anteriores se puede obtener el valor de m_0 , el que se corresponde con aquel valor la dimensión de valores de la pendiente de la curva de FNN menor a 0,005. Estos resultados se resumen en la siguiente Fig. 3.20.

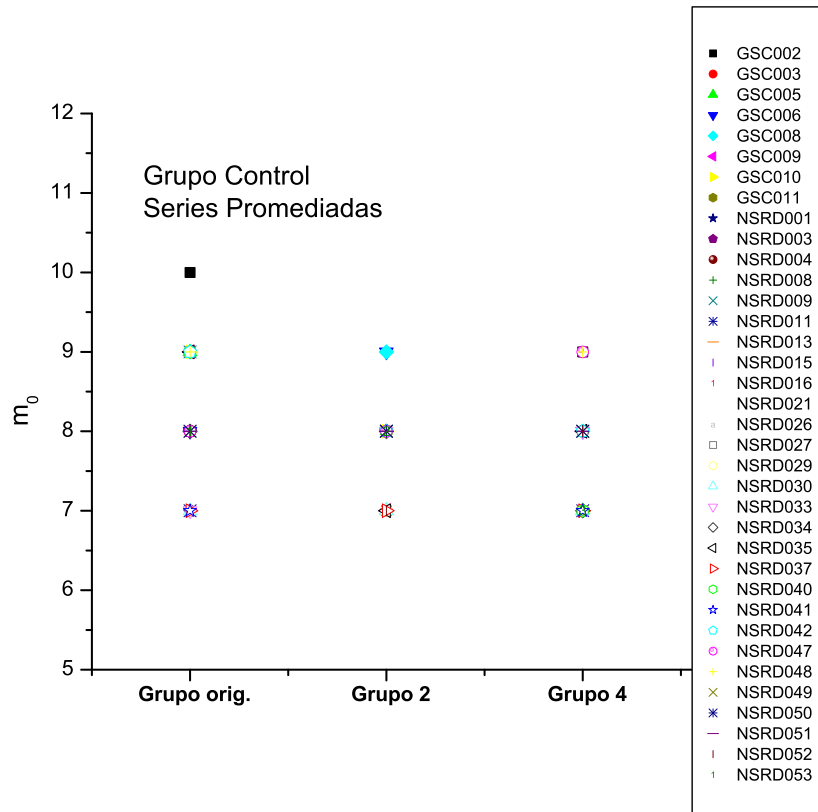


Figura 3.20: Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.

Además, se obtuvieron también los valores de FNNF10 para cada grupo, cuyos valores se resumen en la siguiente Fig. 3.21

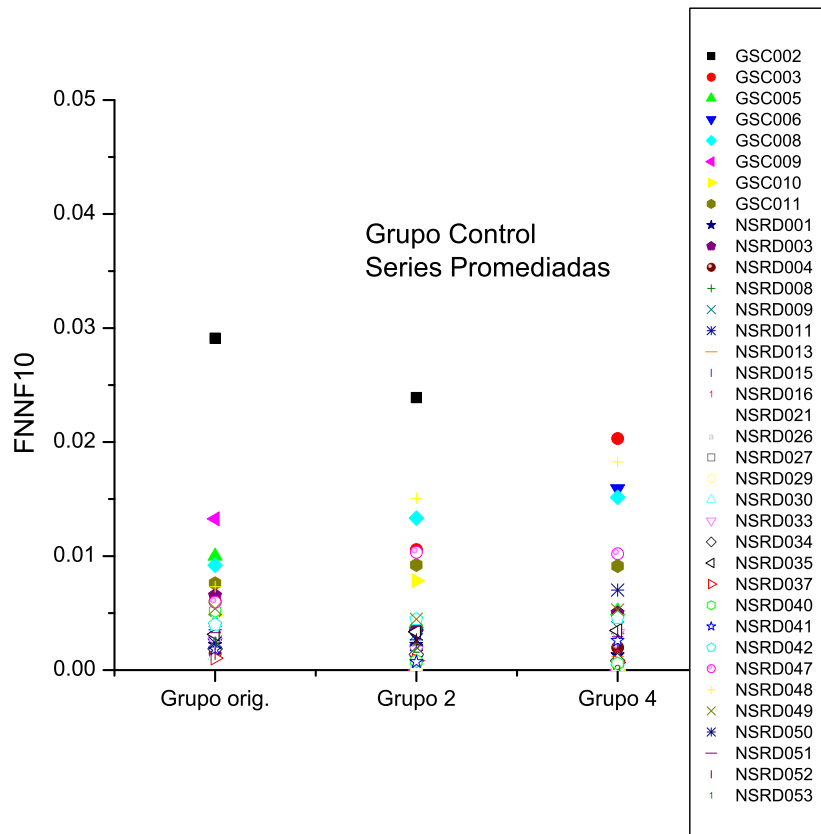


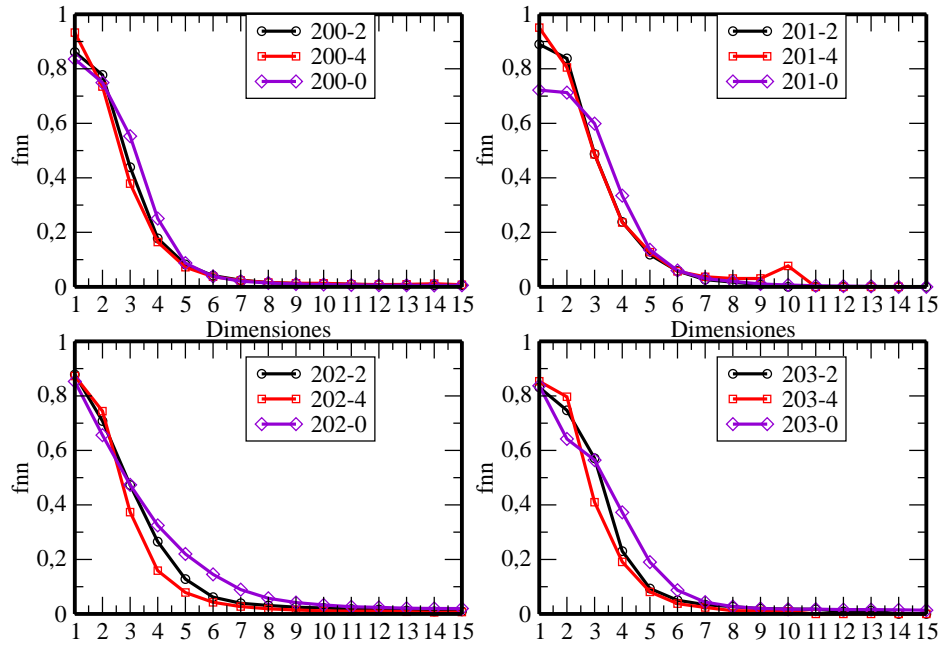
Figura 3.21: Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.

2. Grupo E.V.

El mismo análisis se hizo para el grupo nosológico de pacientes con ectopías ventriculares (E.V.), en las Figuras 3.22 a 3.25 se pueden observar las curvas de falsos vecinos para cada una de las subseries obtenidas a partir del promediado de una dada serie y también se grafica la serie original.

Grupo E.V.

Series Promediadas



Grupo E.V.

Series Promediadas

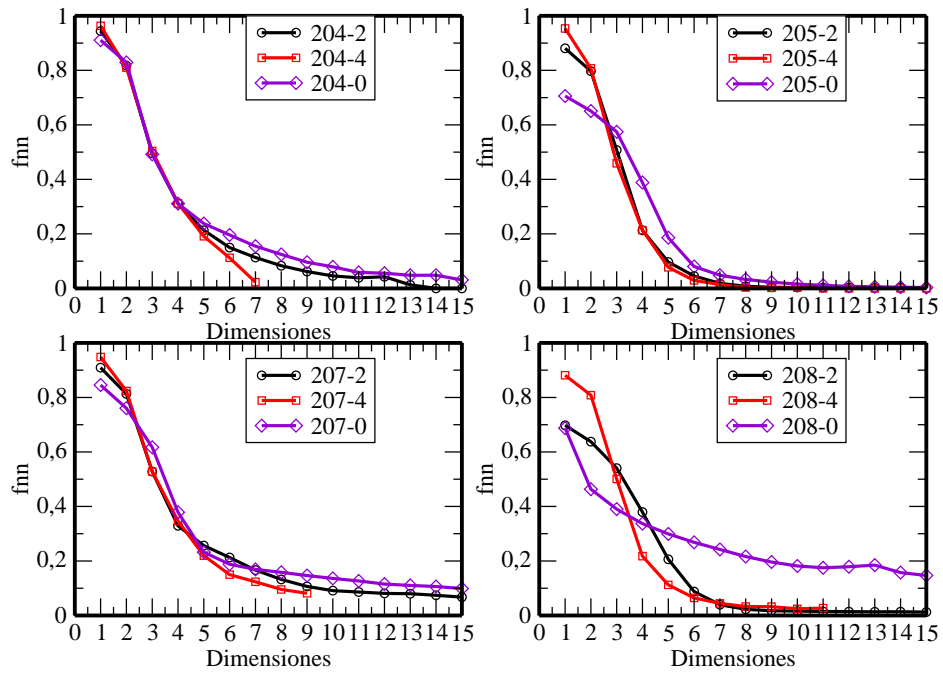
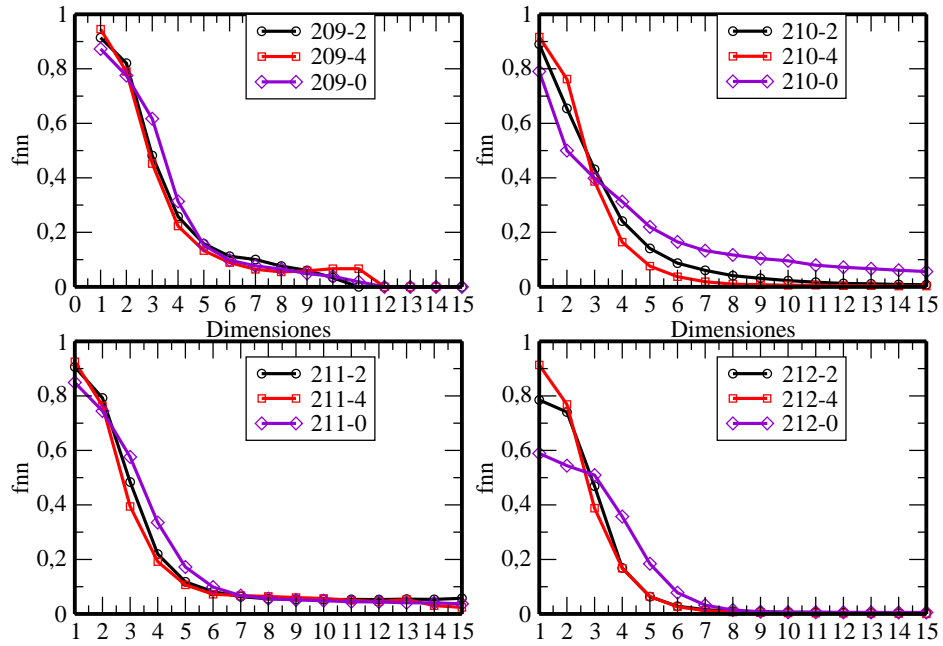


Figura 3.22: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4 .

Grupo E.V.

Series Promediadas



Grupo E.V.

Series Promediadas

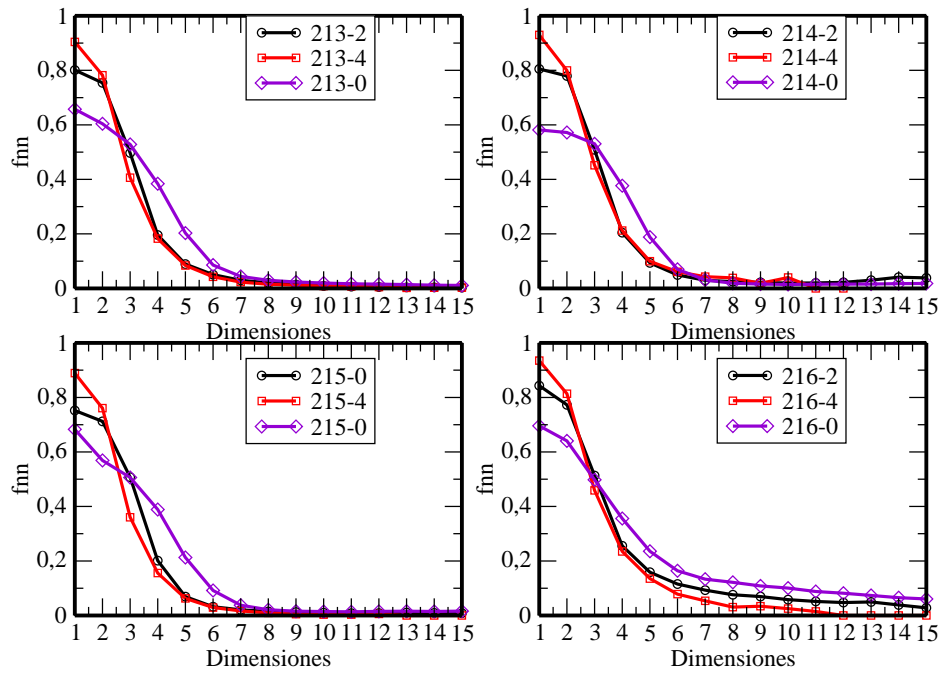
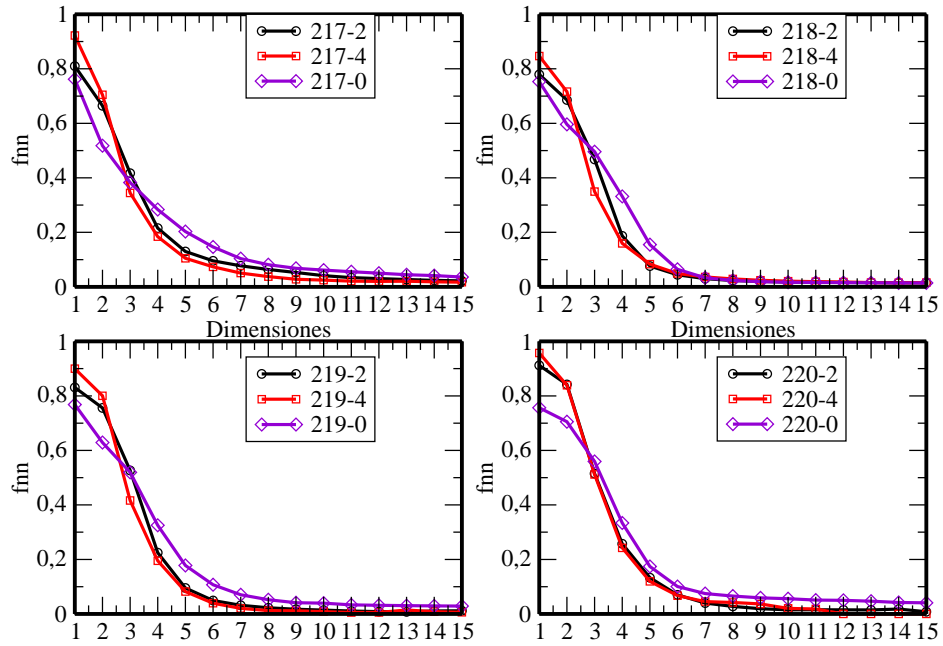


Figura 3.23: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

Grupo E.V.

Series Promediadas



Grupo E.V.

Series Promediadas

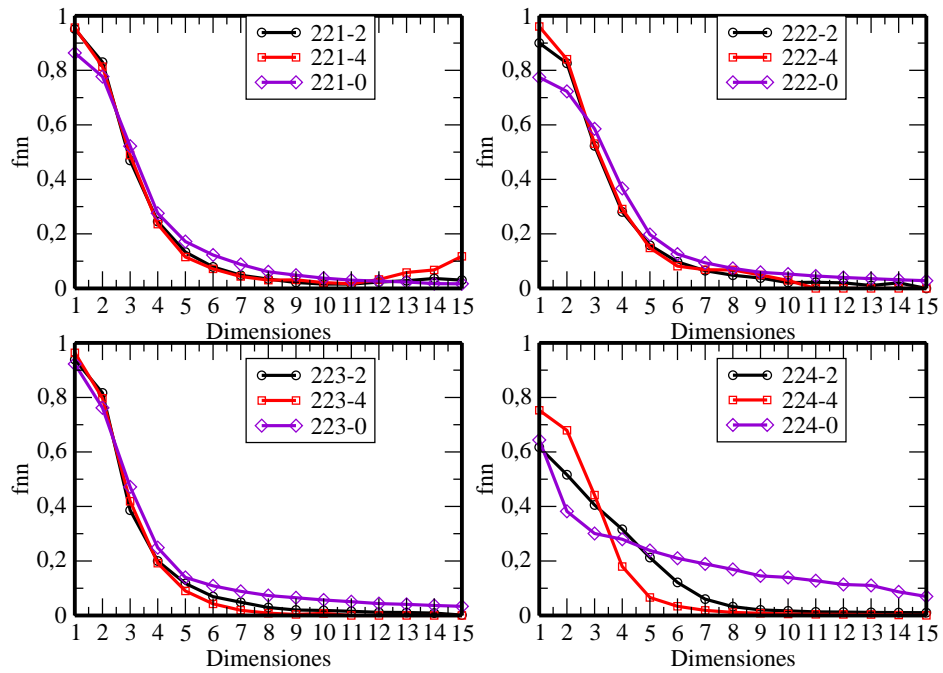


Figura 3.24: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

Grupo E.V.

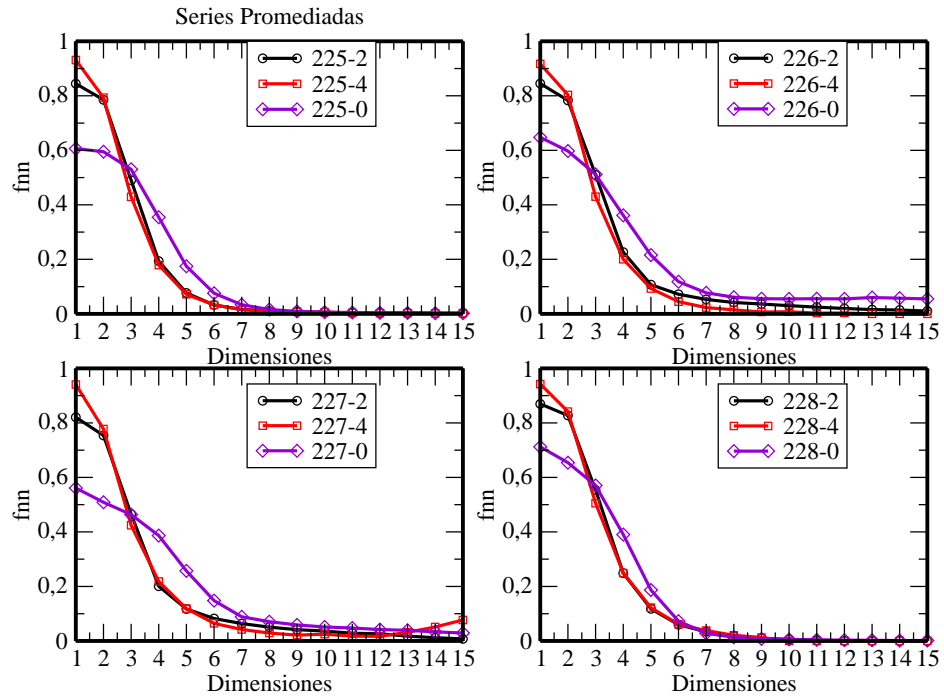


Figura 3.25: Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se promediaron valores de $N = 2$ y 4.

Análogamente al caso anterior, de las figuras se puede obtener el valor de m_0 , el que se corresponde con aquel valor la dimensión de valores de la curva de FNN menor a 0,005. Estos resultados se resumen en la siguiente Fig. 3.26.

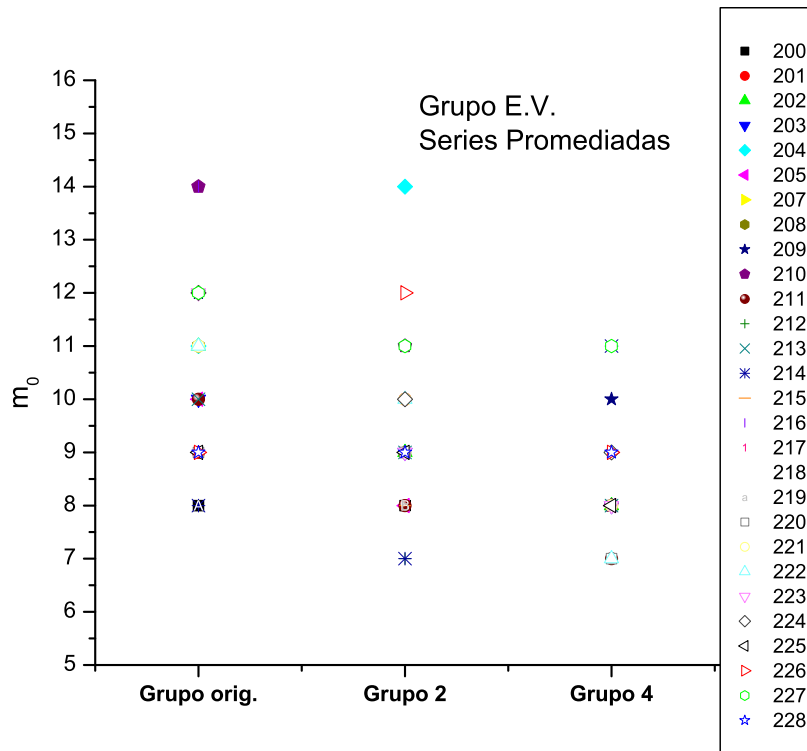


Figura 3.26: Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.

Además, se obtuvieron también los valores de FNNF10 para cada grupo, cuyos valores se resumen en la siguiente Fig. 3.27

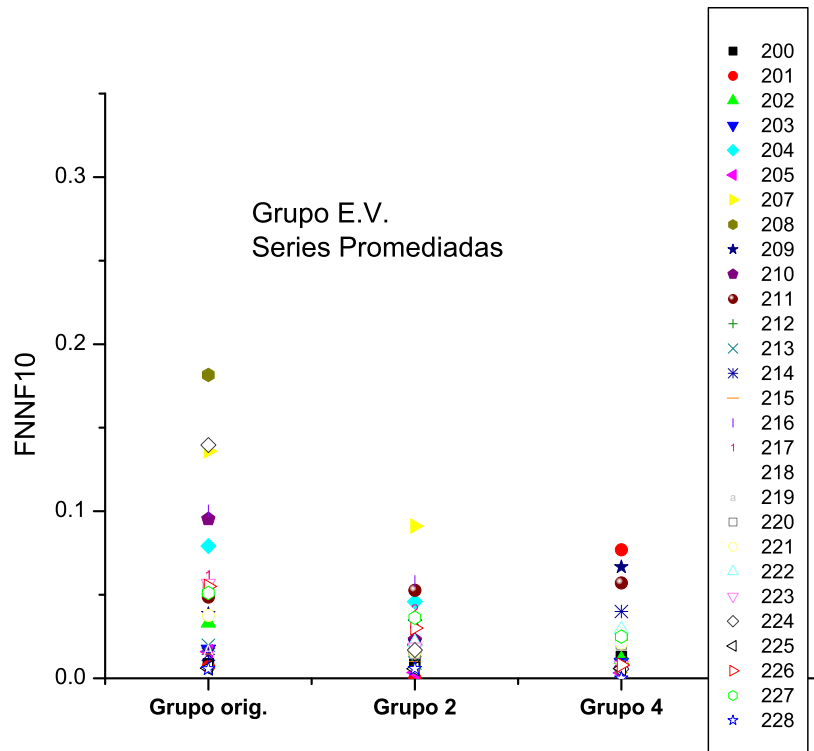


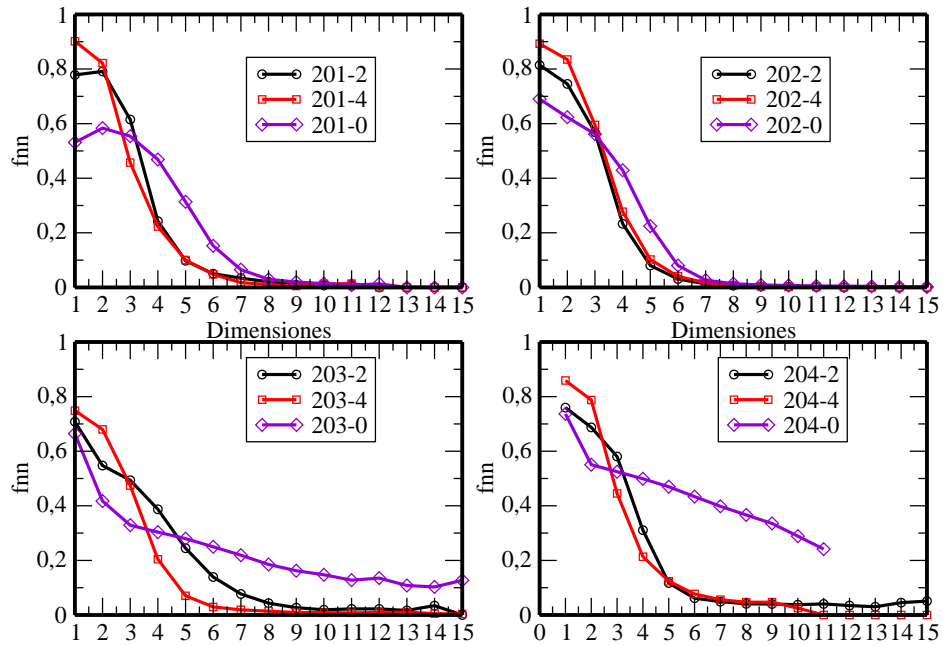
Figura 3.27: Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.

3. Grupo I.C.C.

Para el caso de los pacientes con insuficiencia cardíaca congestiva (I.C.C.), se calculó la curva de Falsos Vecinos para las series originales, de las cuáles no siempre es posible determinar el valor de m_0 , y para las subseries derivadas de ellas para los valores de N iguales a los casos anteriores (ver Fig. 3.28 a 3.31).

Grupo I.C.C.

Series Promediadas



Grupo I.C.C.

Series Promediadas

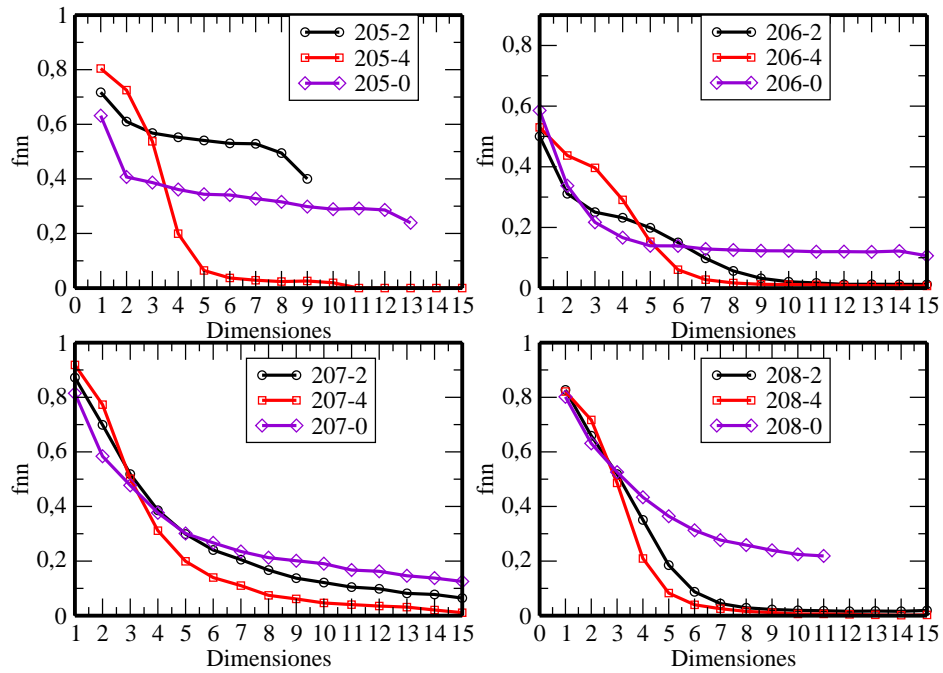
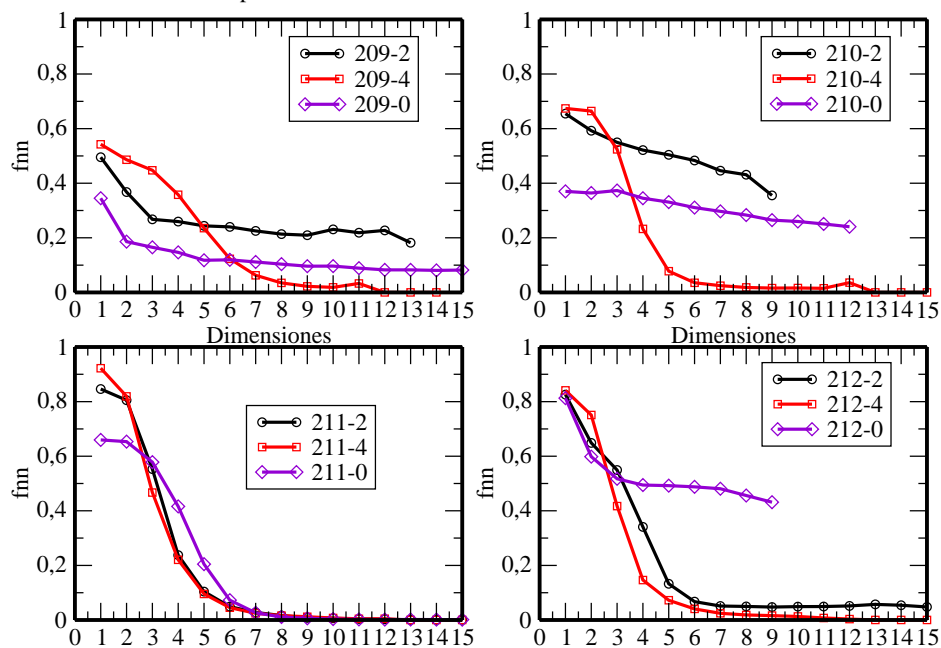


Figura 3.28: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Grupo I.C.C.

Series promediadas



Grupo I.C.C

Series Promediadas

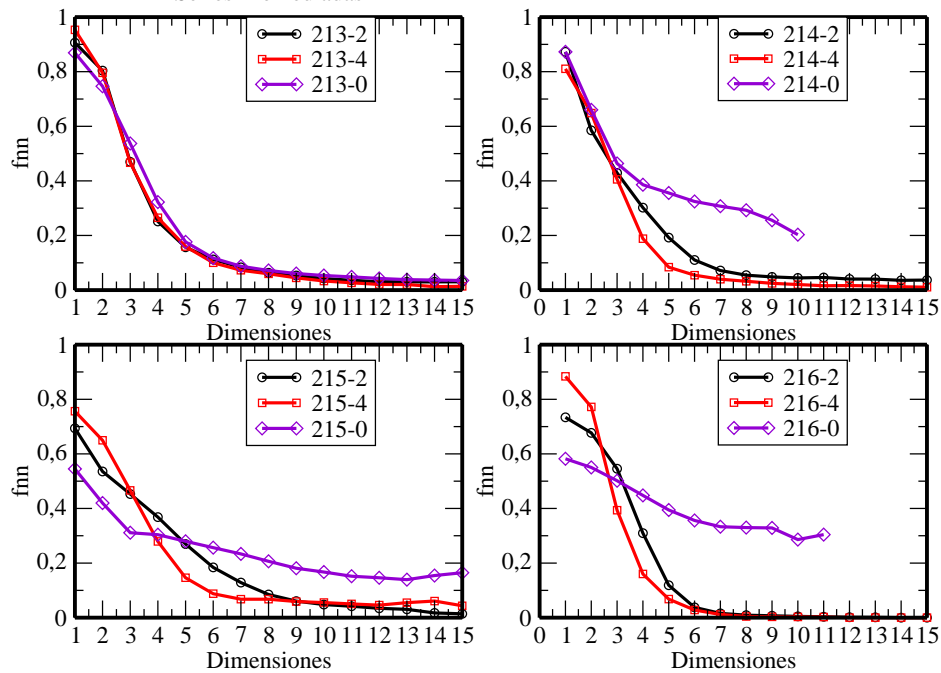
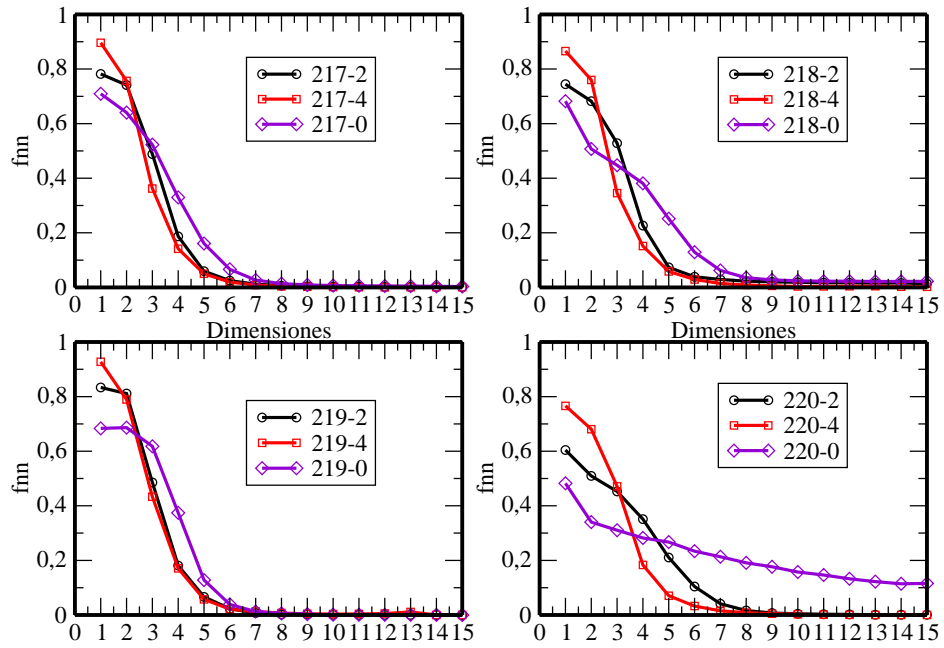


Figura 3.29: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Grupo I.C.C.

Series Promediadas



Grupo I.C.C.

Series Promediadas

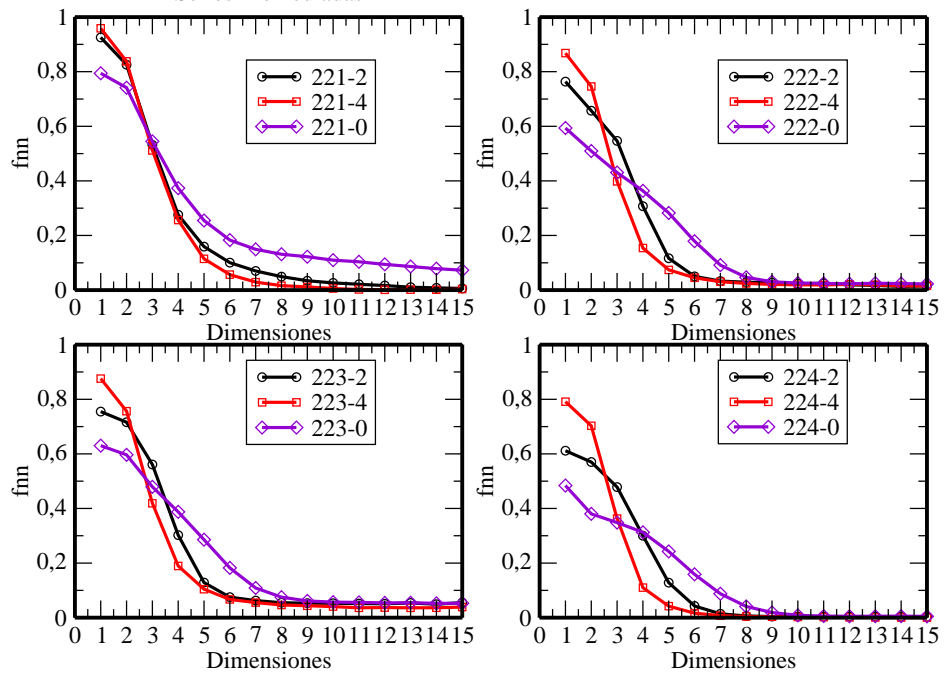


Figura 3.30: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Grupo I.C.C

Series Promediadas

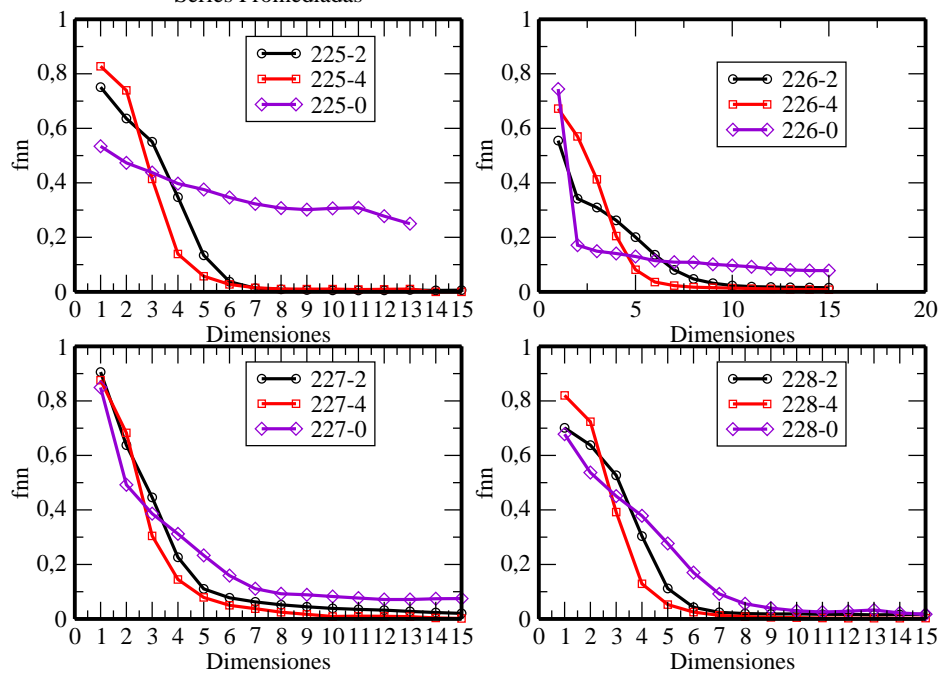


Figura 3.31: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Finalmente se muestra en la figura 3.32 el valor de m_0 que se corresponde con aquel valor de la dimensión, cuya curva de FNN es menor a 0,005.

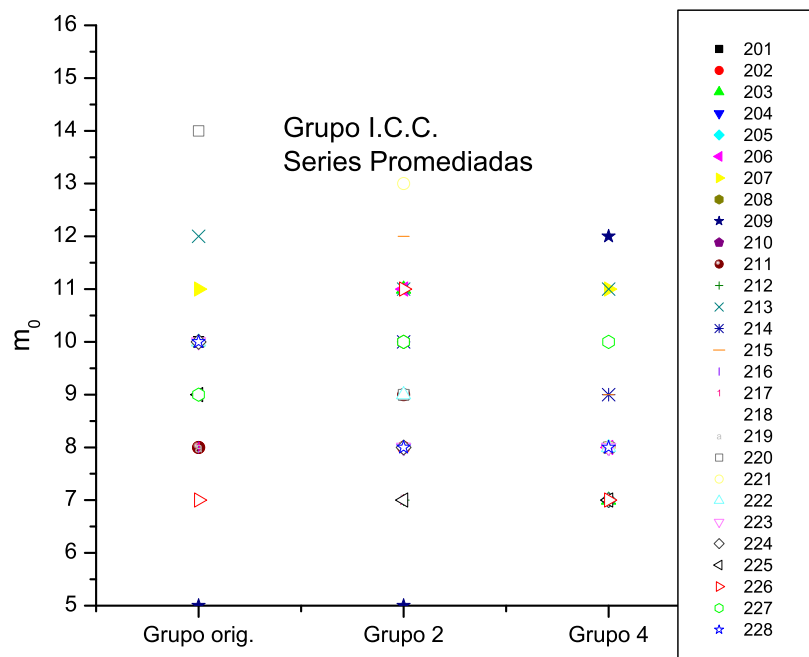


Figura 3.32: Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.

Se obtuvieron también, los valores de FNNF10 para cada grupo, cuyos valores se resumen en la siguiente Fig. 3.33

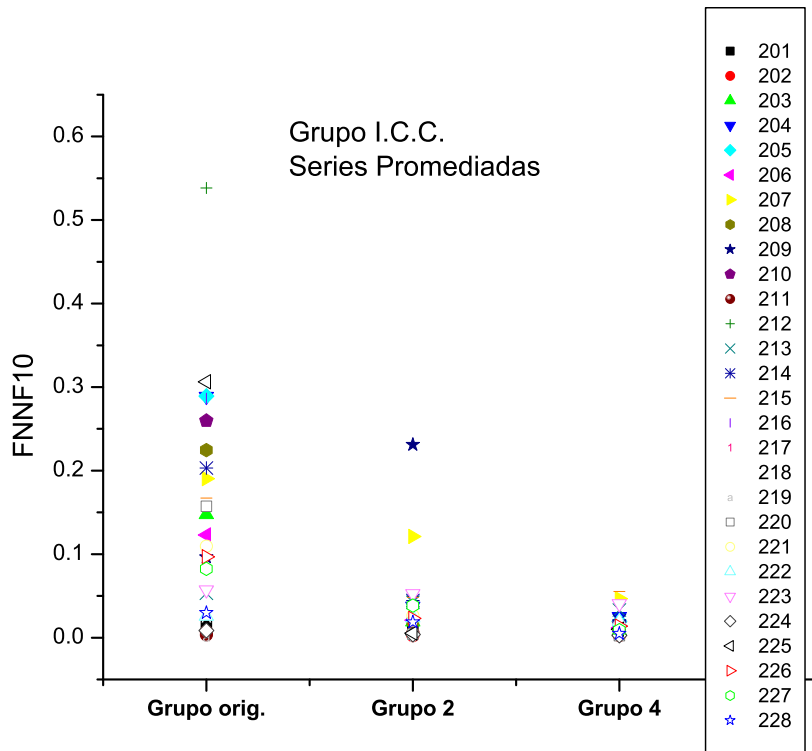


Figura 3.33: Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.

3.4.2. Raleado de la serie

Esta transformación consistió en ralear la serie, con el objetivo de analizar si existe sobremuestreo.

Para ello, consideramos una serie de longitud M , y construimos otra tomando un dato cada N ; obteniendo así una nueva serie de M/N datos (ver esquema 3.34). Se obtuvieron a partir de cada serie distintas subseries, de acuerdo al número de datos que salteamos, es decir valores de $N=2$ y 4 . Nuevamente el límite estuvo impuesto por la robustez del método empleado en la determinación de m_0 .

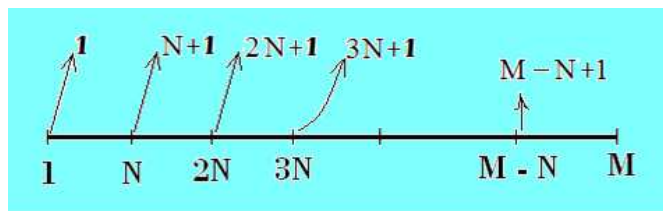


Figura 3.34: Esquema que representa M datos, de los cuales se toma 1 cada N para la nueva serie temporal.

Las nuevas series (por ejemplo la serie raleada cada 64 datos de la Fig.3.35) conservan las características generales en aspecto morfológico, a modo comparativo con el caso anterior se presentan los cálculos para las series raleadas hasta los valores de $N = 4$.

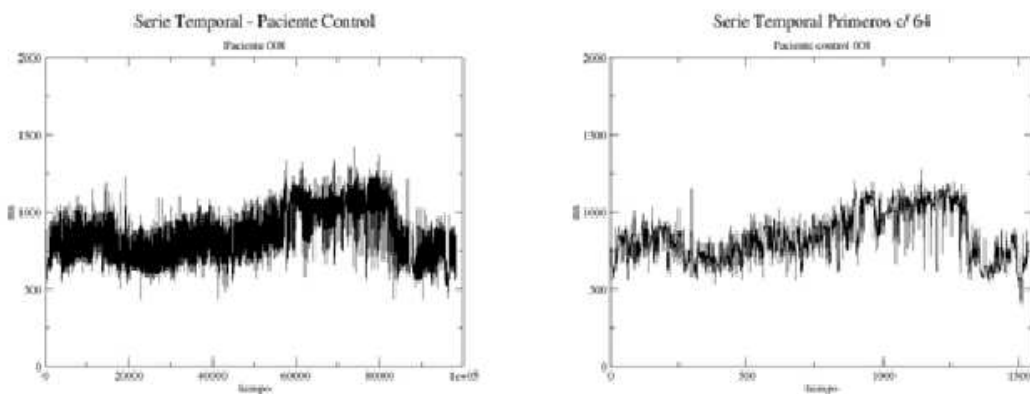
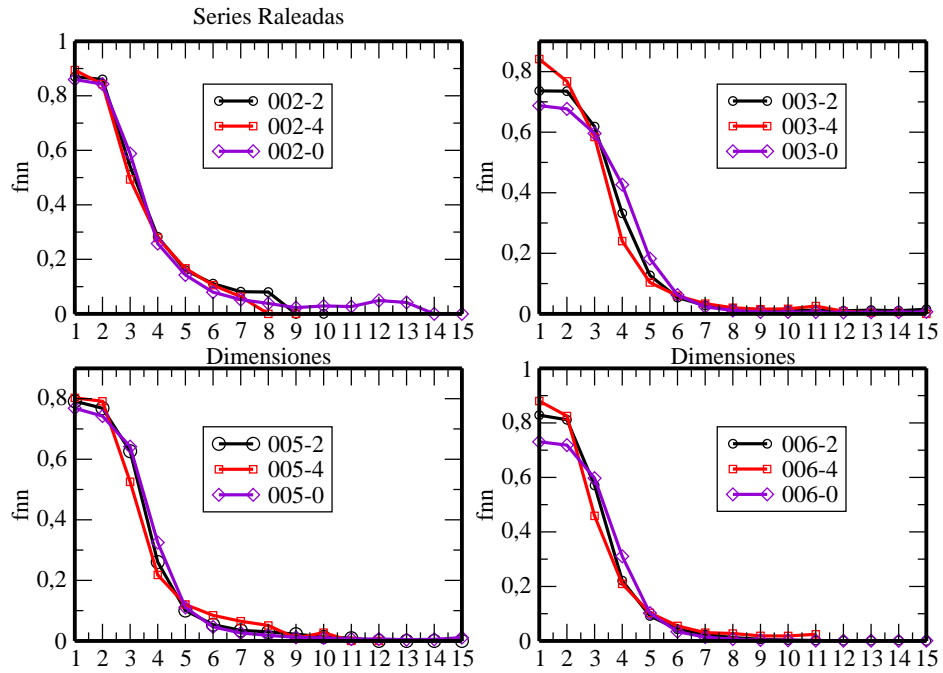


Figura 3.35: Comparación entre la serie original (izq.) y la serie de los primeros cada N (der.).

1. Grupo Control

Se siguieron los mismos estudios que en el caso anterior, pero en esta oportunidad para el raleado de las series (ver Fig. 3.36) correspondientes a la Base de Datos del GSC y las restantes (ver Fig. 3.37 a 3.40) a la Base del M.I.T..

Grupo Control



Grupo Control

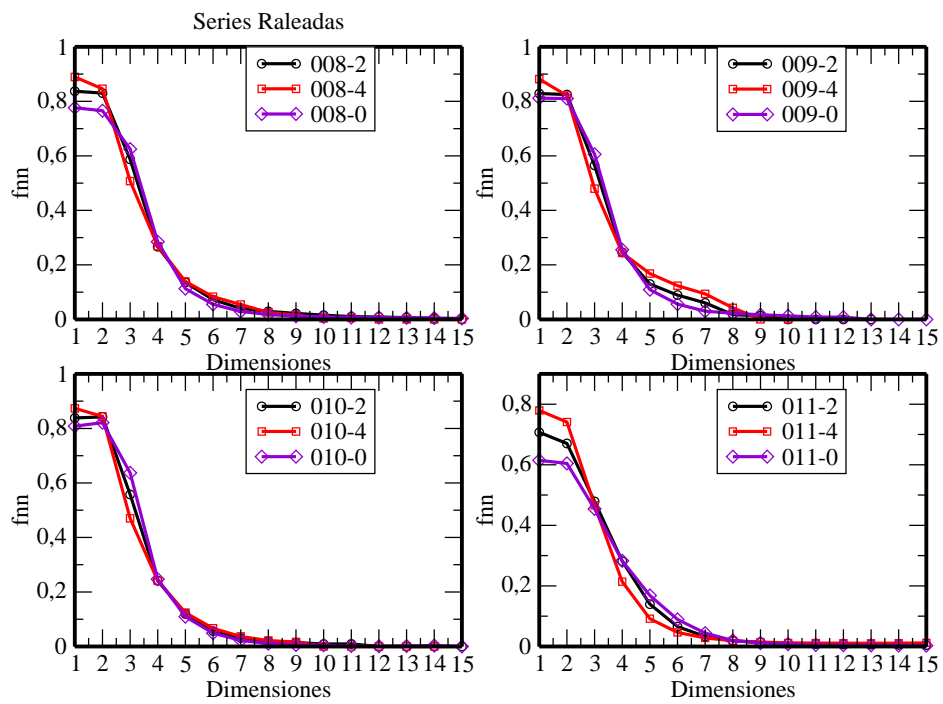
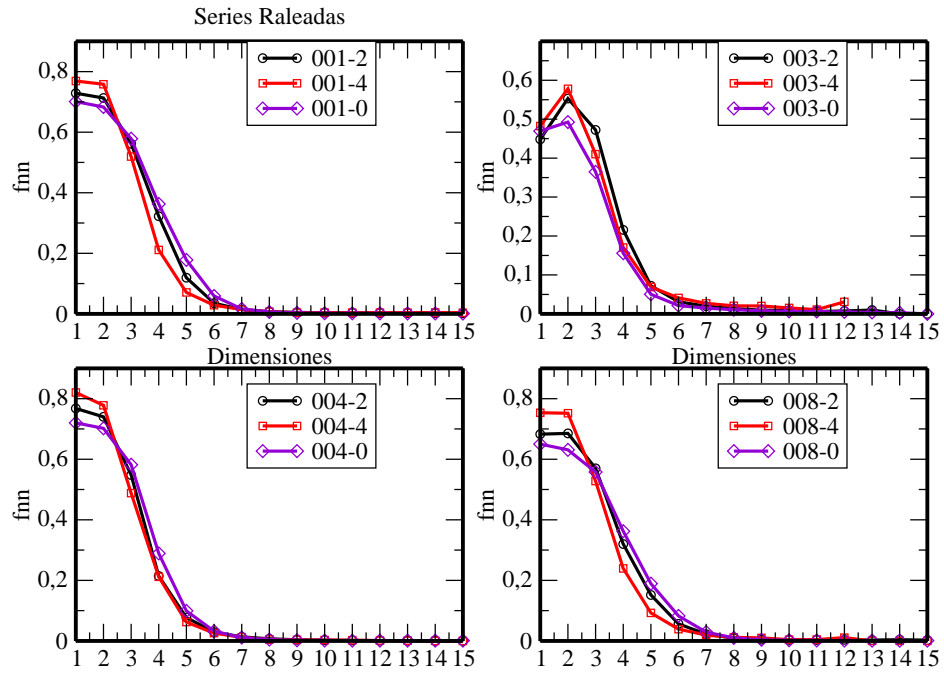


Figura 3.36: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para cada paciente control del G.S.C., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4.

Grupo Control



Grupo Control

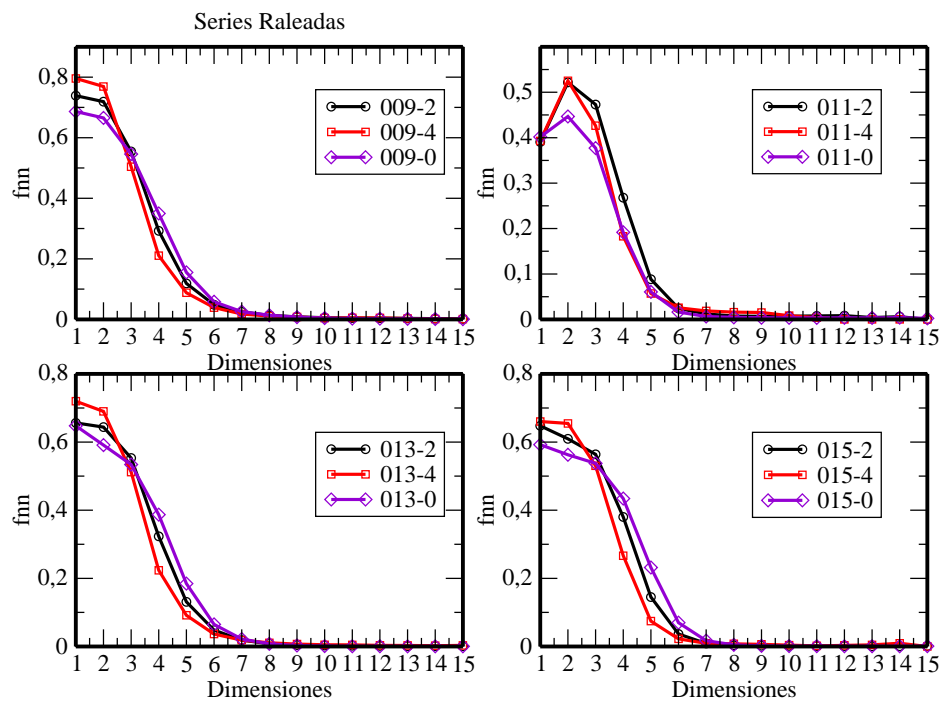
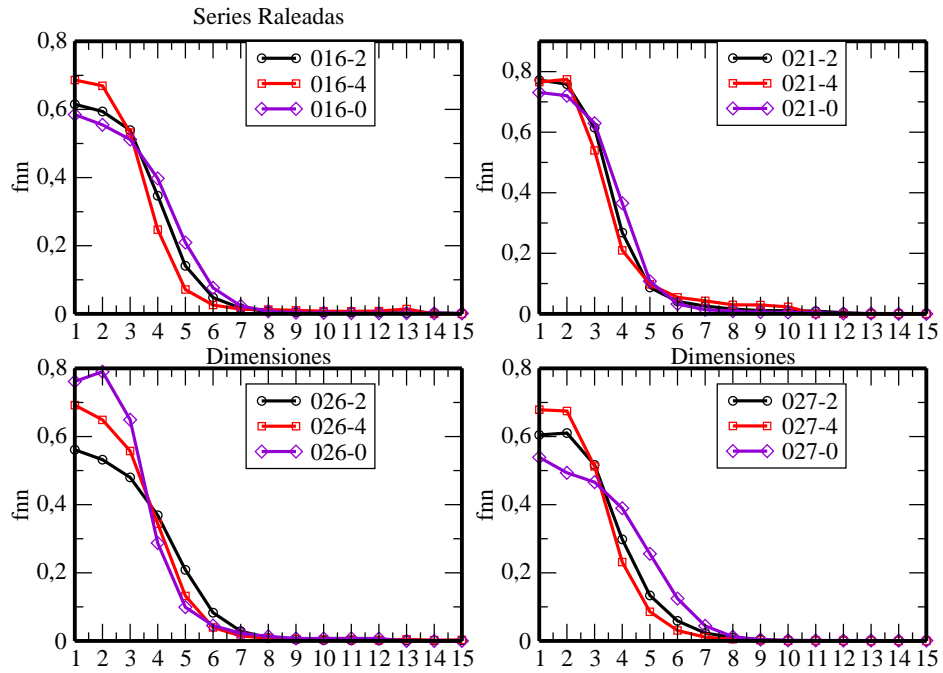


Figura 3.37: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4.

Grupo Control



Grupo Control

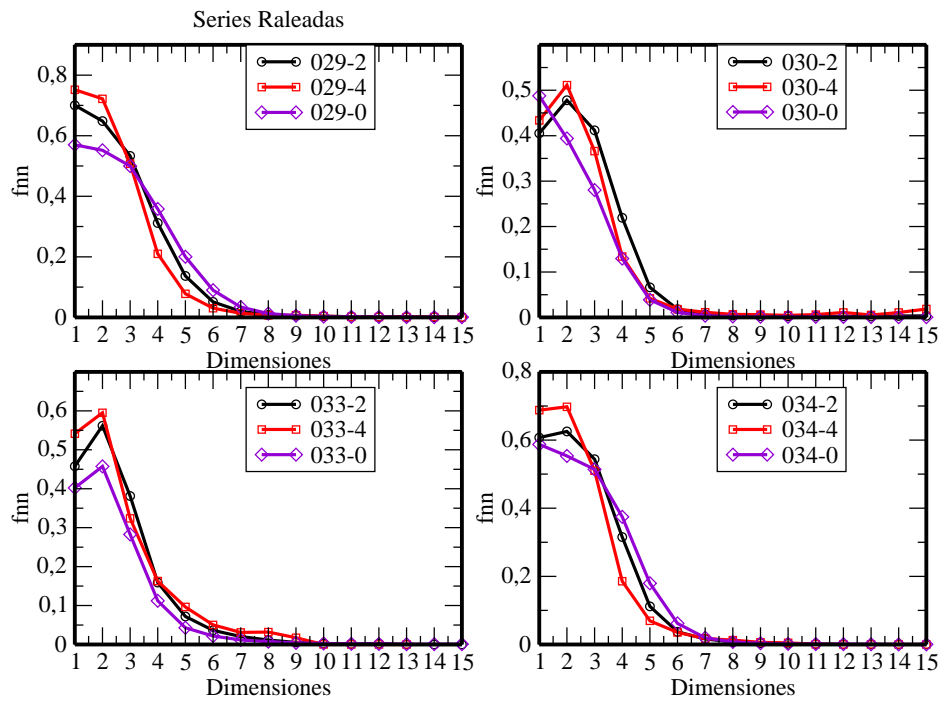
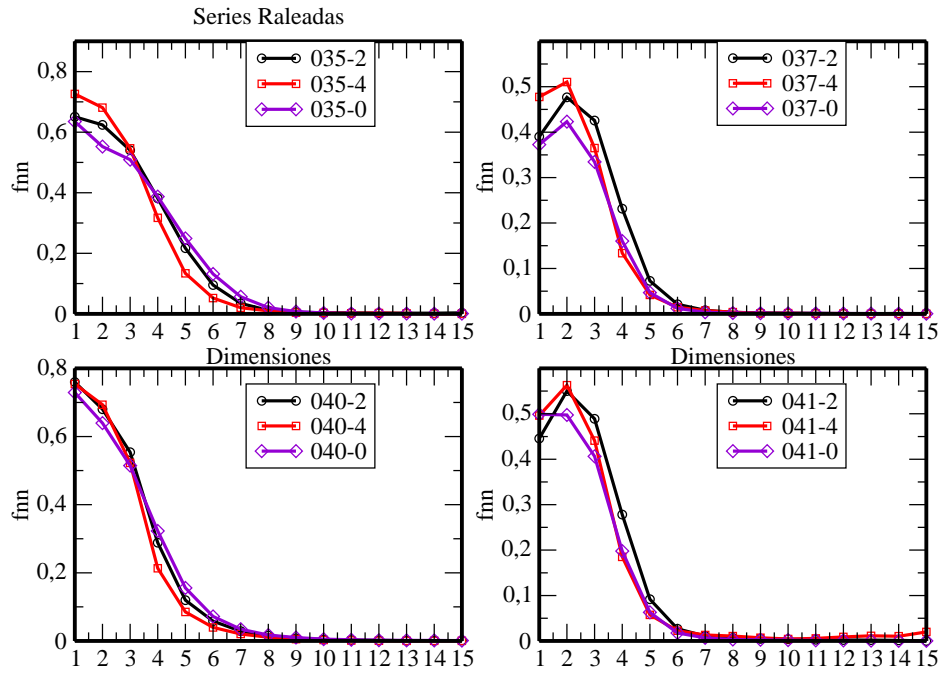


Figura 3.38: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4 .

Grupo Control



Grupo Control

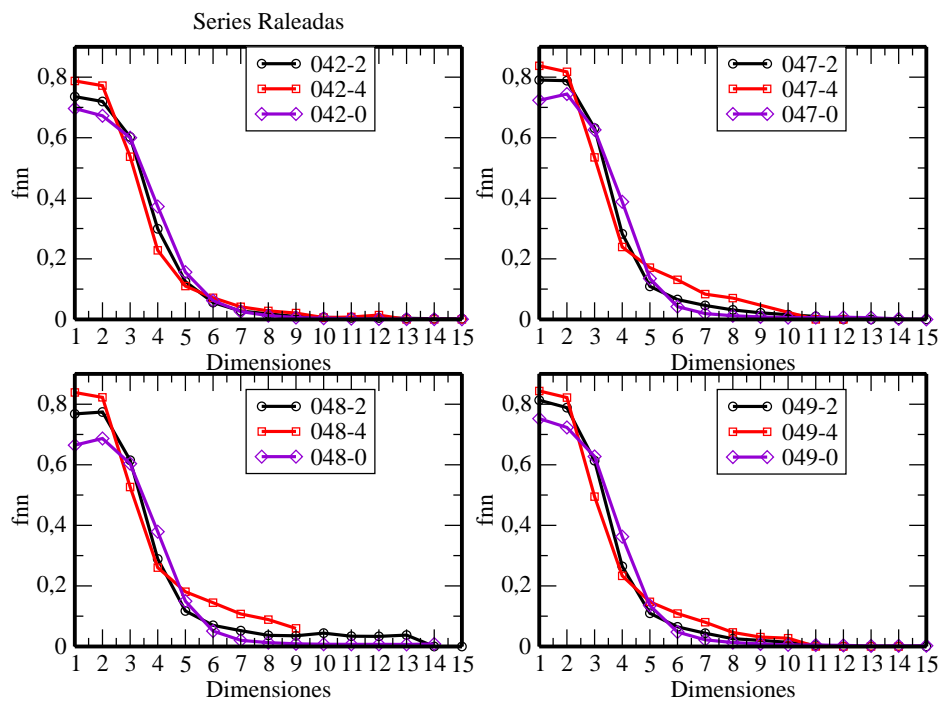


Figura 3.39: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4.

Grupo Control

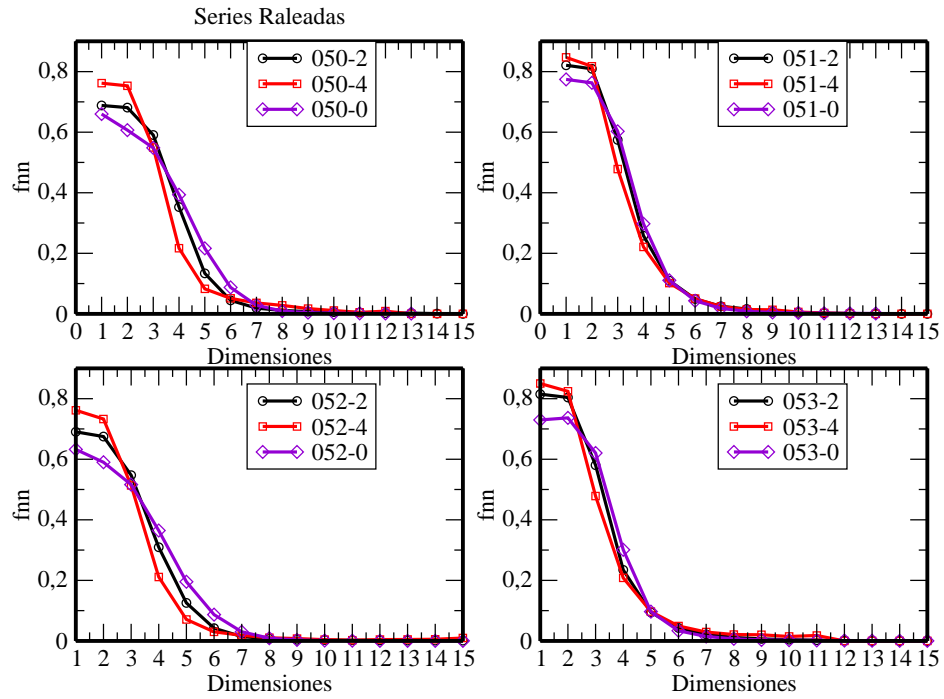


Figura 3.40: Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondiente para pacientes control del M.I.T., se ralearon las series para valores de $N = 2$ y 4 .

De las figuras anteriores se puede obtener el valor de m_0 , el que se corresponde con aquel valor de la dimensión cuyo valores de la curva de FNN es menor a $0,005$. Estos resultados se resumen en la siguiente Fig. 3.41.

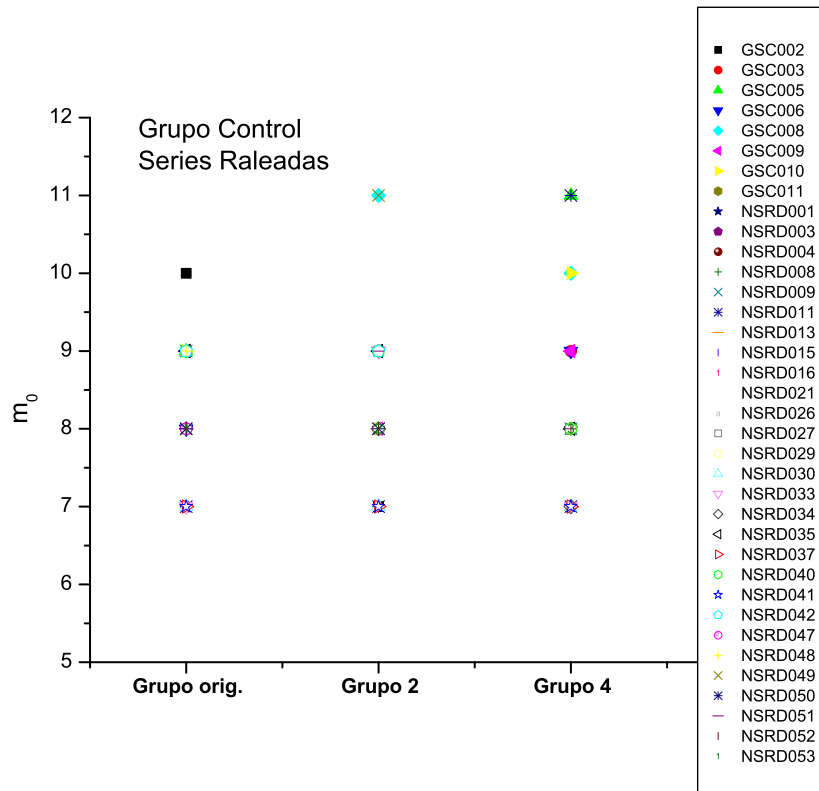


Figura 3.41: Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.

Además, se obtuvieron también los valores de FNNF10 para cada grupo, cuyos valores se resumen en la siguiente Fig. 3.42

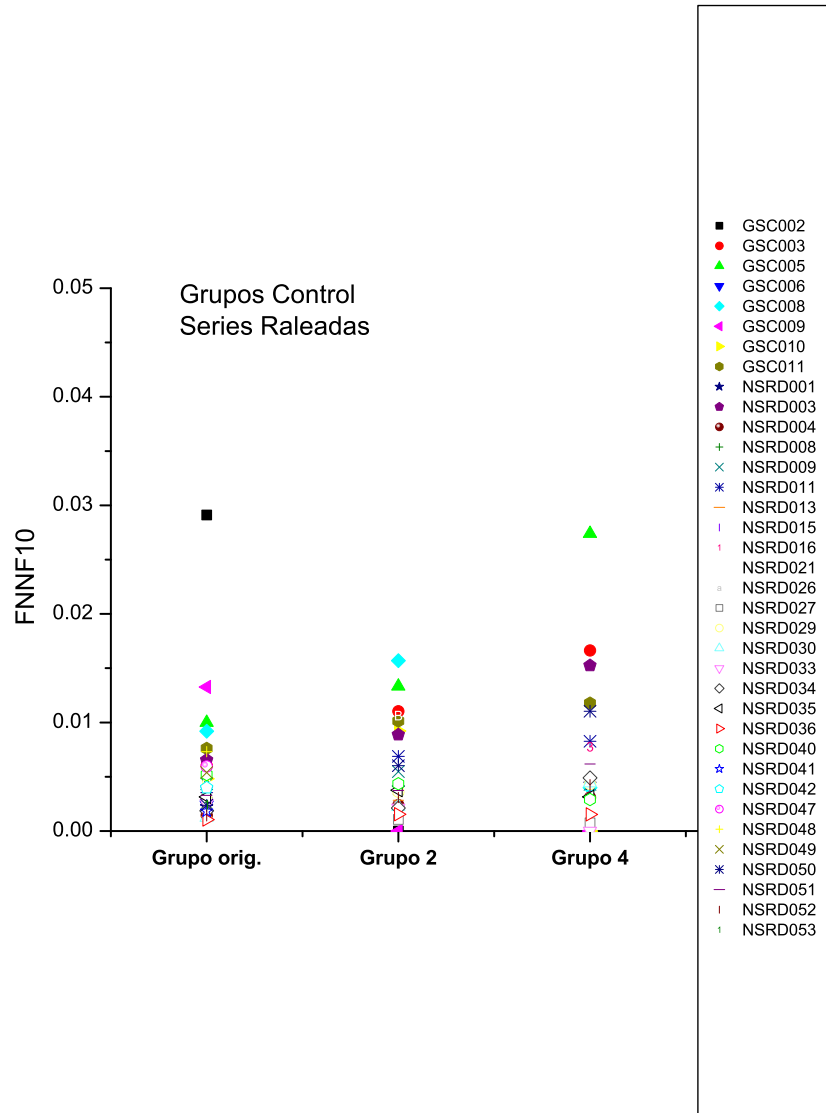


Figura 3.42: Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.

2. Grupo E.V.

El mismo análisis se hizo para el grupo de pacientes con ectopías ventriculares, en las figuras 3.43 a 3.46 se pueden observar las curvas de falsos vecinos para

cada una de las subseries obtenidas a partir del raleado de una dada serie y también se grafica la serie original.

Grupo E.V.

Series Raleadas

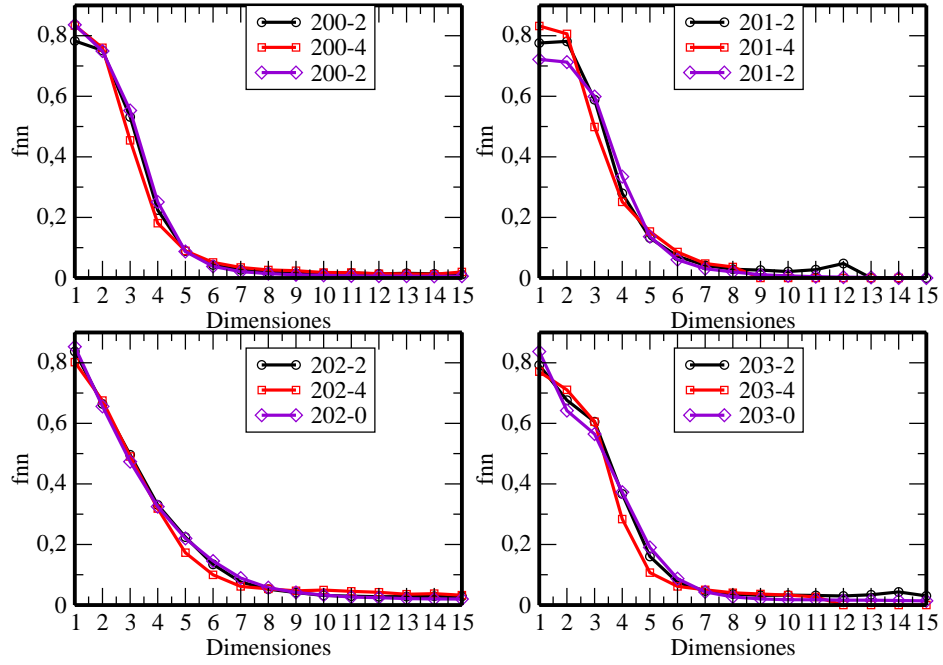
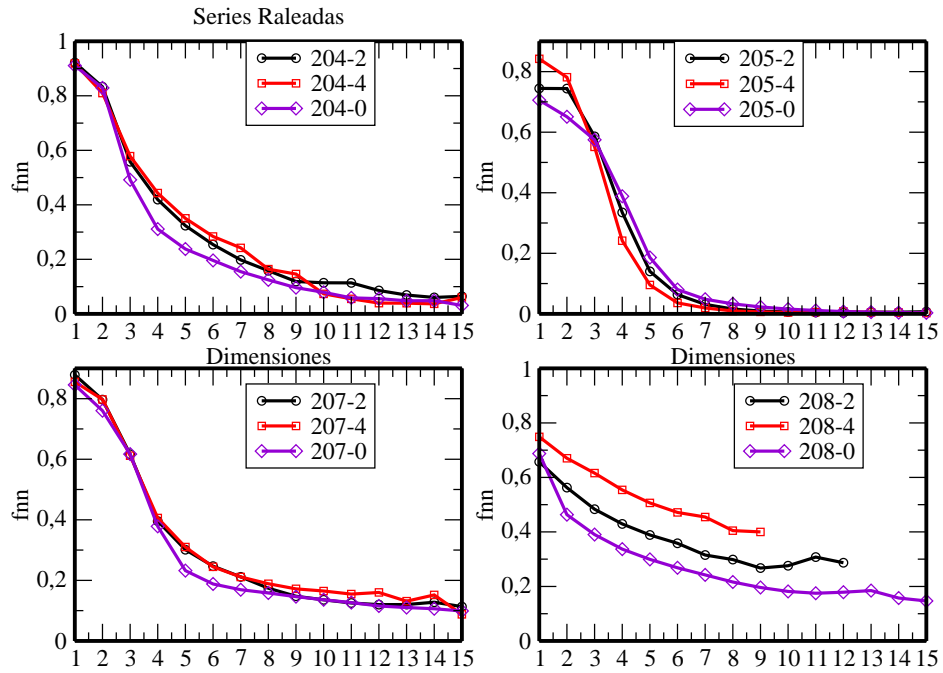


Figura 3.43: Falsos Vecinos a 4 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4.

Grupo E.V.



Grupo E.V.

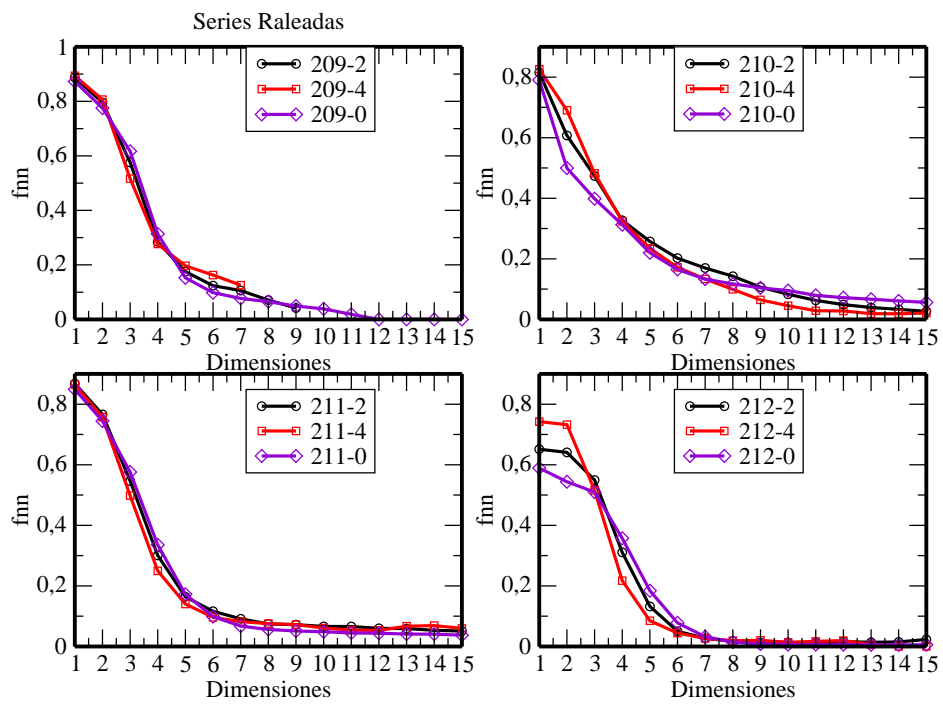
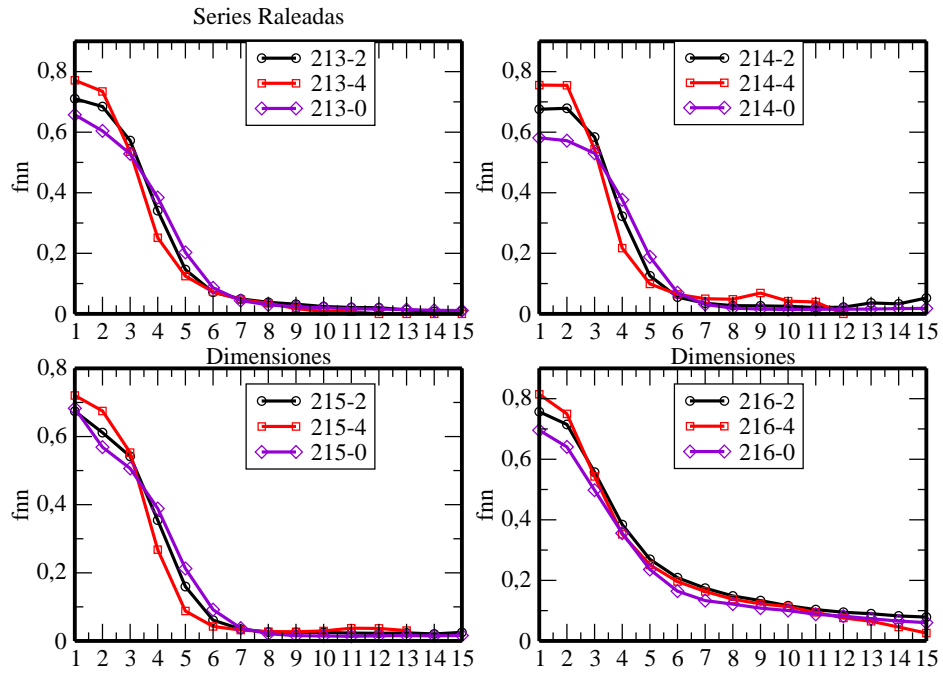


Figura 3.44: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4.

Grupo E.V.



Grupo E.V.

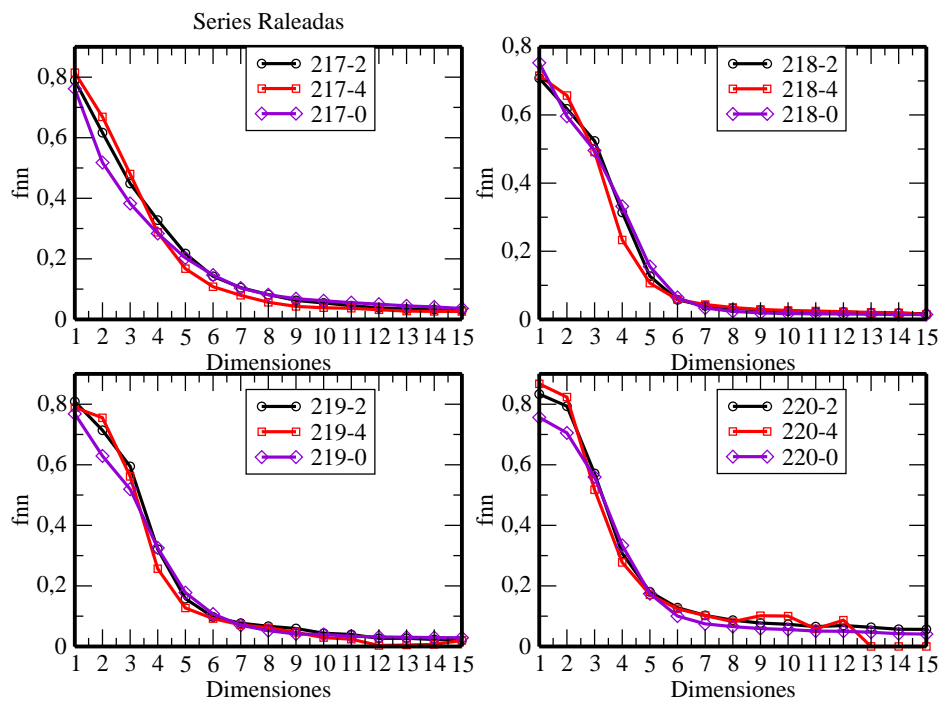
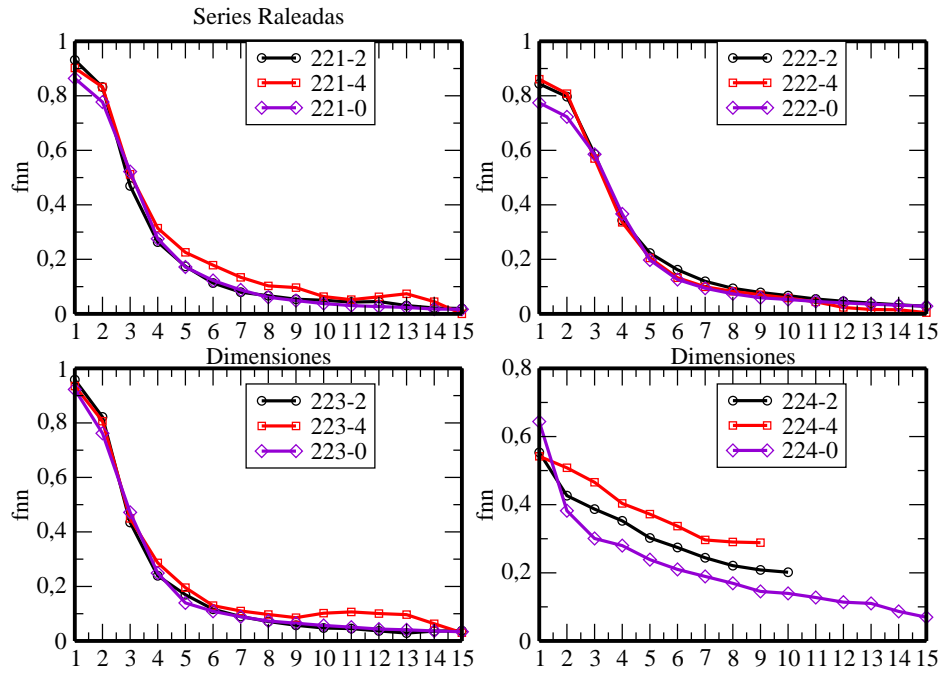


Figura 3.45: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4 .

Grupo E.V.



Grupo E.V.

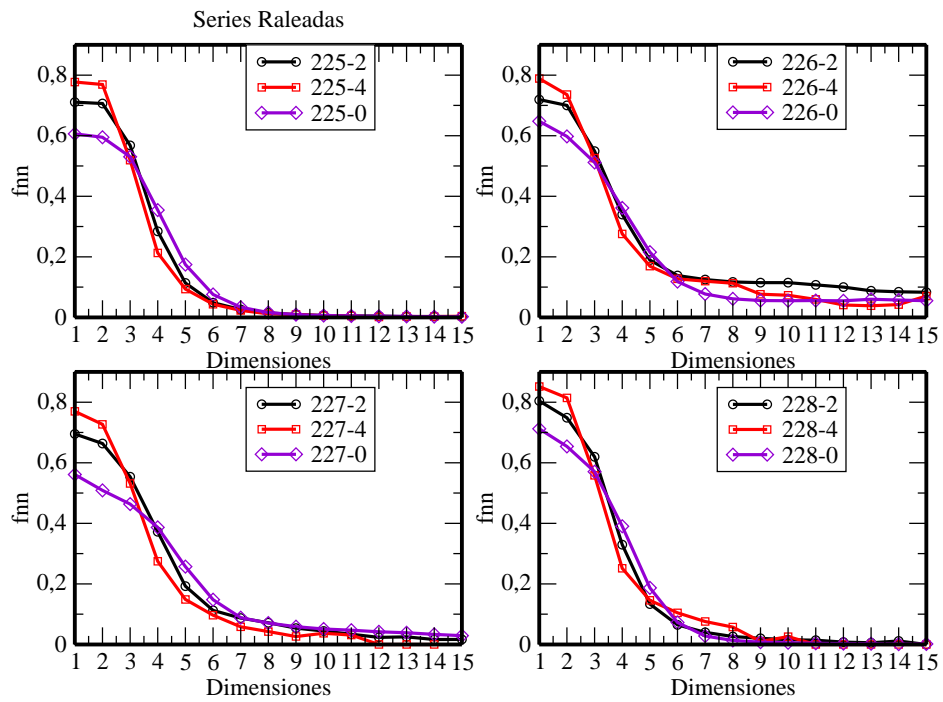


Figura 3.46: Falsos Vecinos a 8 series obtenidas a partir de una serie correspondientes a pacientes con ectopía ventricular del G.S.C., se ralearon series para valores de $N = 2$ y 4.

De las figuras se puede obtener el valor de m_0 , el que se corresponde con aquel valor de la dimensión cuyo valor de la curva de FNN es menor a 0,005. Estos resultados se resumen en la siguiente Fig. 3.47.

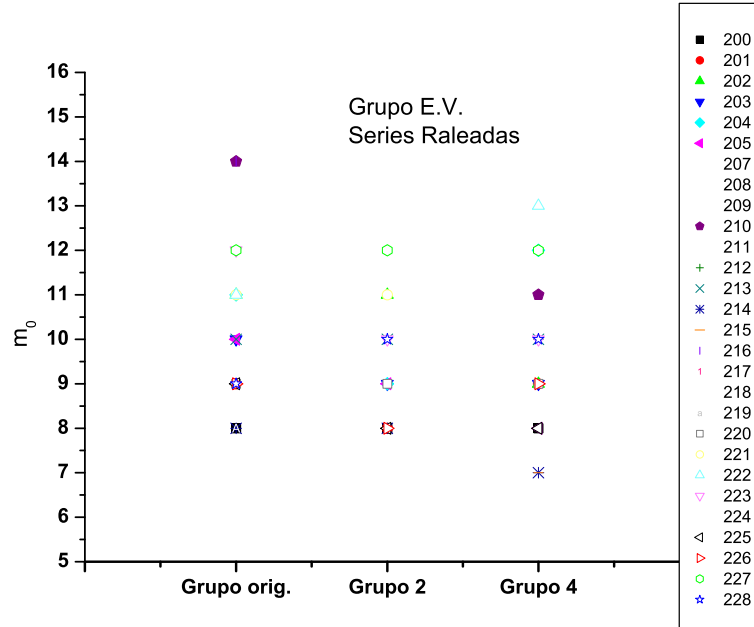


Figura 3.47: Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.

Se obtuvieron también los valores de FNNF10 para cada grupo, cuyos valores se resumen en la siguiente Fig. 3.48

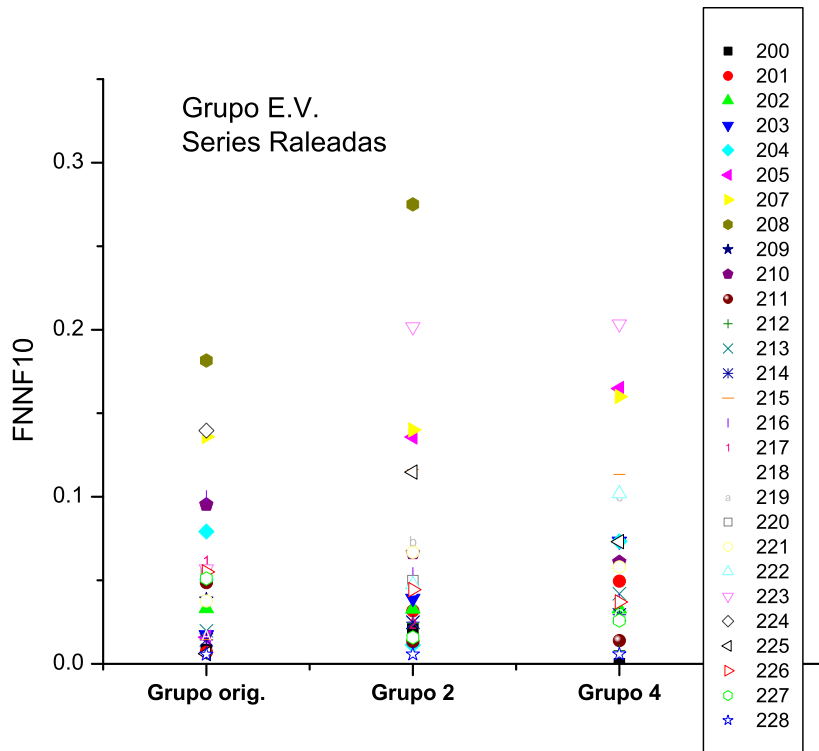
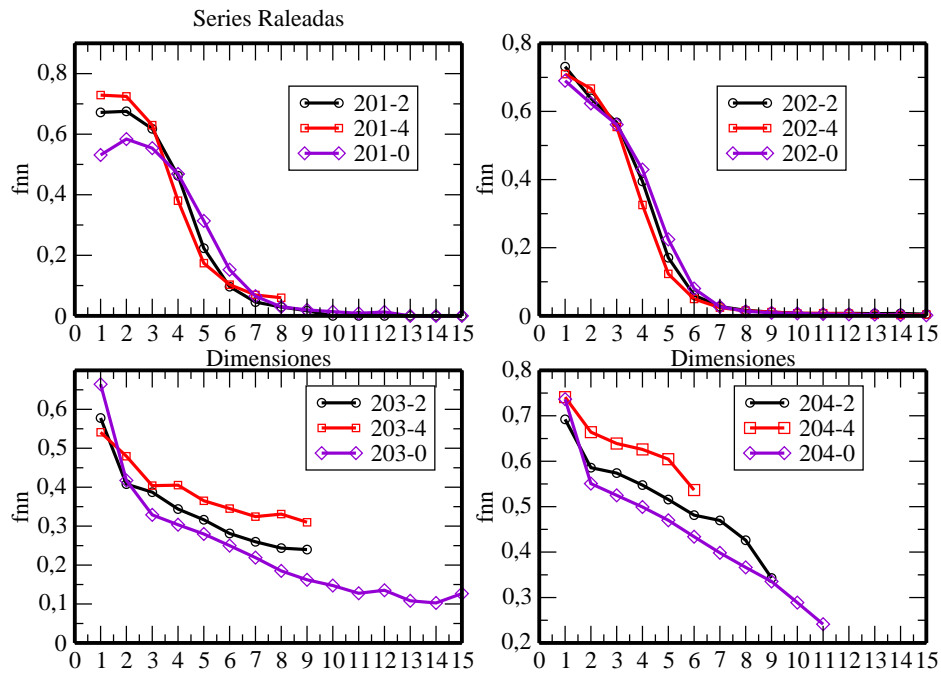


Figura 3.48: Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.

3. Grupo I.C.C.

Para el caso de los pacientes con insuficiencia cardíaca congestiva (I.C.C.), se calculó Falsos Vecinos para las series originales, de las cuáles no siempre es posible determinar el valor de m_0 , y para las subseries derivadas de ellas para los valores de N iguales a los casos anteriores (ver Fig. 3.49 a 3.52).

Grupo I.C.C.



Grupo I.C.C.

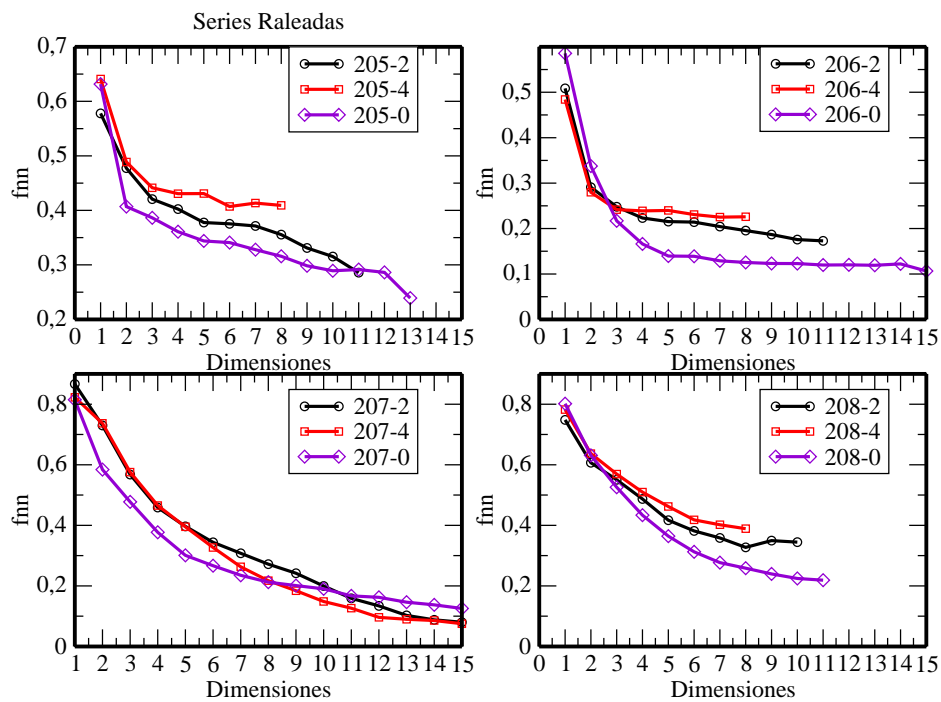
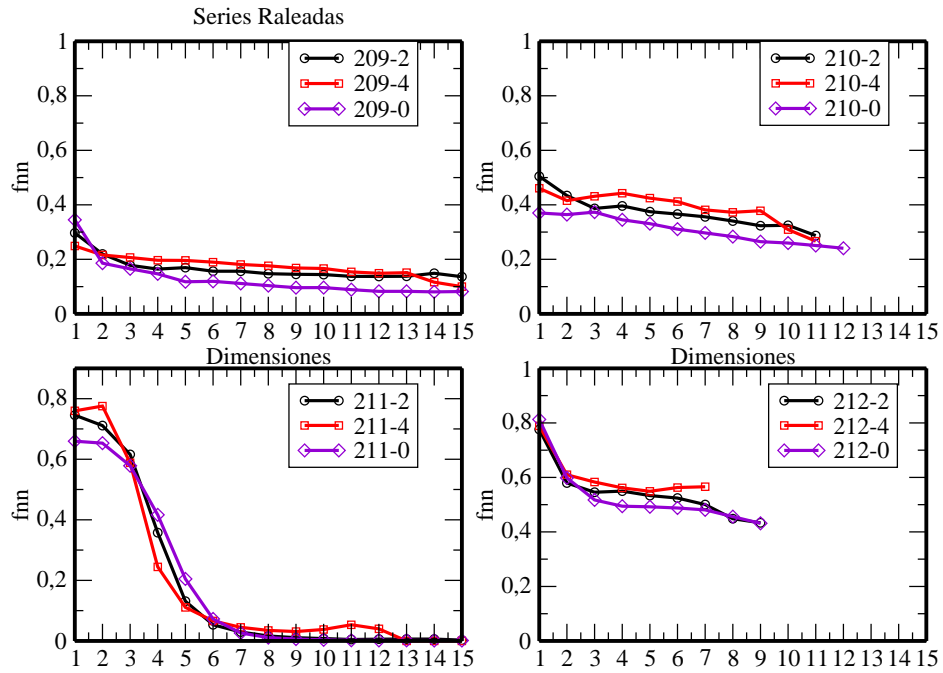


Figura 3.49: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Grupo I.C.C.



Grupo I.C.C.

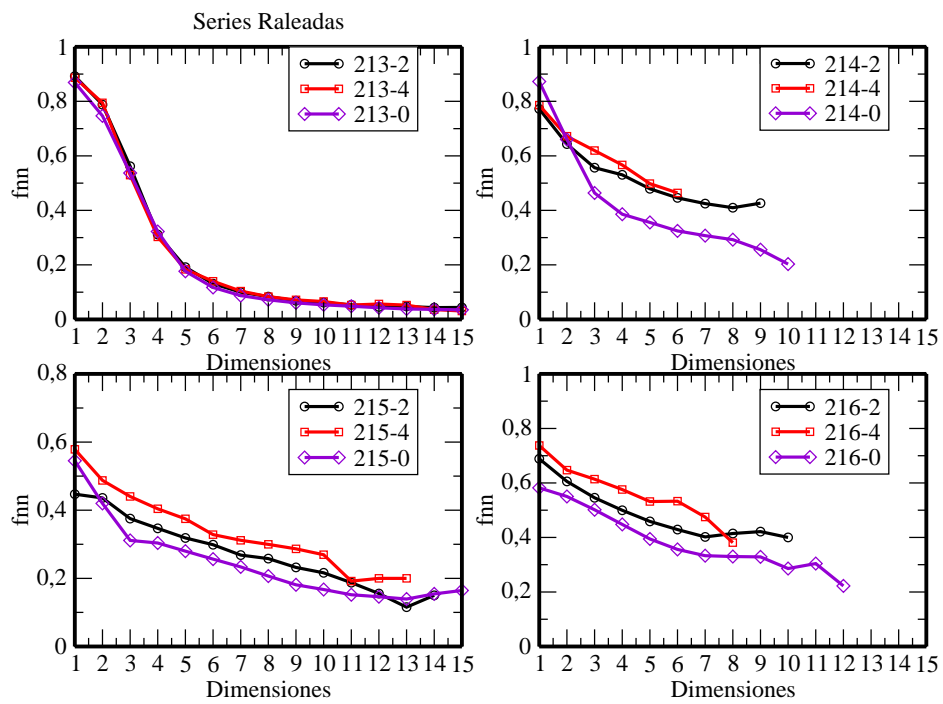
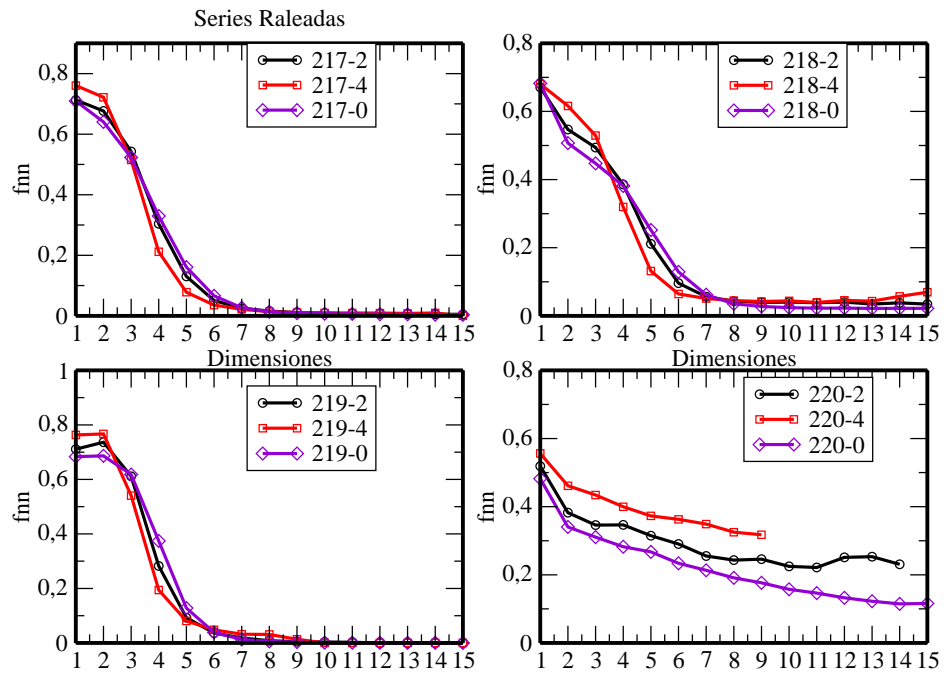


Figura 3.50: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Grupo I.C.C.



Grupo I.C.C.

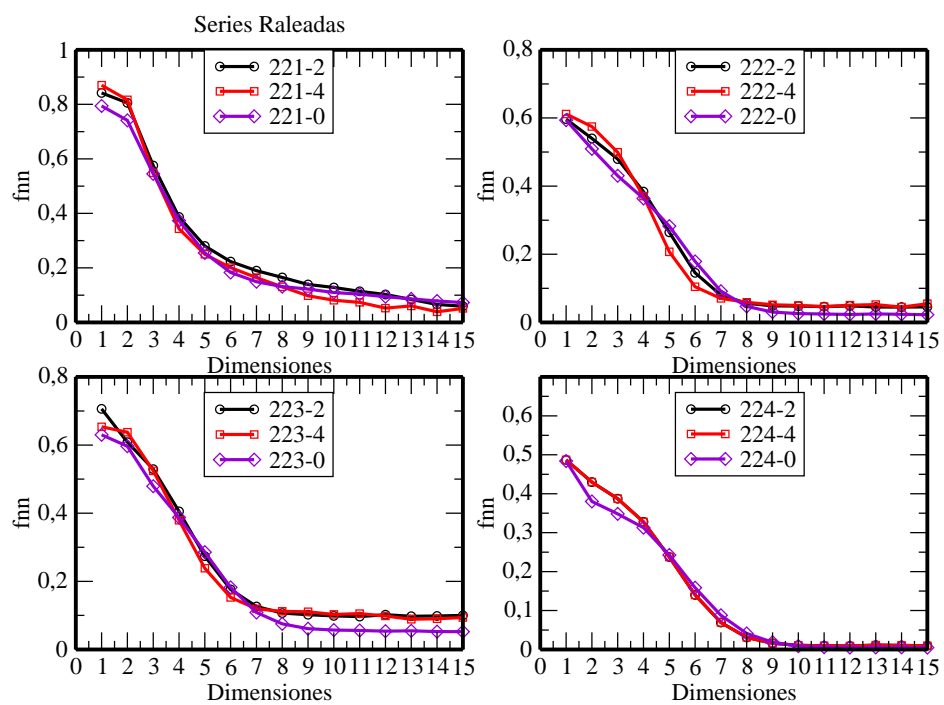


Figura 3.51: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Grupo I.C.C.

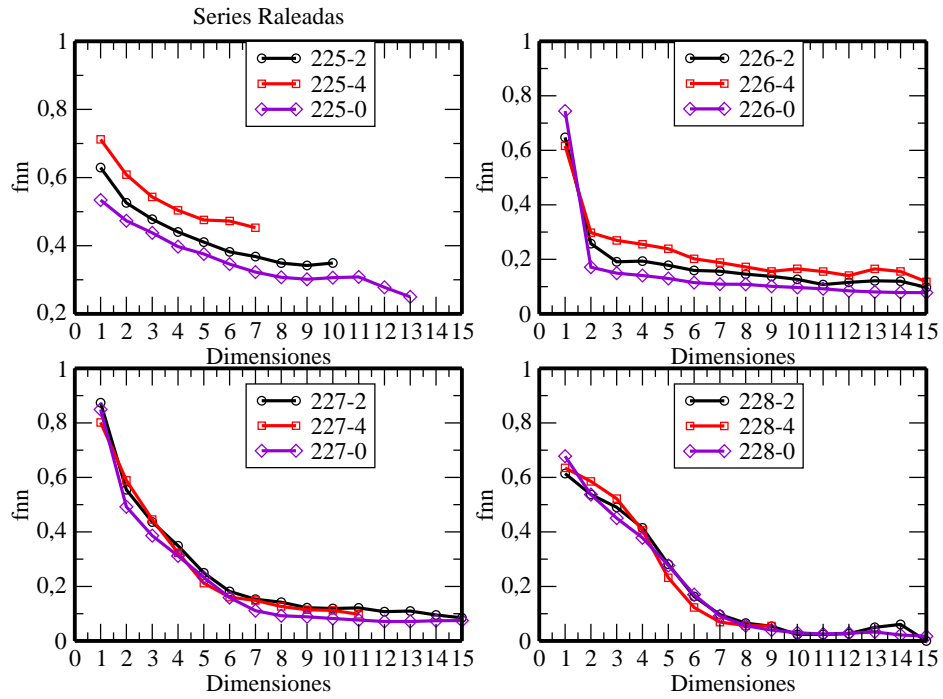


Figura 3.52: Falsos Vecinos a series correspondiente a pacientes I.C.C. provenientes de la Base de Datos del GSC.

Finalmente se muestra en la figura 3.53 el valor de m_0 que se corresponde con aquel valor de la dimensión, cuya curva de FNN es menor a 0,005.

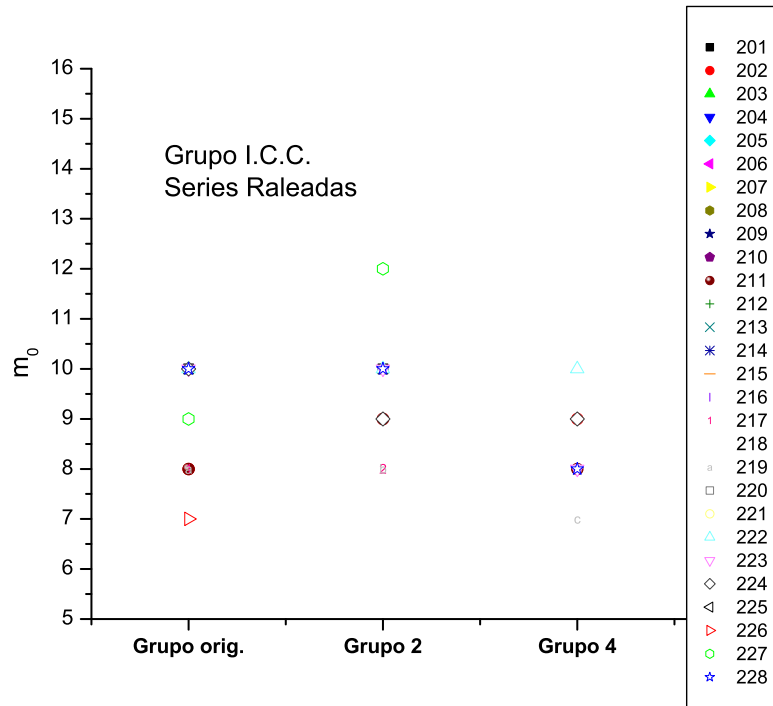


Figura 3.53: Valores de la dimensión de embedding en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor m_0 de la serie original.

Se obtuvieron también, los valores de FNNF10 para cada grupo, cuyos valores se resumen en la siguiente Fig. 3.54

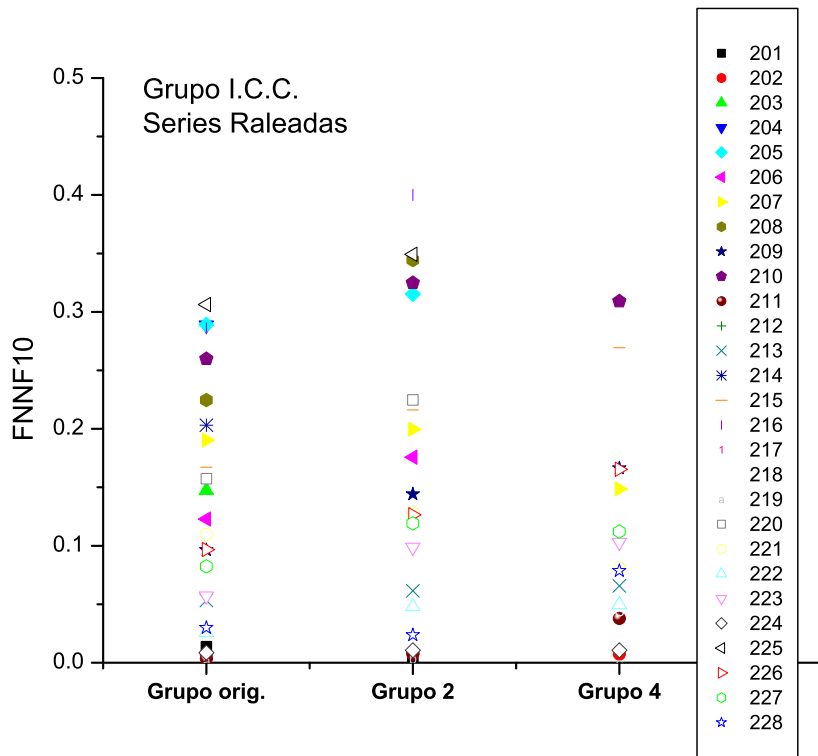


Figura 3.54: Valores de FNNF10 en función de cada uno de los Grupos estudiados de acuerdo al valor de N y el valor de FNNF10 de la serie original.

3.5. Conclusiones

Las series pertenecientes a individuos sanos toleran el raleado y el promediado indicando por un lado la presencia de sobremuestreo y por otro que la componente aleatoria es suficientemente pequeña como para no alterar la dimensión de embedding. En cambio en pacientes con arritmia ventricular e insuficiencia cardíaca el cálculo de la dimensión de embedding a partir de la serie original no siempre es posible, pero al promediar se consigue recuperar una dinámica normal y medir m_0 . En este caso la dimensión de embedding resulta equivalente a la de pacientes controles, salvo en 3 casos y también disminuye notoriamente FNNF10. Los resultados obte-

nidos en este capítulo avalan la hipótesis de que el desarrollo de arritmia ventricular o insuficiencia cardíaca es acompañado por una aleatorización de la variabilidad del ritmo cardíaco. Más específicamente, la alteración de la variabilidad del ritmo cardíaco se manifiesta en la adición de componentes aleatorios de alta frecuencia, superpuestas al ritmo sinusal normal. Estos trabajos han conducido a un manuscrito actualmente en preparación.

Capítulo 4

Análisis de Series Temporales Climáticas

El estudio del sistema climático se realiza a través del análisis de los parámetros que lo definen, a saber: temperatura, humedad, presión, vientos y precipitaciones. Tener un registro de muchos años de los valores de un determinado lugar geográfico sirve para poder definir cómo es el clima en ese lugar. De todos los parámetros climáticos los más importantes son: temperatura y precipitaciones, ya que los otros están relacionados con estos dos.

A nivel mundial, estudios internacionales indican que la temperatura media (que se mide como el promedio de temperaturas cercanas a la tierra y a los océanos) ha aumentado desde 1861 siendo el aumento en el siglo XX de $0,6 \pm 0,2^{\circ}C$ (ver Fig. 4.1). Las precipitaciones también han aumentado, en el siglo XX entre un 0,2 y 1 %, dependiendo de la región del Planeta [15].

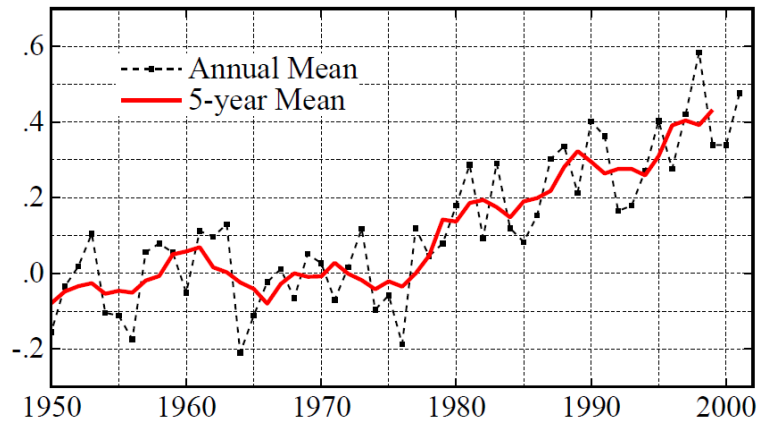


Figura 4.1: Temperatura media global del aire superficial, respecto a 1951-1980. Extraída de [22]

En nuestro país no existe información detallada. En el año 1872 el Honorable Congreso de la Nación votó la Ley N°559, por la cual se creó la Oficina Meteorológica Argentina (OMA), predecesora del actual Servicio Meteorológico Nacional (SMN). A fines de 1901, se habían establecido nuevas estaciones con registradores automáticos y estaciones de observaciones de la presión barométrica, temperatura, dirección y fuerza del viento, nebulosidad y precipitaciones. Lamentablemente, debido a distintos cambios de administración (pasando del Ministerio de Educación, a la Fuerza Aérea y actualmente al Ministerio de Defensa) se han extraviado datos históricos, principalmente alrededor del año 1957.

En este capítulo se pretende hacer una caracterización de variables ambientales, de precipitaciones y temperatura de nuestro país. Dicha caracterización se realiza a partir de series temporales (similares a las ya estudiadas anteriormente, como son las series de intervalos RR). Las series, fueron aportadas por el Servicio Meteorológico Nacional. *El objetivo de este Capítulo es únicamente caracterizar regionalmente estas variables ambientales.*

4.1. Series Temporales

Como se definió anteriormente, una serie temporal es una sucesión de observaciones de una variable. En este capítulo trabajamos con series de precipitaciones y de temperaturas máximas y mínimas. Proponemos caracterizar estas series partiendo del conocimiento de que corresponden a observables de un sistema no lineal (ver Fig. 4.2).

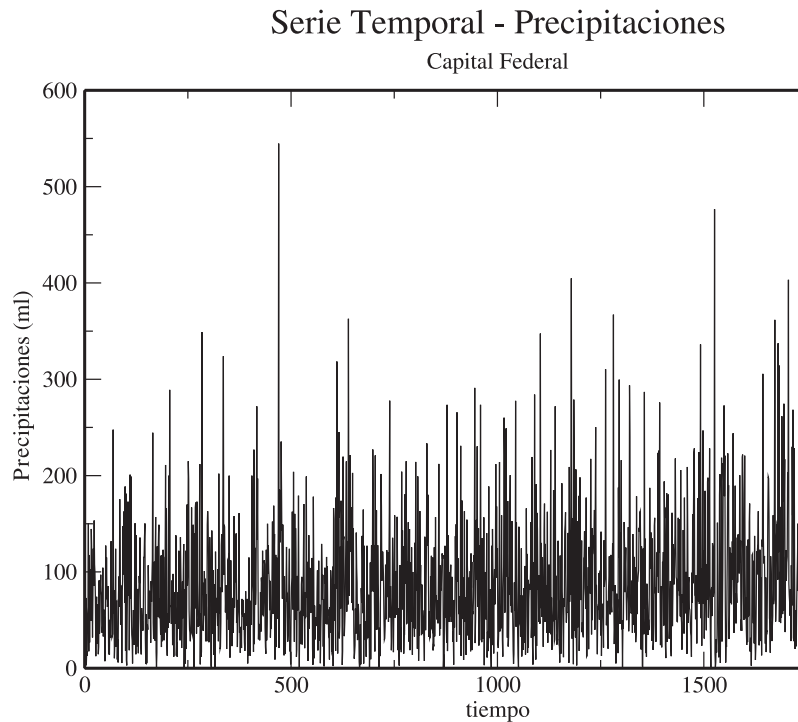


Figura 4.2: Series de Precipitaciones de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Las series temporales pueden mostrar tendencias o presentar efectos estacionales, es decir oscilaciones que se producen alrededor de la tendencia, de forma repetitiva. Por supuesto, este comportamiento estacional, no parece sorprendente cuando hablamos de clima; pero se busca ir más allá de la separación de estaciones anuales, y considerar también fluctuaciones irregulares.

Teniendo en cuenta estas características, una serie temporal (es decir nuestro valor observado) se puede escribir de la siguiente manera: $X(t) = T(t) + S(t) + I(t)$

donde T es la tendencia, S la componente de estacionalidad e I indica las variaciones alrededor de los sumandos anteriores.

4.1.1. Series de Temperaturas

Como se indicó, las series temporales fueron provistas por el Servicio Meteorológico Nacional, en el caso de las series de temperaturas se trabajó con series correspondientes a la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y de la Ciudad de Pilar, situada a 55km. al NO de la anterior. En ambos casos, se contó con dos series (una para temperaturas máximas y otra para el caso de las mínimas).

Calidad de las series:

- En el caso de Buenos Aires se construyeron series de muy buena calidad, esto es, series sin valores ausentes y con valores diarios desde el año 1909 al 2005.
- También con valores diarios en las series correspondientes a Pilar, hay una ausencia de datos correspondientes al año 1957-1959, y comienza en 1930 hasta el 2005. Representa menos del 0.05 % del total de datos.

A las cuatro series, para ser fieles al corte anual, decidimos quitar los 29 de Febrero.

4.1.2. Series de Precipitaciones

En el caso de las precipitaciones, se trabajó con mayor cantidad de series, donde cada elemento de la serie representa el promedio mensual de lluvias. Las mismas pertenecen a diferentes puntos del territorio nacional. En la tabla 4.1, se presentan las series seleccionadas del total proporcionado por el Servicio Meteorológico Nacional, siguiendo un criterio de calidad basado en la longitud de la serie y la faltante de datos.

N°	Estación	Latitud	Longitud	Provincia	Desde	Hasta	Faltantes
1	La Quiaca-Obs.	22,06	65,36	Jujuy	1902	2005	1956-1957
2	Salta-Aero	24,51	65,29	Salta	1873	2005	1877/8;1887/8;1894/8/9
3	Santiago del Estero	27,46	64,18	S.delEst.	1903	2005	completo desde 1942
4	Tinogasta	28,04	67,34	Catamarca	1903	2005	1955/7
5	La Rioja	29,23	66,49	La Rioja	1877	2005	1958
6	Ceres-Aeródromo	29,53	61,57	Santa Fé	1896	2005	1957
7	Va. de María	29,54	63,41	Córdoba	1904	2005	1951a1956 completo desde 1942
8	Monte Caseros-Aero	30,16	57,39	Corrientes	1904	2005	completo desde 1942
9	Pilar-Obs	31,4	63,53	Córdoba	1905	2005	completo desde 1942
10	Paraná -Aero	31,47	60,29	Entre Ríos	1916	2005	1956 a 1958
11	Villa Dolores	31,57	65,08	Córdoba	1904	2005	1944;1598/9;1960;1967
12	Mendoza-Obs.	32,53	68,51	Mendoza	1866	2005	1900
13	Rosario-Aero	32,55	60,47	Santa Fé	1875	2005	1884/5;1930/1
14	San Carlos	33,46	69,02	Mendoza	1904	2005	
15	Pergamino	33,56	60,33	Bs. Aires	1912	2005	
16	Capital Federal	34,35	58,29		1861	2005	
17	El Palomar	34,36	58,36	Bs. Aires	1916	2005	1929;1935;1956 a 1958
18	Nueve de Julio	35,27	60,53	Bs. Aires	1902	2005	
19	Malargüe	35,3	69,35	Mendoza	1915	2005	
20	Trenque Lauquen	35,58	62,44	Bs. Aires	1902	2005	1958
21	Río Gallegos	51,37	69,17	Santa Cruz	1928	2005	
22	General Pico-FC	35,39	63,44	La Pampa	1908	2005	
23	Cuenca	35,11	62,45	Bs. Aires	1911	2005	
24	Pehuajó	35,49	61,54	Bs. Aires	1897	2005	1947;1952;1955;1993
25	Carlos Casares-FC	35,38	61,21	Bs. Aires	1897	2005	1959;1963;1993
26	Del Valle-FC	35,51	60,43	Bs. Aires	1909	2005	1993 a 2002
27	Nueve de Julio-FC	35,27	60,52	Bs. Aires	1897	2005	1961
28	25 de Mayo-FC	35,25	60,11	Bs. Aires	1897	2005	1956;1992 a 1996
29	Alberti-FC	35,01	60,17	Bs. Aires	1908	2005	1993
30	Monasterio-Fc	35,46	57,56	Bs. Aires	1913	2005	1993-1994
31	Diamante	32,04	60,39	Entre Ríos	1910	2005	1923;1951 a 1955;1991
32	La Paz- Subprefect.	30,45	59,39	Entre Ríos	1902	2005	1905;1951 a 1955;1993;2001/3/4
33	La Cruz-Prefec.	29,1	56,38	Corrientes	1913	2005	1951 a 1955

Cuadro 4.1: Datos principales de las series de Precipitaciones seleccionadas. Las abreviaciones: Obs.= Observatorio, Aero = Aeródromo, FC= Ferrocarril, lugares donde se suelen ubicar las estaciones meteorológicas.

En el mapa 4.3 se puede observar la localización geográfica de las series del cuadro 4.1, siguiendo el número de la primera columna. Como los datos faltantes son de varios años, y el comienzo de las series tampoco es uniforme, se decidió, unificar las series considerando los últimos 64 años, por lo que estandarizamos en series de 768 datos.

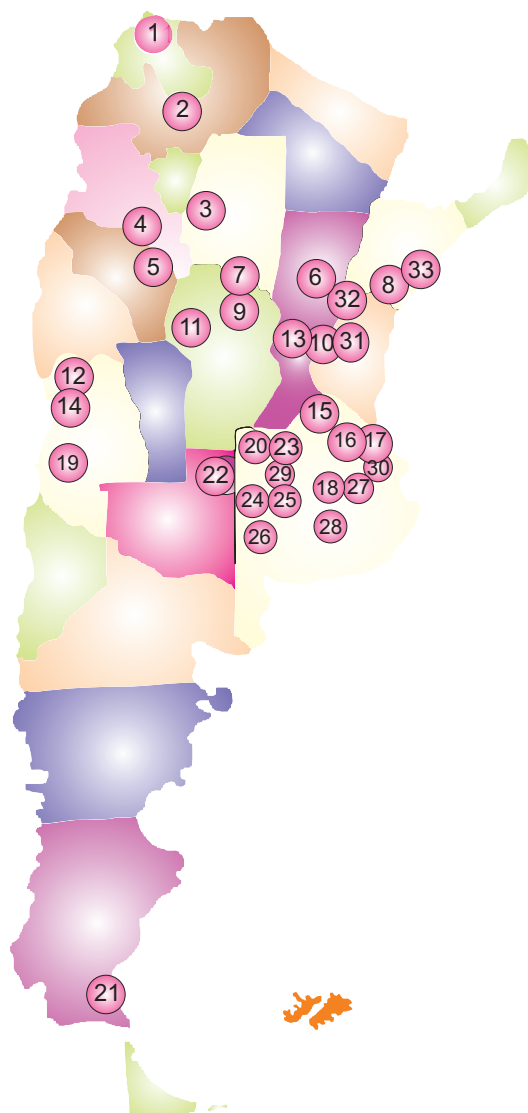


Figura 4.3: Ubicación geográfica de las estaciones de la tabla 4.1, según el nro. de la primera columna.

4.2. Análisis de las series

A continuación se detallan las herramientas matemáticas utilizadas para la caracterización de las series y de la dinámica subyacente en el sistema:

4.2.1. Análisis Detendrado

Dada la serie temporal: $x_1, x_2, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots, x_N$; se procede a dividir la serie en n subseries de igual longitud k , sin solapamientos, por lo que trabajamos con series de longitud N , con $N = kn$. En cada una de estas subseries, calculamos el valor medio al que llamamos $\langle x_k \rangle$, posteriormente, se calcula $x_i - \langle x_k \rangle$, para cada $1 < i < k$. Este proceso se realiza para cada una de las n series, la serie resultante es denominada serie detendrada $\{y_i\}$ (ver Fig. 4.4).

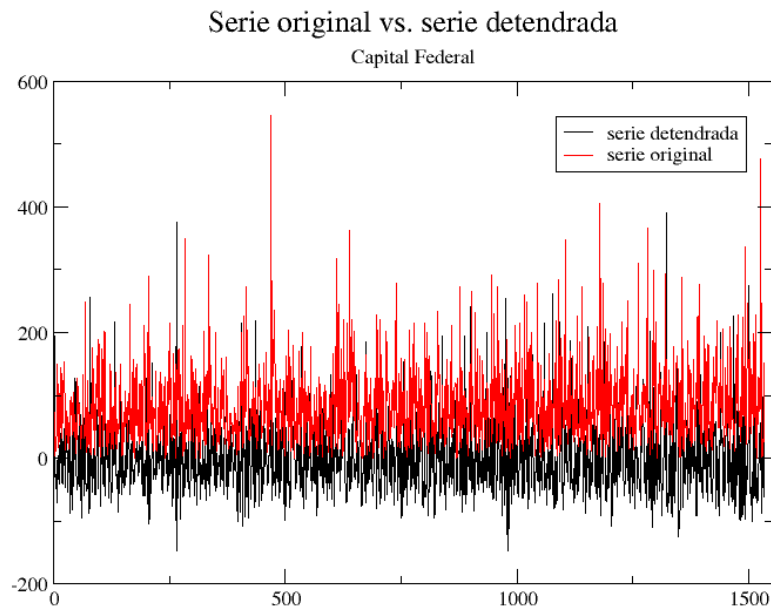


Figura 4.4: Serie correspondiente a las precipitaciones de Capital Federal desde 1909 hasta 2005. En color rojo, la serie original, en negro la serie detendrada (con $k = 1$). El eje de las abscisas representa el tiempo, mientras que el eje de las ordenadas el valor mensual de las precipitaciones (mm).

Al ser los datos de las series de precipitaciones mensuales, se optó por tomar ventanas que representaran múltiplos de años, es decir 6×2^d , con d entero $d > 0$. Como hemos estandarizado todas las series (salvo eventualmente la de Capital Federal) a 768 datos, obtenemos 7 subseries detendradas, en cada caso.

4.2.2. Exponente de Hurst

Como se dijo en la Introducción, Harold Edwin Hurst fue un hidrólogo británico que dedicó años a la medición de la capacidad de almacenamiento de los embalses y en 1951 postuló una solución del problema de la determinación del depósito del río Nilo. La importancia que tenía para Egipto el comportamiento del Nilo era fundamental pues resultaba la base de la agricultura. Una buena crecida, significaba una buena cosecha. Hurst reunió datos de cientos de años, al analizarlos descubrió una tendencia: años de grandes crecidas, eran continuados de años con altos niveles de agua, y en el caso contrario, también años de sequía eran seguidos de años con igual tendencia. Por eso, el método desarrollado por Hurst nos indica el nivel de persistencia, y se lo conoce como Análisis de Rango Reescalado (se simboliza R/S). Los pasos que siguen describen el algoritmo de cálculo:

1. Dada la serie: $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N$ se toman intervalos de tiempo de longitud τ . Para las series de precipitaciones tomamos $\tau = 6 \times 2^h$.
2. Como en el caso anterior, analizamos para cada subserie de longitud τ , el apartamiento del promedio, es decir la cantidad $x_i - \bar{x}_\tau$.
3. Llamamos $X(t, \tau)$ a la acumulación de todos desvíos hasta un valor t ,

$$X(t, \tau) = \sum_{i=1}^t (x_i - \bar{x}_\tau) \quad (4.1)$$

donde $0 < t < \tau$.

4. Miramos la dispersión de todos estos desvíos acumulados, lo que en el caso de Hurst significaba la diferencia entre el valor de la máxima descarga acumulada

y la mínima del río, a lo largo del período de tiempo t

$$R(t) = \max X(t, \tau) - \min X(x, \tau). \quad (4.2)$$

5. Se normaliza $R(\tau)$ dividiéndola por la desviación estándar $S(\tau)$ y Hurst observó que R/S era descripta por una ecuación de la forma:

$$\frac{R(t)}{S(t)} = K\tau^H \quad (4.3)$$

donde, τ es el tamaño de la ventana o el tiempo medido, pero lo destacable es el que el exponente (ahora llamado exponente de Hurst) es un valor que varía entre 0 y 1.

Es este valor del exponente el que nos permite interpretar los resultados, teniendo las siguientes opciones:

1. Si $1/2 < H < 1$ se trata de una serie persistente, gráficamente presentan un aspecto suave. En el caso de $H=1$ se trata de un comportamiento determinístico.
2. Si $0 < H < 1/2$ se trata de una serie antipersistente, gráficamente presentan un aspecto muy irregular.
3. Si $H = 1/2$ significa que no hay ninguna correlación en la señal, es decir, estamos en presencia de una serie completamente aleatoria. En este caso, los incrementos son independientes y la correlación es cero.

El exponente de Hurst se puede considerar como un índice para la categorización de la complejidad. Existe una relación entre la dimensión fractal de una serie temporal y el exponente de Hurst, dado por: $D = 2 - H$, donde D es la dimensión fractal.

4.2.3. Exponente de Hurst a Series Detendradas

El análisis detendrado resta fluctuaciones de una dada frecuencia (puede incluir la tendencia general dependiendo del valor de d); mientras que el exponente de Hurst

cuantifica la dinámica caótica. Se decidió aplicar ambas herramientas simultáneamente, es decir, se calcularon las series detendradas y a las mismas se les calculó el exponente de Hurst.

4.2.4. Correlaciones

Para hallar las correlaciones temporales, se analiza la función de autocorrelación, es decir, la correlación cruzada de una serie consigo misma. Esta función nos permite encontrar patrones repetitivos y se calcula mediante el siguiente cociente:

$$R(k) = \frac{E[(x_i - \mu)(x_{i+k} - \mu)]}{\sigma^2}. \quad (4.4)$$

4.2.5. Espectro de Potencia

El espectro de potencias es fundamental para detectar componentes estacionales en una serie y determinar su período. Cualquier proceso periódico se puede modelar en términos de funciones senoidales (Series de Fourier). El espectro es la representación de las amplitudes en función de las frecuencias. Por medio de esta herramienta podemos determinar el período de una serie por medio de la relación. Período=1/Frecuencia.

4.2.6. Estudio de la Tendencia

Se han analizado distintas herramientas que nos permiten caracterizar la tendencia de una serie. Nosotros utilizamos la siguiente:

Sea una secuencia temporal de N observaciones x_1, \dots, x_N , elegimos una ventana de valor k (por ejemplo 10 años), obteniendo la subserie: x_{i+1}, \dots, x_{i+k} y calculamos el promedio de los valores que no están en la ventana

$$\langle y \rangle = \frac{1}{N-k} \sum_{j \notin [i, i+k]} x_j \quad (4.5)$$

y restamos $x_j - \langle y \rangle$, con j en $[i, i+k]$.

4.2.7. Falsos Vecinos

El método, como ya se explicó en la Introducción General, permite determinar la dimensión necesaria para que en el diagrama de fase el atractor se pueda desplegar completamente.

4.3. Resultados

Exponente de Hurst

Podemos estimar el valor de H por medio de un gráfico doble logarítmico (R/S versus τ), como se puede apreciar en la figura 4.5.

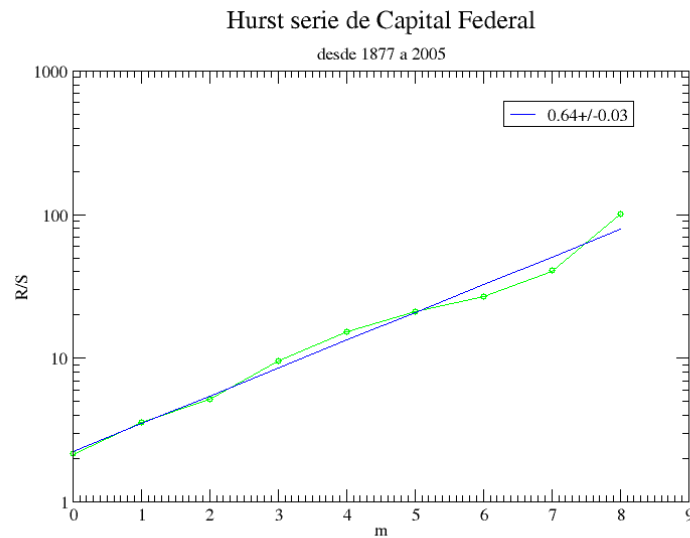


Figura 4.5: Cálculo del Exp. de Hurst para la serie de precipitaciones de Capital Federal, durante el período 1877-2005. El valor de $H=0.64$, indica que la serie es persistente.

Los valores obtenidos para las series de Precipitaciones, se incluyen en la tabla 4.2 y se muestran en el mapa 4.6 con distintos colores, según sean series persistentes (color celeste) o antipersistentes (color rojo).

Para ver los gráficos correspondientes a estos valores, ver apéndice B.1.

1	La Quiaca	0.45+/-0.02	12	Mendoza	0.6+/-0.1	23	Cuenca	0.56+/-0.05
2	Salta	0.47+/-0.02	13	Rosario	0.45+/-0.03	24	Pehuajó	0.56+/-0.03
3	S. del Estero	0.56+/-0.05	14	San Carlos	0.61+/-0.02	25	C. Casares	0.47+/-0.03
4	Tinogasta	0.64+/-0.04	15	Pergamino	0.65+/-0.06	26	Del Valle	0.66+/-0.02
5	La Rioja	0.55+/-0.06	16	Cap. Federal	0.59+/-0.03	27	N. de Julio-FC	0.54+/-0.01
6	Ceres	0.41+/-0.04	17	El Palomar	0.61+/-0.02	28	25 de Mayo	0.53+/-0.02
7	Va. de María	0.66+/-0.07	18	Nueve de Julio	0.56+/-0.04	29	Alberti	0.48+/-0.02
8	Monte Caseros	0.61+/-0.03	19	Malargüe	0.68+/-0.01	30	Monasterio	0.75+/-0.05
9	Pilar	0.52+/-0.04	20	T. Lauquen	0.62+/-0.03	31	Diamante	0.44+/-0.02
10	Paraná	0.49+/-0.04	21	Rio Gallegos	0.64+/-0.04	32	La Paz	0.59+/-0.03
11	Villa Dolores	0.49+/-0.05	22	Gral. Pico	0.6+/-0.06	33	La Cruz	0.58+/-0.01

Cuadro 4.2: Valores del exponente de Hurst, para las series de precipitaciones. En todos los casos el coeficiente de correlación varía entre 0.96 y 0.99.

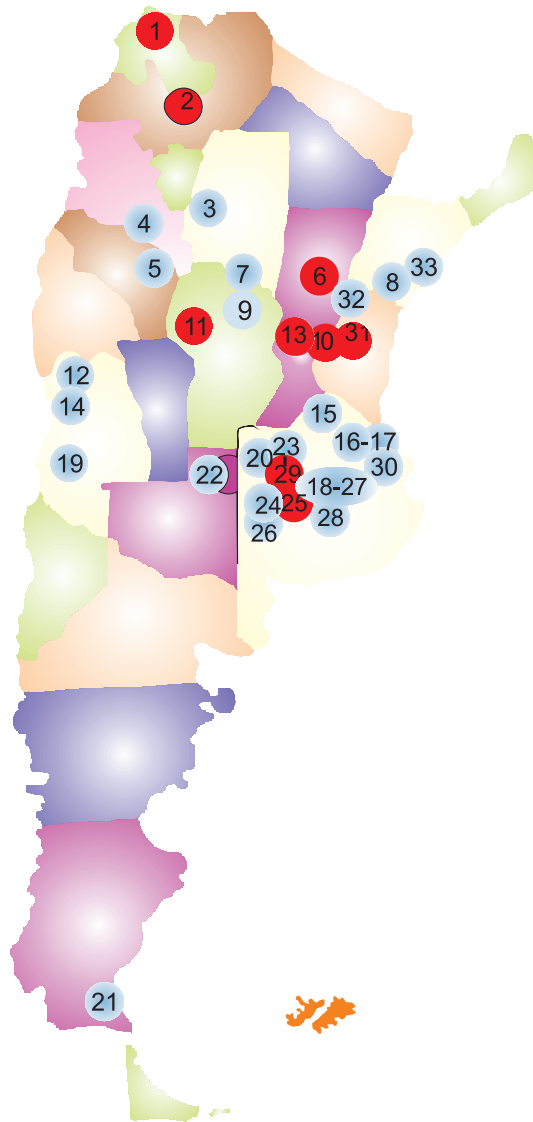


Figura 4.6: Ubicación geográfica de las estaciones de la tabla 4.1, según la clasificación de persistencia (color celeste) o antipersistencia (color rojo) por el cálculo del exponente de Hurst.

Exponente de Hurst a Series Detendradas

Al trabajar con series de 768 datos se pudieron construir 7 nuevas series y se procedió a calcular el exponente de Hurst a cada una.

Tanto para las series persistentes como las antipersistentes se observó, en el cálculo del exponente de Hurst a las subseries, un cambio de pendiente que genera un cambio de persistente a antipersistente o viceversa, este quiebre se corresponde con

el valor de $m = \tau$, donde m es el tamaño de la ventana del detendrado y τ es el intervalo temporal del análisis de Hurst (ver Fig. 4.9 y Fig. 4.7 como ejemplo de cada caso).

Para las series que originalmente son antipersistentes se observa que para las primeras subseries siguen siendo antipersistentes y de presentarse un cambio de pendiente este es de persistentes a antipersistentes a medida que el valor del exponente τ aumenta (ver Figs. 4.7 y 4.8).

Hurst a Detendrado

La Quiaca

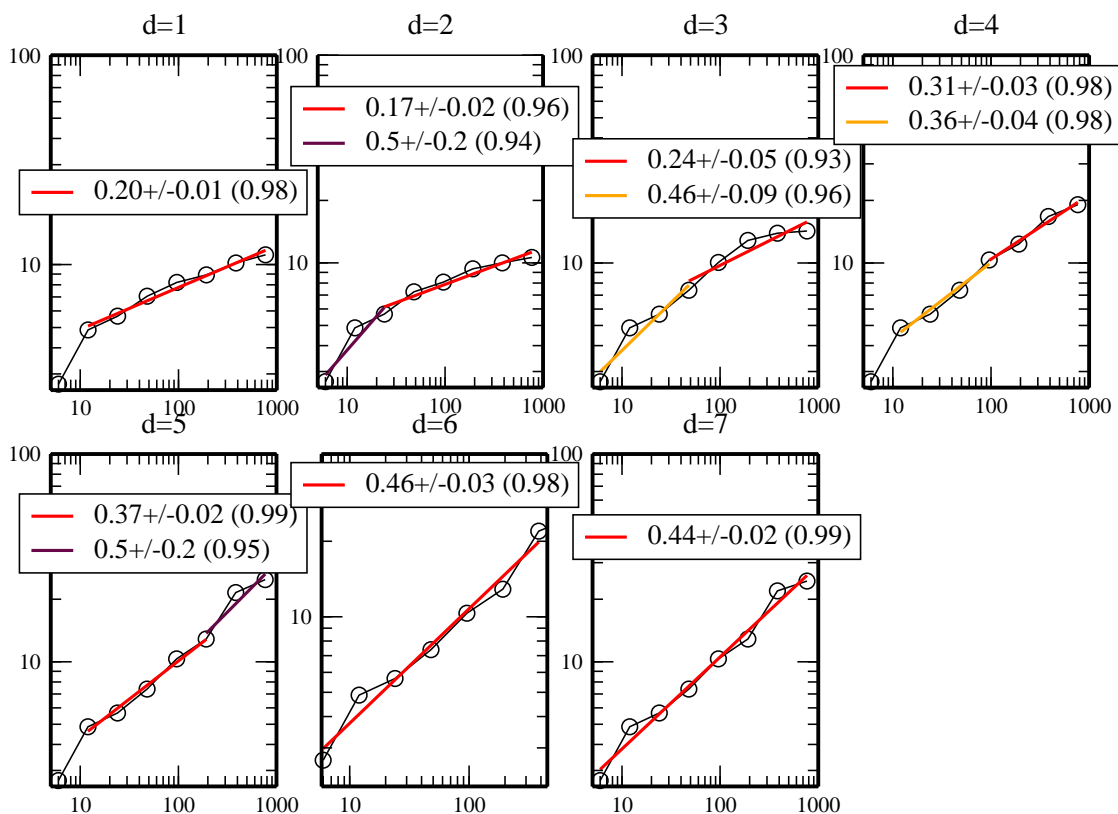


Figura 4.7: Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de La Quiaca (serie originalmente antipersistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).

Hurst a Detendrado

Alberti

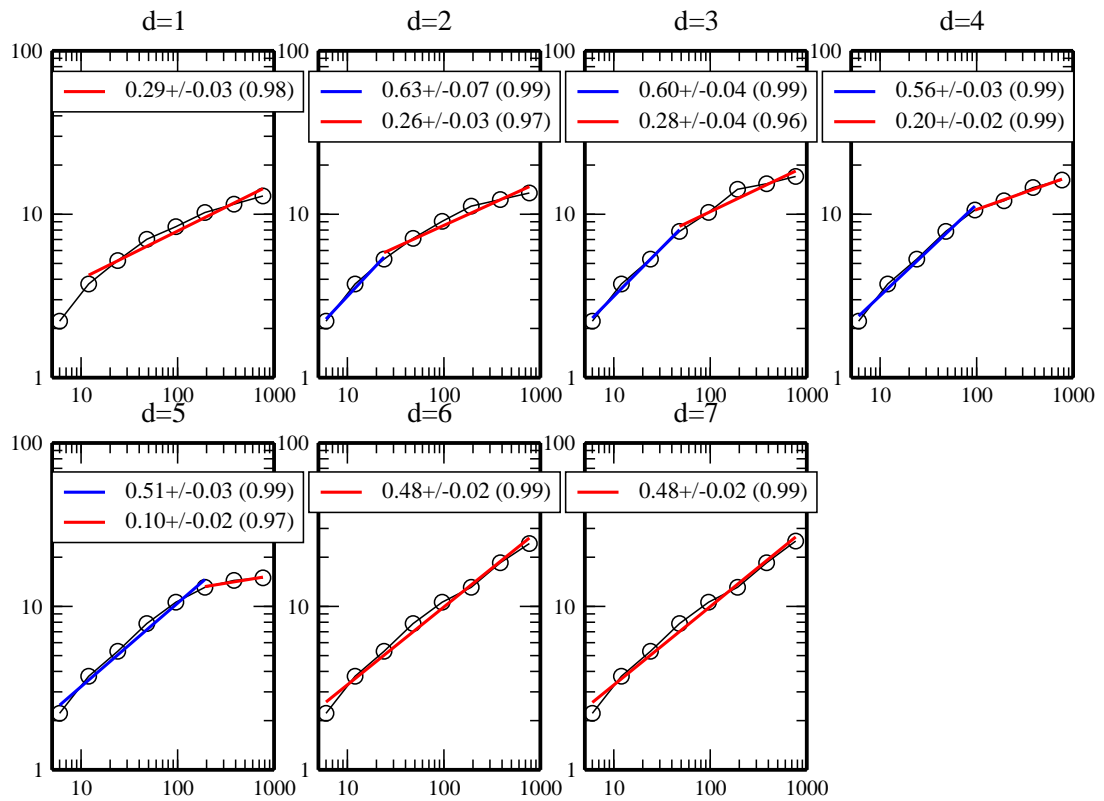


Figura 4.8: Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de Alberti (serie originalmente antipersistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).

Para las series que originalmente son persistentes se observa que para las primeras subseries son antipersistentes y de presentarse un cambio de pendiente este puede realizarse en ambos sentidos (ver Figs. 4.9 y 4.10).

Hurst a Detendrado

Monte Caseros

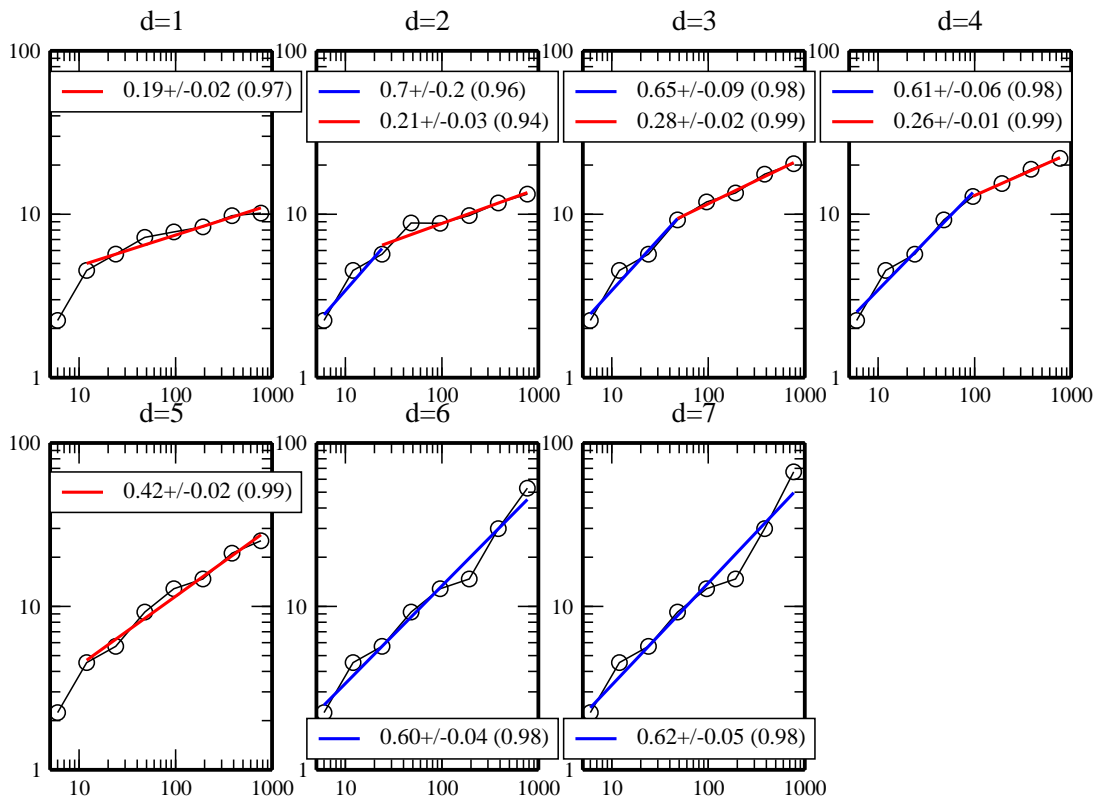


Figura 4.9: Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de Monte Caseros (serie originalmente persistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).

Hurst a detrendado

Mendoza Obs.

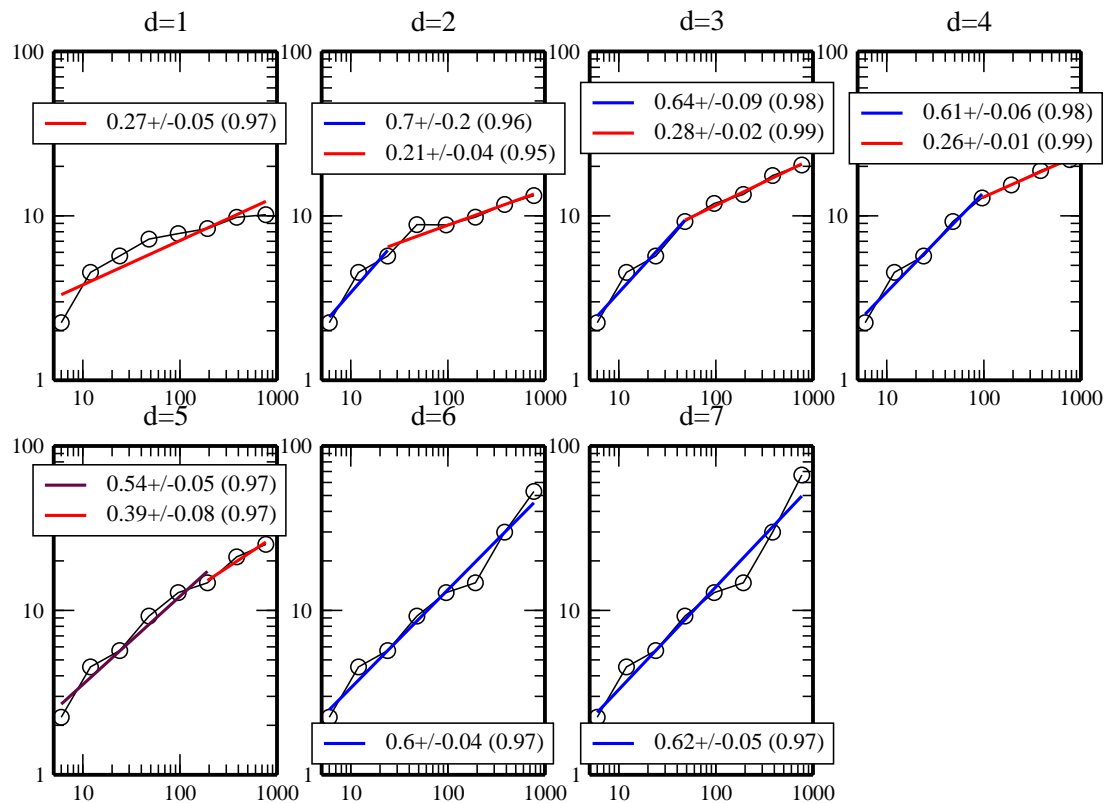


Figura 4.10: Cálculo del Exponente de Hurst a series detendradas de Mendoza (serie originalmente persistente) para los distintos valores de d (de izq. a der. $d = 1, 7$).

Las restantes figuras se encuentran en el apéndice B.2, en todos los casos se utilizó la gama de los colores rojos para la antipersistencia y de los azules para la persistencia.

Correlaciones Temporales

En el gráfico 4.11, se puede observar la correlación para la serie de precipitaciones de Capital Federal. Para el resto de las series de precipitaciones los valores de k correspondientes al primer cero de la función de correlación, varían entre 4 ó 5, dependiendo de la serie. Estos valores, deben tenerse en cuenta a la hora de reconstruir el atractor.

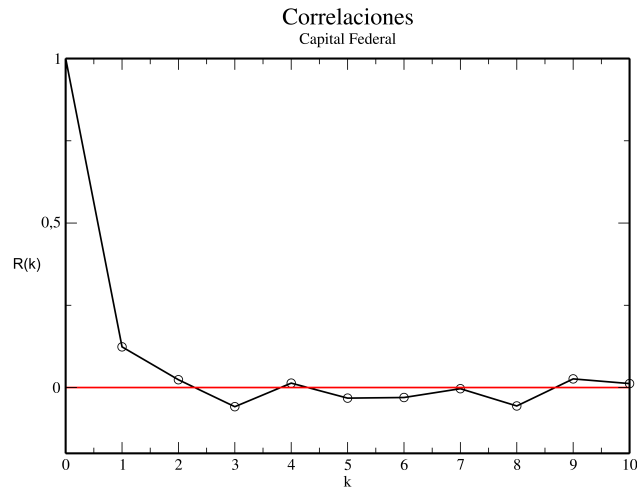


Figura 4.11: Correlación para la serie de precipitaciones de Capital Federal, donde se puede observar que el orden es $k = 2$.

Este análisis se realizó con las series de la cuenca del río Salado, en la Provincia de Buenos Aires. Esta zona, incluyó las series de: Trenque Launquen, Pehuajó, Nueve de Julio, Alberti, Del Valle, Palomar y Capital Federal.

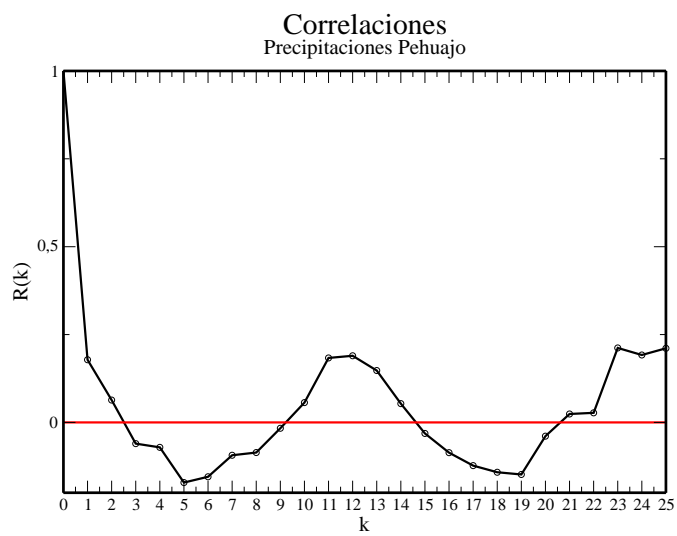
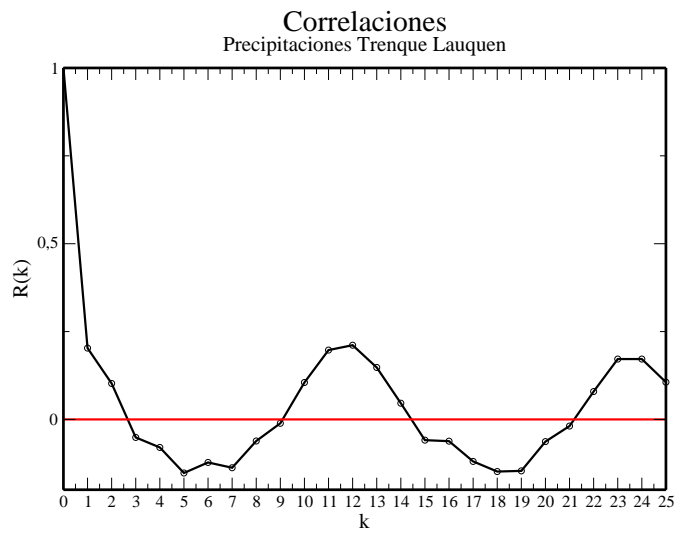


Figura 4.12: Correlación para las series de precipitaciones de Trenque Lauquen, y Pehuajó, donde se puede observar que el orden es $k = 2$.

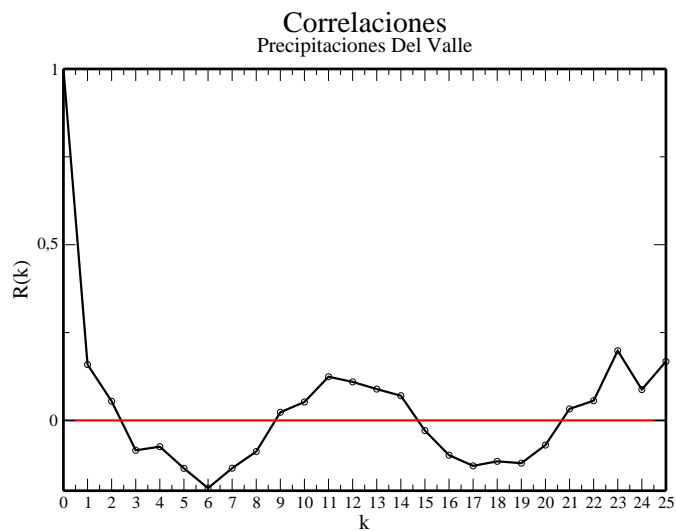
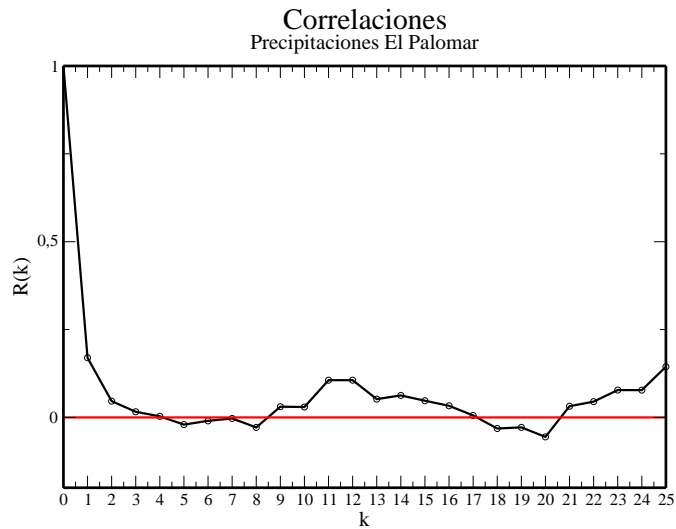


Figura 4.13: Correlación para las series de precipitaciones de El Palomar, y Del Valle, donde se puede observar que el orden es $k = 4$ y 2 resp..

Aquí, el problema con el que nos enfrentamos es la faltante de datos, lo que podemos afirmar es que los valores de autocorrelación para dichas series está en el rango 2-4 meses.

En el apéndice B.3 se presentan los gráficos del resto de la series temporales estudiadas en este Capítulo.

Espectro de Potencia

En los espectros de potencias tanto de las series de precipitaciones como de temperaturas (ver Fig. 4.14), se detectan en todos los casos un período muy marcado, correspondiente a un año, aunque se detectan algunos otros casos donde se identifica un período menor, como se aprecia en la figura 4.16.

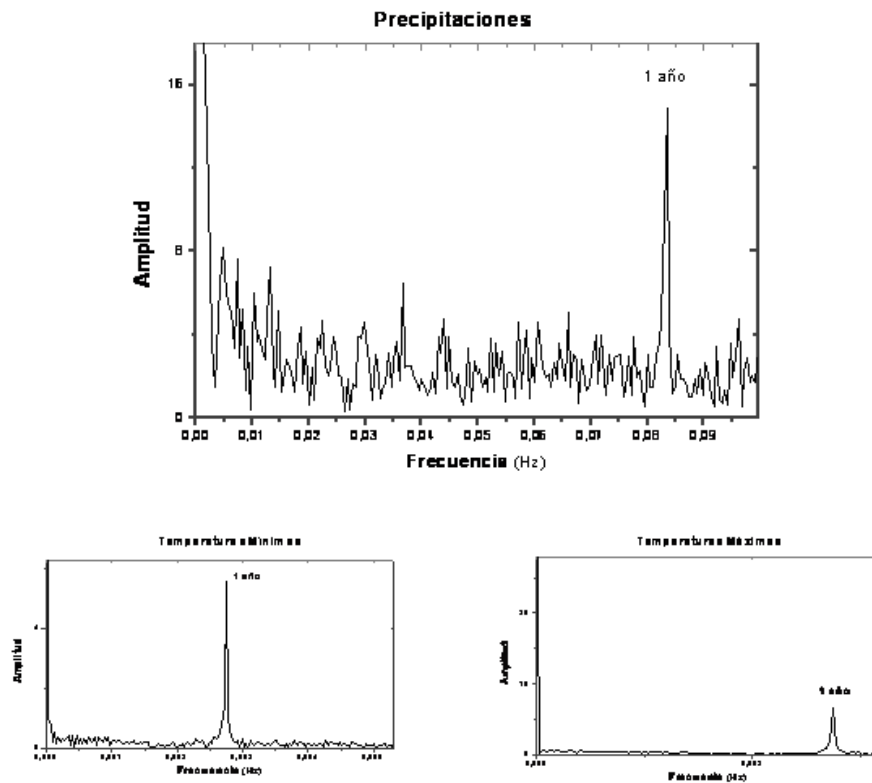


Figura 4.14: Espectros de potencias de la serie de Capital Federal, tanto para precipitaciones como temperaturas.

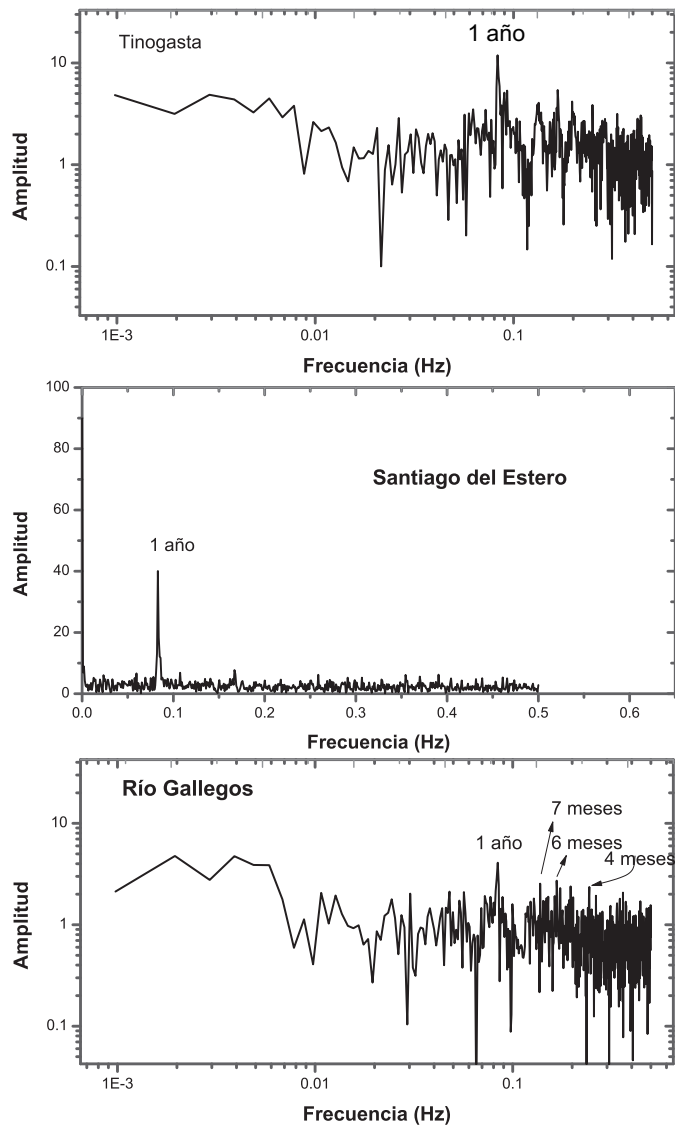


Figura 4.15: Espectros de Potencias de algunas de las series estudiadas. En todos los casos es notorio el pico de un año.

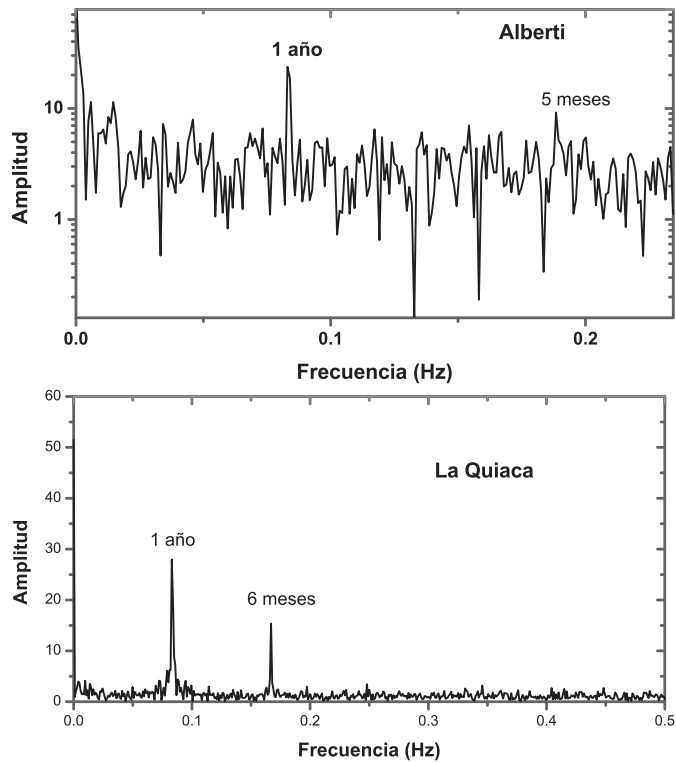


Figura 4.16: Espectros de potencias de las series de Alberti y La Quiaca, donde se identifican dos períodos.

Estudio de la Tendencia

Para visualizar la tendencia, podemos observar en las Fig. 4.17 y 4.18, la serie original de temperaturas máximas y mínimas en el gráfico superior (en cada caso), donde podemos observar que la diferencia de temperatura, conforme pasan los años, es cada vez menor, lo que denota que las fluctuaciones han disminuido. Esto que apenas se aprecia en la serie, queda de manifiesto en la figura inferior de 4.17 y 4.18. El aumento relativo de las mínimas es mayor que el de las máximas, si bien ambas fueron aumentando. Tanto para las series correspondientes a la Ciudad Autónoma de Buenos Aires como de Pilar, se observa en los gráficos de temperaturas un pico que representa la faltante de datos.

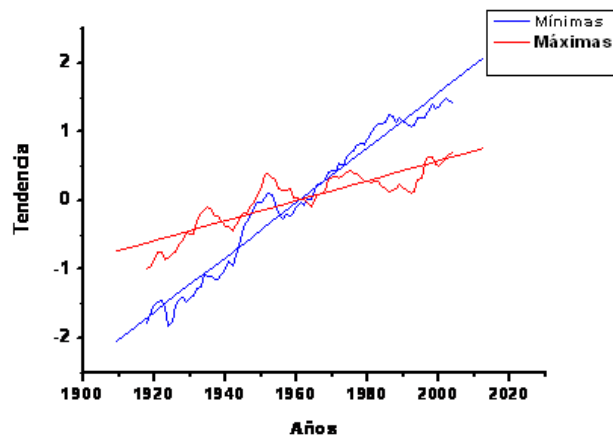
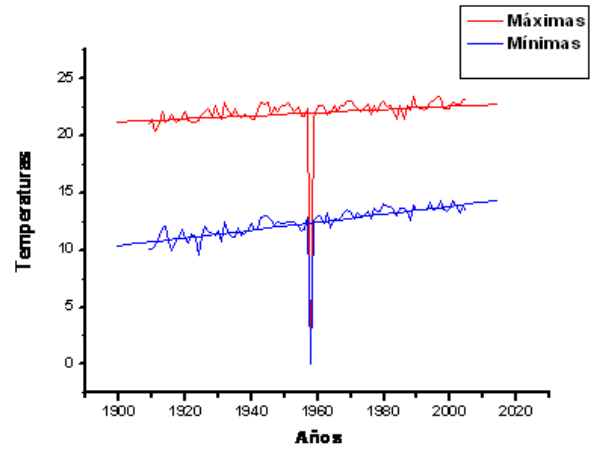


Figura 4.17: (arriba) Gráfico de las temperaturas máximas y mínimas (°C) de la ciudad de Pilar, el pico cercano a 1947 se debe a una faltante de datos. (abajo) Gráfico de las Tendencias.

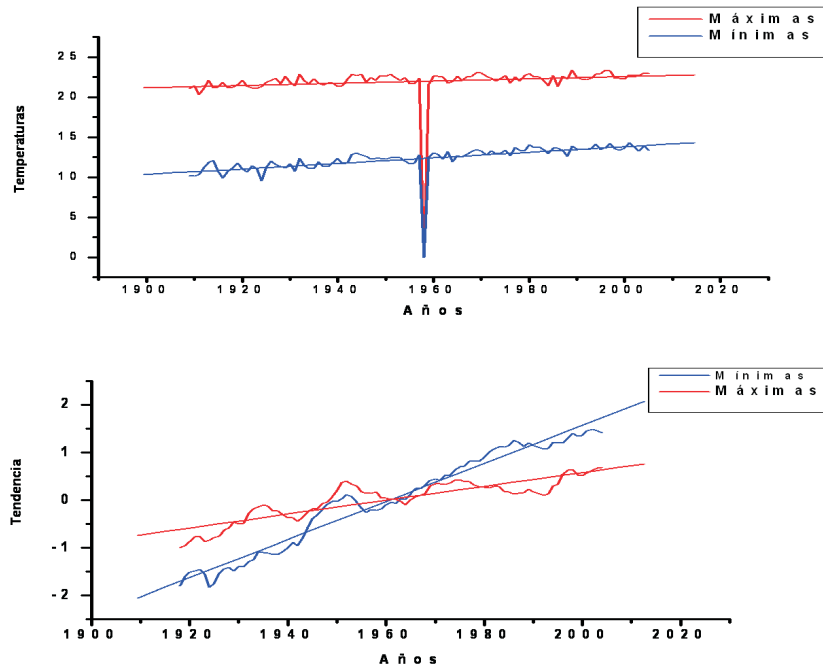


Figura 4.18: (arriba) Gráfico de las temperaturas máximas y mínimas ($^{\circ}\text{C}$) de la ciudad Autónoma de Buenos Aires.(abajo) Gráfico de las Tendencias.

Falsos Vecinos

Se calculó la dimensión de embedding por el método de Falsos Vecinos a todas las series temporales de precipitaciones (ver apéndice B.4). En la figura 4.19 se puede observar que la dimensión de embedding para el caso de las precipitaciones de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires es 6.

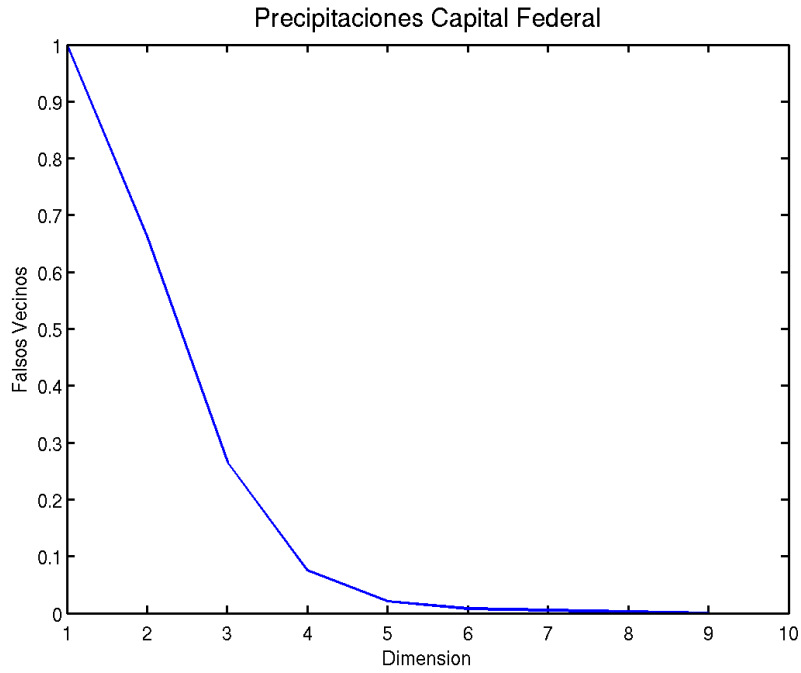


Figura 4.19: Fracción de Falsos Vecinos de la serie de Precipitaciones (mm), de donde se deduce que la dimensión de embedding es 6.

Este valor 6 de la dimensión de embedding, junto al valor obtenido de la autocorrelación temporal (recordemos que para la serie de precipitaciones es $k = 2$; según se vió en el estudio de las correlaciones, como se puede ver en la Fig. 4.11) nos permiten reconstruir el atractor. Los valores de m_0 para todas las series de precipitaciones se muestran en el cuadro 4.3. Los valores en todo el país están en el rango $5 < m_0 < 9$.

La serie de temperaturas de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires tiene una dimensión de embedding muy similar, $m = 7$, a la serie de Pilar (ver Fig. 4.20).

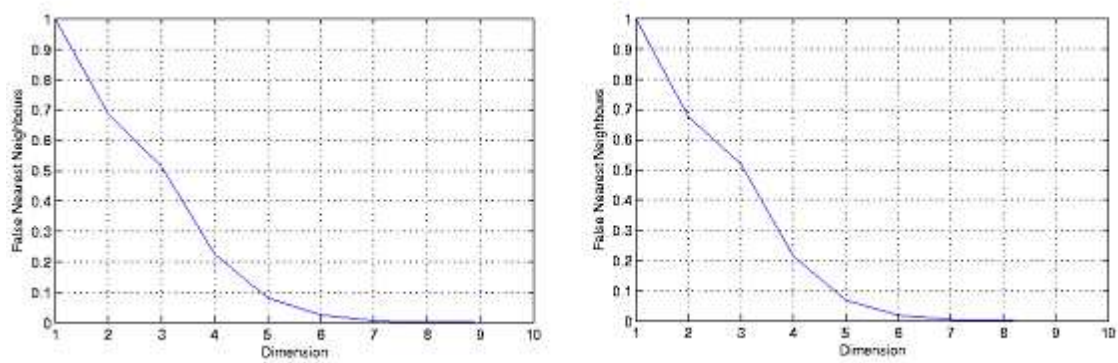


Figura 4.20: Falsos Vecinos para las series de temperaturas máximas de Pilar (izq.) y Capital Federal (der.).

4.4. Completando la serie temporal

Existe bibliografía que considera la problemática de la falta de datos en las series temporales y proponen diferentes métodos básicamente estadísticos (algunos muy conocidos como ARIMA: Modelos Autorregresivos Integrados de Medias Móviles). Estos métodos no tienen en cuenta el comportamiento no lineal del sistema.

A partir de la caracterización de las series temporales desarrollada en este Capítulo, nos propusimos “completar” los datos faltantes teniendo en cuenta cómo es el atractor, para ello consideramos la dimensión de embedding, m_0 y el valor k de la correlación temporal (ver cuadro 4.3).

	Estación	m_0	k		Estación	m_0	k		Estación	m_0	k
1	La Quiaca	9	2	12	Mendoza	6	3	23	Cuenca	7	2
2	Salta	-	3	13	Rosario	8	3	24	Pehuajó	6	2
3	S. del Estero	7	3	14	San Carlos	8	4	25	C. Casares	6	2
4	Tinogasta	8	2	15	Pergamino	6	3	26	Del Valle	5	2
5	La Rioja	7	3	16	Cap. Federal	6	2	27	N. de Julio-FC	5	2
6	Ceres	6	3	17	El Palomar	6	4	28	25 de Mayo	5	2
7	Va. de María	7	2	18	Nueve de Julio	6	2	29	Alberti	5	2
8	Monte Caseros	6	3	19	Malargüe	8	30	30	Monasterio	6	1
9	Pilar	7	3	20	T. Lauquen	6	2	31	Diamante	6	2
10	Paraná	7	3	21	Rio Gallegos	6	2	32	La Paz	6	2
11	Villa Dolores	6	2	22	Gral. Pico	6	3	33	La Cruz	6	7

Cuadro 4.3: Valores de la dimensión de embedding (m_0) y del coeficiente de correlación (k), para las series de precipitaciones.

Cuando se alcanza la dimensión de embedding las trayectorias del atractor no se tocan, para ubicar cada punto en el espacio, por ejemplo de dimensión 6, podemos aproximar dicha trayectoria buscando la poligonal que ajusta los puntos, claro que esta poligonal estaría en un hiperplano. Es decir, que podemos plantear el sistema de ecuaciones paramétricas:

$$\begin{aligned}
g &= a + \mathbf{x}(b - a) + \mathbf{y}(c - a) + \mathbf{z}(d - a) + \mathbf{u}(e - a) + \mathbf{v}(f - a) \\
i &= c + \mathbf{x}(d - c) + \mathbf{y}(e - c) + \mathbf{z}(f - c) + \mathbf{u}(g - c) + \mathbf{v}(h - c) \\
k &= e + \mathbf{x}(f - e) + \mathbf{y}(g - e) + \mathbf{z}(h - e) + \mathbf{u}(i - e) + \mathbf{v}(j - e) \\
m &= g + \mathbf{x}(h - g) + \mathbf{y}(i - g) + \mathbf{z}(j - g) + \mathbf{u}(k - g) + \mathbf{v}(l - g) \\
o &= i + \mathbf{x}(j - i) + \mathbf{y}(k - i) + \mathbf{z}(l - i) + \mathbf{u}(m - i) + \mathbf{v}(n - i) \\
q &= k + \mathbf{x}(l - k) + \mathbf{y}(m - k) + \mathbf{z}(n - k) + \mathbf{u}(o - k) + \mathbf{v}(p - k)
\end{aligned}$$

Cada ecuación se escribe a partir de los vectores linealmente independientes que se construyen a partir de los puntos formados anteriormente, y por lo tanto nuestras incógnitas del sistema son los parámetros representados en color rojo y, eventualmente, una de las componentes, h . En caso de haber más faltantes, se puede siempre buscar una parte completa, es decir de la sucesión de valores de precipitaciones si

sólo la última componente es desconocida, calculamos ese valor y posteriormente, con este dato completamos el siguiente dato.

Para ejemplificar esta propuesta procedemos a completar la serie de precipitaciones de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. En este caso, vimos que la dimensión de embedding es 6, mientras que el valor de $k=2$. Estos valores son tenidos en cuenta para formar las úplas, como sigue:

$$(x_1, x_3, x_5, x_7, x_9, x_{11}), (x_2, x_4, x_6, x_8, x_{10}, x_{12}), (x_3, x_5, x_7, x_9, x_{11}, x_{13}) \dots$$

Serie de Precipitaciones de Capital Federal.

Valores de la serie, en este caso tomamos una parte de la serie temporal, con los valores asignados según las variables anteriores:

$$\begin{array}{llll} 11.3 \mapsto a & 31 \mapsto b & 30.4 \mapsto c & 73 \mapsto d \\ 3.1 \mapsto e & 17.8 \mapsto f & 12.8 \mapsto g & 55.5 \mapsto h \\ 63.5 \mapsto i & 150.5 \mapsto j & 17.6 \mapsto k & 117.6 \mapsto l \\ 26.8 \mapsto m & 102.6 \mapsto n & 68.2 \mapsto o & 49.2 \mapsto p \\ 144.6 \mapsto q \end{array}$$

supongamos que falta el dato h , resolviendo con Mathematica 7: encontramos $h = 51,3566$; este valor se aproxima bastante bien al verdadero valor: 55,5 mm..

4.5. Conclusiones

Se caracterizaron las distintas series del Servicio Meteorológico Nacional, de manera de poder observar algunas de las componentes del observable medido.

Al calcular el exponente de Hurst a series detendradas se observa un quiebre en la pendiente que genera un cambio en el tipo de persistencia de la serie, dicho evento ocurre cuando coinciden el valor de la serie detendrada, d , con el exponente de Hurst, h .

Se calculó la dimensión de embedding, a partir del método de Falsos Vecinos, obteniéndose valores en el rango $5 \leq m_0 \leq 9$. El valor de la correlación temporal se concentró en el rango $2 \leq k \leq 4$ y eventualmente se obtuvieron dos valores mayores: $k = 7$ para la serie correspondiente a la Cruz y $k = 30$ en el caso de la serie de

Malargüe.

En el caso de las series temporales de temperatura es destacable el estudio de la tendencia donde se manifiesta un aumento en las temperaturas mínimas más pronunciado que el de las temperaturas máximas, provocando un rango menor en la variación de la temperatura según pasan los años.

Para todas las series temporales analizadas, el espectro de potencia evidenció un período muy marcado correspondiente a un año, y en el caso de la serie correspondiente a La Quiaca se destaca también, el período de 6 meses.

El Capítulo concluye con una sugerencia para completar la faltante de datos en las series temporales, teniendo en cuenta la dinámica, el atractor, y para ello utilizamos los valores de la dimensión de embedding y del coeficiente de correlación temporal.

Conclusiones Generales

El objetivo general de esta tesis consistió en modificar o elaborar algoritmos numéricos para distintas aplicaciones (en reacciones fisicoquímicas, en fisiología cardíaca o en variables climáticas) de acuerdo a la teoría de sistemas dinámicos y caos.

En el Capítulo 1 calculamos soluciones exactas para configuraciones de un espacio bidimensional. Calculamos soluciones exactas para la velocidad de reacción y el tiempo de envenenamiento en reacciones químicas heterogéneas del tipo $2A + B_2 \rightarrow 2AB$, en función de los parámetros externos. Encontramos una relación de escala entre el tiempo de envenenamiento y el número de sitios de la superficie. Desde el punto de vista de la teoría del caos hemos caracterizado el tiempo de envenenamiento de la reacción encontrando un comportamiento fractal (dimensión fraccionaria) en función del tamaño de red. Para un conjunto de moléculas diatómicas de extremos distinguibles (o dipolos) se derivó una fórmula recursiva para el cálculo del número de configuraciones degeneradas.

En el Capítulo 2 se propuso una modificación para la modelación de las uniones gap de las células cardíacas, considerando la Teoría del Cable. Se utilizó el modelo de Bär para modelar la dinámica del sistema. Encontramos que la modulación de las propiedades de transporte de las uniones gap puede favorecer o suprimir la coexistencia de ondas viajeras de períodos distintos. La coexistencia de estas ondas puede asociarse a la aparición de arritmias cardíacas.

En el Capítulo 3 se estudiaron series de intervalos RR , de registros Holter de individuos sanos, pacientes con ectopías ventriculares y pacientes con insuficiencia cardíaca. La dinámica cardíaca de pacientes con ectopía ventricular e insuficiencia

cardíaca está caracterizada por una mayor dimensionalidad respecto a la de los individuos sanos. Esta característica está asociada a una contribución aleatoria de alta frecuencia posiblemente de origen fisiológico.

En el Capítulo 4 se caracterizaron series temporales de temperaturas y precipitaciones provistas por el Servicio Meteorológico Nacional, con distintas herramientas provenientes de los sistemas dinámicos. En el caso de las series de temperaturas observamos una tendencia que indica un rango menor en la variación de las temperaturas máximas y mínimas. A las series de precipitaciones se les calculó el exponente de Hurst permitiendo separarlas en persistentes y antipersistentes, además, se hizo el mismo cálculo a las subseries detendradas para analizar el exponente luego de eliminar fluctuaciones; obtuvimos un cambio de pendiente cuando coinciden el valor del exponente con el índice de la serie detendrada. Finalmente se propone un método para completar las series teniendo en cuenta el atractor relacionado a ella (para ello, calculamos el coeficiente de correlación y la dimensión de embedding).

Apéndice A

Códigos en C

A.1. Capítulo 1: Programa para calcular Cubrimientos y Velocidad de Reacción por método Monte Carlo.

```
//Comentarios: Ta= n° de A /DIMX*DIMY (lo que llamamos tita A), idem para B,  
//V= nro. de AB / DIMX*DIMY (veloc. de reacción)  
//m=MCS (pasos Monte Carlo), Tau es el promedio de pasos entre envenenamientos  
// INI es la cantidad de pasos desde la red vacía hasta una condición inicial  
//CONFIG es la cantidad de configuraciones iniciales que se van a promediar  
//msigma es un arreglo que tiene en el lugar 1 la media y en el 2 la varianza  
//# define DIMX 2/* Dimensión de la red en x */  
//# define DIMY 2/* Dimensión de la red en y */  
/*****/  
//# define PRECISION double  
//#define S 0.6  
//#define Pd 0.5  
//#define INI 50  
//#define CONFIG 100  
//#define MCS 100000  
//#define PROM 100  
//#include <stdio.h>  
//#include <math.h>  
//#include <stdlib.h>  
//#include <time.h>
```

```

FILE *fp1, *fp2, *fp3, *fp4, *fp5; long idum;
double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3], comp[4+1][1+1], vector[CONFIG+1][4+1], msigma[4+1][2+1];
void completar(int a, int b, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3]);
void completarB(int a, int b, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3]);
void completarAB(int a, int b, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3]);
int sorteo(int a, int b, int nab, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3]);
float ran2(long *idum); double S, Pd;

char dummy1[60]; char dummy2[60]; char dummy3[60]; char dummy4[60];

int main() {
idum=-(long)time((time_t)0);
ran2(&idum);

// Inicializa el generador con una semilla que depende del tiempo
for(S=0.2; S<=0.2; S=S+0.1) { for(Pd=0.1; Pd<0.99; Pd=Pd+0.1) {

double Ta, Tb, Vab, T0, Nab, aux1, aux2, aux3, aux4, aux5, aux6, aux7, aux8;
int i, j, c=0, m, a, b, cont, nab, x=0, y=0, z=0, k, h;

for(m=1; m<=4; m++) { msigma[m][1]=0.0; msigma[m][2]=0.0; }

for(m=1; m<=CONFIG; m++) {

aux1=0.0; aux2=0.0; aux3=0.0; aux4=0.0; aux5=0.0; aux6=0.0; aux7=0.0; aux8=0.0;

//Inicializa la superficie con ceros y una probabilidad aleatoria:

for(i=1; i<=DIMX; i++) {
for(j=1; j<=DIMY; j++) {
Surf[i][j][2]= (double)ran2(&idum);
Surf[i][j][2]=rand();
Surf[i][j][2]=(Surf[i][j][2]/1110.0);

//con los mismos valores sorteados asigna lugares

if(Surf[i][j][2]<0.33){ Surf[i][j][1]=0;}
if((Surf[i][j][2]>=0.33)&&(Surf[i][j][2]<0.66))Surf[i][j][1]=1;}

```

```

if(Surf[i][j][2]>=0.66){Surf[i][j][1]=2;} } }

for(h=1;h<=MCS;h++) {

Ta=0.0; Tb=0.0; T0=0.0; x=0; y=0; z=0; Vab=0.0;

nab=0; nab=sorteo(a,b,nab,Surf);

for(i=1;i<=DIMX;i++)
{ for(j=1;j<=DIMY;j++)
{if(Surf[i][j][1]==1) {x=x++;}
if(Surf[i][j][1]==2) {y=y++;}
if(Surf[i][j][1]==0) {z=z++;}
} }
//Calcula cubrimientos y velocidad de reacción de los últimos MCS-PROM pasos

if(h>PROM) { Ta=(x*1.0)(DIMX*DIMY*1.0); Tb=(y*1.0)(DIMX*DIMY*1.0);
T0=(z*1.0)(DIMX*DIMY*1.0); Vab=(nab*1.0)(DIMX*DIMY*1.0);

aux5=aux5+Ta; aux6=aux6+Tb; aux7=aux7+T0; aux8=aux8+Vab;
}

//En el último paso guarda el promedio de cada Config en vector
if(h==MCS) { aux5=aux5/((MCS-PROM)*1.0); aux6=aux6/((MCS-PROM)*1.0);
aux7=aux7/((MCS-PROM)*1.0); aux8=aux8/((MCS-PROM)*1.0);

vector[m][1]=aux5; vector[m][2]=aux6; vector[m][3]=aux7; vector[m][4]=aux8; } }

for(m=1;m<=4;m++) {
for(j=1;j<=CONFIG;j++)
{msigma[m][1]=msigma[m][1]+vector[j][m];} }

for(m=1;m<=4;m++)
{msigma[m][1]=msigma[m][1]/(CONFIG*1.0);}

for(m=1;m<=4;m++)
{ for(j=1;j<=CONFIG;j++)
{msigma[m][2]=msigma[m][2]+(vector[j][m]-msigma[m][1])*(vector[j][m]-msigma[m][1]);} }

```

```

for(m=1;m<=4;m++) { msigma[m][2]=sqrt(msigma[m][2]/(CONFIG*1.0)); }

fp5=fopen("Valor2 x 2s02.txt", "a");
fprintf(fp5, "%i %lg %lg %i %i %lg %lg %lg %lg %lg %lg %lg \ n", DIMX, S, Pd, MCS, CONFIG, msig-
ma[1][1], msigma[1][2], msigma[2][1], msigma[2][2], msigma[3][1], msigma[3][2], msigma[4][1], msigma[4][2]);
fclose(fp5); } } }
////////////////////////////////////
//////////////////////////////////// SUBRUTINAS //////////////////////////////////////

void completar(int a, int b, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3])

{ int p=0,q=0; double comp[4+1][2]; int var=0, nlib=0,i,j;

for(i=1;i<=4;i++) {comp[i][1]=0.0;}

//Condiciones de contorno periódicas
int fil,col,nl,nr,nu,nd;
fil=a; col=b;
nl=a-1; nr=a+1; nu=b-1; nd=b+1;
if(fil==1) nl=DIMX; if(fil==DIMX) nr=1; if(col==1) nu=DIMY; if(col==DIMY) nd=1;

//Si hay más de un vecino libre, elegimos de manera equiprobable

if(Surf[nr][b][1]==0){nlib++;comp[1][1]=nlib;}
if(Surf[nl][b][1]==0){nlib++;comp[2][1]=nlib;}
if(Surf[a][nd][1]==0){nlib++;comp[3][1]=nlib;}
if(Surf[a][nu][1]==0){nlib++;comp[4][1]=nlib;}

var=(nlib*ran2(&idum)+1);

if(comp[1][1]==var) {p=nr; q=b;}
else if(comp[2][1]==var) {p=nl; q=b;}
else if(comp[3][1]==var){p=a;q=nd;}
else if(comp[4][1]==var) {p=a;q=nu;}}}}

//Al sitio y al vecino lo completamos según la prob. del vecino

```

```

    if(Surf[p][q][2]>=0.0 && Surf[p][q][2]< S/2.0){Surf[p][q][1]=1.0;Surf[a][b][1]=1.0;}
if(Surf[p][q][2]>=S/2.0 && Surf[p][q][2]<S){Surf[p][q][1]=2.0;Surf[a][b][1]=2.0;}
if(Surf[p][q][2]>=S && Surf[p][q][2]<= 1.0){Surf[p][q][1]=0.0; Surf[a][b][1]=0.0;}
}
void completarB(int a, int b, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3])

{ int p=0,q=0; double comp[4+1][2]; int var=0, nlib=0,i,j;

for(i=1;i<=4;i++) {comp[i][1]=0.0;}

//Condiciones de contorno periódicas
int fil,col,nl,nr,nu,nd;
fil=a; col=b;
nl=a-1; nr=a+1; nu=b-1; nd=b+1;
if(fil==1) nl=DIMX; if(fil==DIMX) nr=1; if(col==1) nu=DIMY; if(col==DIMY) nd=1;

//Si hay más de un vecino, elegimos de manera equiprobable

if(Surf[nr][b][1]==2){nlib++;comp[1][1]=nlib;}
if(Surf[nl][b][1]==2){nlib++;comp[2][1]=nlib;}
if(Surf[a][nd][1]==2){nlib++;comp[3][1]=nlib;}
if(Surf[a][nu][1]==2){nlib++;comp[4][1]=nlib;}

var=(nlib*ran2(&idum)+1);

if(comp[1][1]==var) p=nr; q=b;
else {if(comp[2][1]==var) {p=nl; q=b;}
else {if(comp[3][1]==var){p=a;q=nd;}
else {if(comp[4][1]==var) {p=a;q=nu;}}}}

//Al sitio y al vecino lo completamos según la prob. del vecino

if(Surf[p][q][2]>=0.0 && Surf[p][q][2]< S/2.0){Surf[p][q][1]=1.0;Surf[a][b][1]=1.0;}
if(Surf[p][q][2]>=S/2.0 && Surf[p][q][2]<S){Surf[p][q][1]=2.0;Surf[a][b][1]=2.0;}
if(Surf[p][q][2]>=S && Surf[p][q][2]<= 1.0){Surf[p][q][1]=0.0; Surf[a][b][1]=0.0;} }

void completarAB(int a, int b, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3])

```



```

{ int p=0,q=0; double comp[4+1][2]; int var=0, nlib=0, i,j;

for(i=1;i<=4;i++) {comp[i][1]=0.0;}

//Condiciones de contorno periódicas
int fil,col,nl,nr,nu,nd;
fil=a; col=b;
nl=a-1; nr=a+1; nu=b-1; nd=b+1;
if(fil==1) nl=DIMX;
if(fil==DIMX) nr=1;
if(col==1) nu=DIMY;
if(col==DIMY) nd=1;

//Si hay más de un vecino distinto y no libre, elegimos de manera equiprobable

if(Surf[nr][b][1]!=0 && Surf[nr][b][1]!=Surf[a][b][1]){nlib++;comp[1][1]=nlib;}
if(Surf[nl][b][1]!=0 && Surf[nl][b][1]!=Surf[a][b][1]){nlib++;comp[2][1]=nlib;}
if(Surf[a][nd][1]!=0 && Surf[a][nd][1]!=Surf[a][b][1]){nlib++;comp[3][1]=nlib;}
if(Surf[a][nu][1]!=0 && Surf[a][nu][1]!=Surf[a][b][1]){nlib++;comp[4][1]=nlib;}

var=(nlib*ran2(&idum)+1);

if(comp[1][1]==var) {p=nr; q=b;}
else if(comp[2][1]==var) {p=nl; q=b;}
else if(comp[3][1]==var){p=a;q=nd;}
else if(comp[4][1]==var) p=a;q=nu;}}}}

//Al sitio y al vecino lo completamos según la prob. del vecino

if(Surf[p][q][2]>=0.0 && Surf[p][q][2]< S/2.0){Surf[p][q][1]=1.0;Surf[a][b][1]=1.0;}
if(Surf[p][q][2]>=S/2.0 && Surf[p][q][2]<S){Surf[p][q][1]=2.0;Surf[a][b][1]=2.0;}
if(Surf[p][q][2]>=S && Surf[p][q][2]<= 1.0){Surf[p][q][1]=0.0; Surf[a][b][1]=0.0;} }

int sorteo(int a, int b, int nab, double Surf[DIMX+1][DIMY+1][3]) { int m,i,j;

for(m=1;m<=DIMX*DIMY;m++)
{ for(i=1;i<=DIMX;i++) {
for(j=1;j<= DIMY;j++) Surf[i][j][2]= (double)ran2(&idum);

```

```

// Surf[i][j][2]=rand();
// Surf[i][j][2]=(Surf[i][j][2]/1110.0); }}
a=(int)(ran2(&idum)*DIMX); b=(int)(ran2(&idum)*DIMY);

//a=rand()/b=rand()
a=a+1; b=b+1;

//Condiciones de contorno periódicas
int fil,col,nl,nr,nu,nd;
fil=a; col=b;
nl=a-1; nr=a+1; nu=b-1; nd=b+1;
if(fil==1) nl=DIMX;
if(fil==DIMX) nr=1;
if(col==1) nu=DIMY;
if(col==DIMY) nd=1;

//Pregunta si el sitio está libre
if(Surf[a][b][1]==0)
{ //Hay un vecino libre?
if(Surf[nr][b][1]==0 || Surf[nl][b][1]==0 || Surf[a][nu][1]==0 ||Surf[a][nd][1]==0)
{completar(a,b,Surf);}
else // Completa con A con prob S
{ Surf[a][b][2]=(double)ran2(&idum);
if(Surf[a][b][2]<= S )
{Surf[a][b][1]=1;}
// else /*vuelve a sortear*/
}
//Empieza el caso en que no es cero; sitio ocupado
else {
if(Surf[a][b][2]<=Pd)
{ //Hay un B?
if(Surf[a][b][1]==2)
{ /*pregunta si tiene otro vecino B */
if(Surf[nr][b][1]==2 || Surf[nl][b][1]==2 || Surf[a][nu][1]==2 ||Surf[a][nd][1]==2)

completarB(a,b,Surf);
}
}
}
}

```

```

else //El sitio está ocupado con A { //hay otro vecino libre?
if(Surf[nr][b][1]==0 || Surf[nl][b][1]==0 || Surf[a][nu][1]==0 ||Surf[a][nd][1]==0)
{completar(a,b,Surf);}
else
Surf[a][b][2]=(double)ran2(&idum);
if(Surf[a][b][2]>= S && Surf[a][b][2]<= 1.0)Surf[a][b][1]=0;
} } }

//El sitio sigue ocupado, pero con prob 1-Pd
else { //Hay un vecino distinto (y no libre)?
if((Surf[nr][b][1]!=0 && Surf[nr][b][1]!=Surf[a][b][1]) || (Surf[nl][b][1]!=0 && Surf[nl][b][1]!=Surf[a][b][1]) ||
(Surf[a][nu][1]!=0 && Surf[a][nu][1]!=Surf[a][b][1]) ||(Surf[a][nd][1]!=0 && Surf[a][nd][1]!=Surf[a][b][1]))
{ nab++; // printf(“nab=d \n”,nab);
completarAB(a,b,Surf);
//Cuenta que ocurrió una reacción
} } } } return nab; }

#define IM1 2147483563 #define IM2 2147483399
#define AM (1.0/IM1) #define IMM1 (IM1-1)
#define IA1 40014 #define IA2 40692
#define IQ1 53668 #define IQ2 52774
#define IR1 12211
#define IR2 3791 #define NTAB 32
#define NDIV (1+IMM1/NTAB) # define EPS 1.2e-7
#define RNMX(1.0-EPS)

float ran2(long *idum) {
int j; long k;
static long idum2=123456789; static long iy=0; static long iv[NTAB];
float temp;
if(*idum<=0) { if(-(*idum)<1) *idum=1; else *idum = -(*idum); idum2 = (*idum);
for(j=NTAB+7;j >=0;j --) { k=(*idum)IQ1; *idum=IA1*( *idum-k*IQ1)-k*IR1; if(*idum<0) *idum +=
IM1; if(j < NTAB) iv[j] = *idum; }
iy = iv[0]; } k = (*idum)/IQ1;
*idum = IA1*( *idum-k*IQ1)-k*IR1;
if(*idum < 0)
*idum += IM1;
k = idum2/IQ2;

```

```

idum2 = IA2*(idum2-k*IQ2)-k*IR2;
if(idum2 < 0)
idum2 += IM2;
j = iy/NDIV;
iy = iv[j]-idum2;
iv[j] = *idum;
if(iy < 1)
iy += IMM1;
if((temp=AM*iy)>RNMX)
return RNMX;
else
return temp;
}

```

A.2. Capítulo 2: Programa para el modelo propuesto en el Capítulo 2

```

/* DEFINITIONS OF PARAMETERS: PUT THE CORRECT VALUES:
THEY WILL NOT BE ASK YOU AFTER */ /*****
/* DIMENSION OF LATTICE AND VALUES OF a; b; eps; */
/*****
#define DIMX 256 /* Lattice dimension in x */
#define a 0.84 # define b 0.07
#define epsu 0.08 // # define epsv 0.3 // # define KE 1000000.0 # define dx 0.05 # define dt 0.00000001
#define delta 1.0E-10
#define MAXIT 300 /*tiempo de integración máximo en seg */
#define SAVEIT 2 # define alfa 7.2 /*parámetros de tau*/
#define B 1.0 # define A 0.01
/*****
#define PRECISION double
#include <stdio.h> # include <math.h>

FILE *fp1,*fp2,*fp3,*fp4; double Surf[DIMX+1][3],aux[DIMX+1][3];
double D[DIMX+1]; double celda[3]; char dummy[60]; char dummy1[60];
char dummy2[60];

/*PROTOTYPEN*/ void incrementar(int fil,double celda[3]);

```

```

double f(double u), lapx(int fil);

void main() { double tiempo,u,v,w,mu,h,inc,aa,bb;
int i,k,fi,fil,l,i0,n,kk,r,s,tt;

/* Initialization of the surface */

for(i=1;i<=DIMX;i++) { Surf[i][1]=-0.5; Surf[i][2]=-0.5; Surf[i][3]=-0.0; }
i0= DIMX/2;
for(i=i0-5;i<=i0+5;i++) { Surf[i][1]=-1.0; Surf[i][2]=-0.15; Surf[i][3]=0.0; }

/* To re-start the programm. ONLY IF Inicio.txt exists. Otherwise, please comment the following lines
*/

fp3=fopen("ininag01.txt","r");

for(i=1;i<=DIMX;i++) { fscanf(fp3, "%i %lg %lg %lg \ n", &fi,&u,&v,&w);
fil=fi; Surf[fil][1]=u; Surf[fil][2]=v; Surf[fil][3]=w; }
fclose(fp3);

/* Evolution */

tiempo=0.0; /*modifique el tiempo para ver si puedo continuar los archivos*/ inc=0.0;

while(tiempo<=MAXIT) {
inc=0.0;

while(inc<=SAVEIT) {
/* First: Equations are solved by numerical integration in each cell without diffusion */

for(i=1; i<=DIMX; i++) { celda[1]= Surf[i][1]; celda[2]= Surf[i][2]; celda[3]= Surf[i][3];
incrementar(i,celda); aux[i][1]=celda[1]; aux[i][2]=celda[2]; aux[i][3]=celda[3]; }

for(i=1; i<=DIMX; i++) { Surf[i][1]= aux[i][1]; Surf[i][2]= aux[i][2]; Surf[i][3]= aux[i][3]; }

tiempo=tiempo+dt; inc=inc+dt; tt=tiempo/SAVEIT;
//printf("%lg \ n", tiempo); }
/* Printing results.*/ /* To re-start the program */

```

```

    fp3=fopen("ininag01.txt", "w");
    sprintf(dummy2, "matrix %i.txt", tt);
    fp4=fopen(dummy2, "a");

    for(i=1; i<=DIMX; i++)
    { fprintf(fp3, " %i %lg %lg %lg\ n", i, Surf[i][1], Surf[i][2], Surf[i][3]);
    fprintf(fp4, " %lg", Surf[i][1]);
    fprintf(fp4, "\ n"); }
    fclose(fp4); fclose(fp3);
    i0=DIMX/2; } }

    void incrementar(int fil, double celda[3]) { double f(double u),
    lapx(int fil); double u1, v1, u2, v2, w1, w2, aux1, aux2, aux3, Kw, KwX; int i, nr, nl;

    i=fil;
    u1=celda[1]; v1=celda[2]; w1=celda[3];

    nl=fil-1; nr=fil+1;

    if(fil==1) nl=DIMX;

    if(fil==DIMX) nr=1;

    u2=0.0; v2=0.0; w2=0.0;

    aux1=0.0; aux2=0.0; aux3=0.0;

    /* u */
    aux1=-1.0/epsu*u1*(u1-1.0)*(u1-(v1+b)/a);
    u2=u1+dt*aux1+dt*w1;

    /* v */

    aux2=f(u1)-v1;
    v2=v1+dt*aux2;

    /* w */

```

```

    Kwx=A*exp(((Surf[nr][1]-Surf[nl][1]+alfa)/B);
aux3=-Kwx*w1;
w2=w1+dt*aux3+dt*lapx(i);

    celda[1]=u2; celda[2]=v2; celda[3]=w2; }

double f(double u) { double aux;

    aux = 0.0; if((u < 1.0/3.0)) aux = 0.0;
else if ((u >= 1.0/3.0) && (u != 1.0)) aux = 1.0-6.75*u*(u-1.0)*(u-1.0);
else if ((u > 1.0)) aux = 1.0;

    return aux; }

double lapx(int fil) { double aux; int i,nl,nr; i=fil;

    nl=fil-1; nr=fil+1;

    if(fil==1) nl=DIMX;

    if(fil==DIMX) nr=1;

    D[nl]=1.0; D[nr]=1.0; D[i]=1.0;

    aux=1.0/(6.0*dx*dx)*(Surf[nr][1]*(D[nr]+D[i])+Surf[nl][1]*(D[nl]+D[i])-(D[nr]+2.0*D[i]+D[nl])*Surf[i][1]);
return aux; }

```

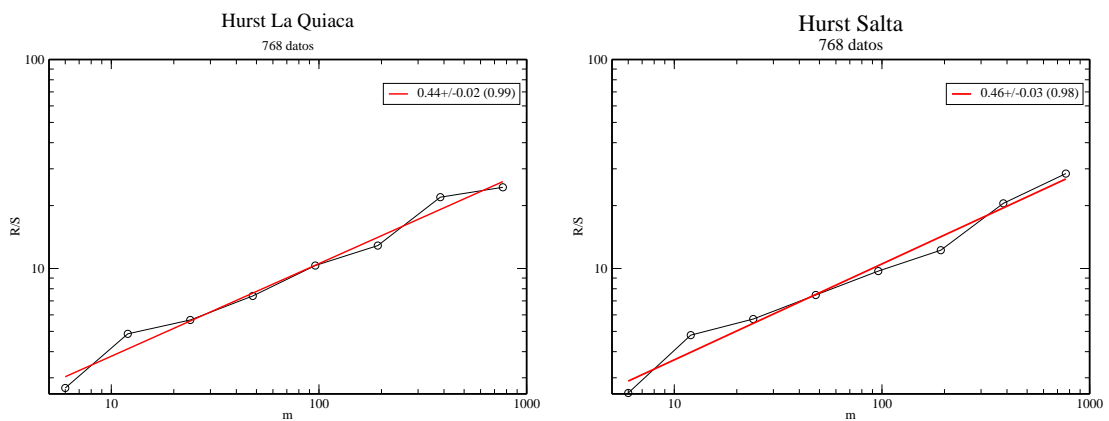
Apéndice B

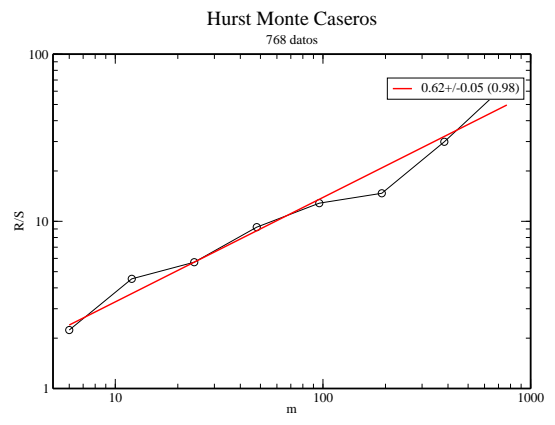
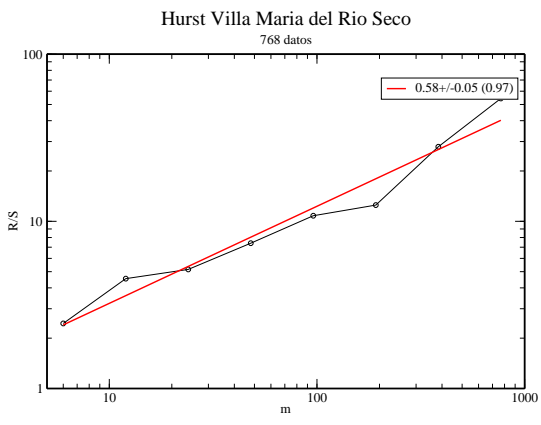
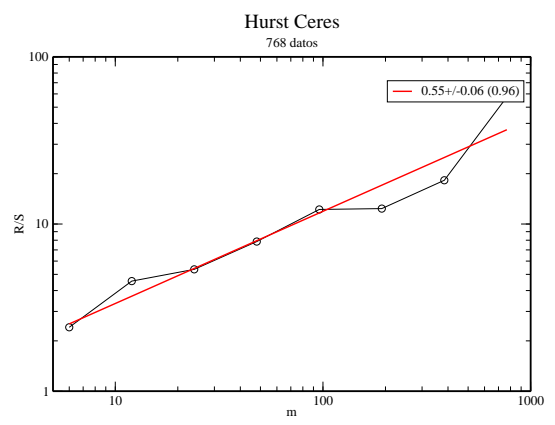
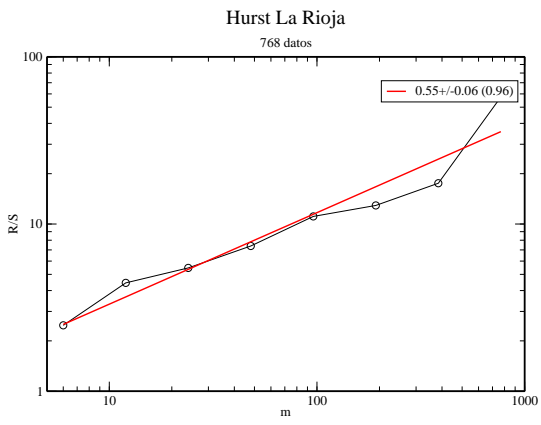
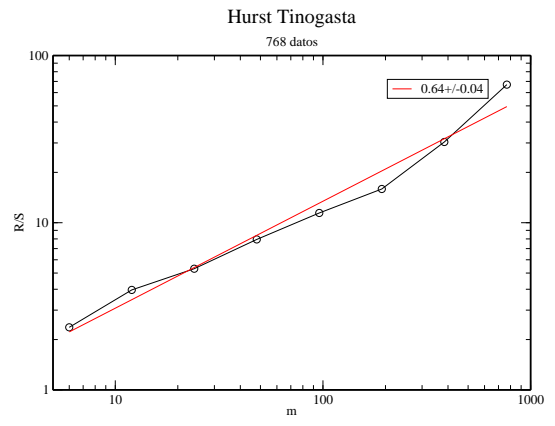
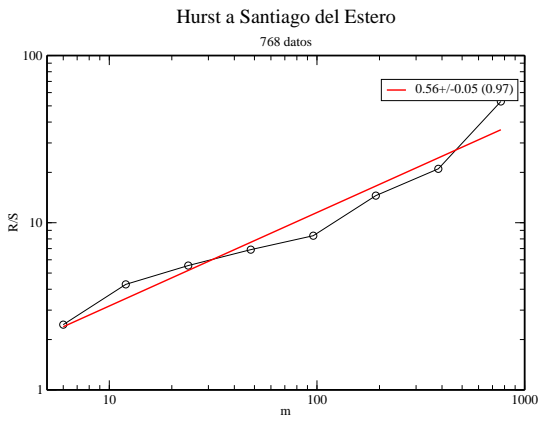
Gráficos correspondientes al Capítulo 4

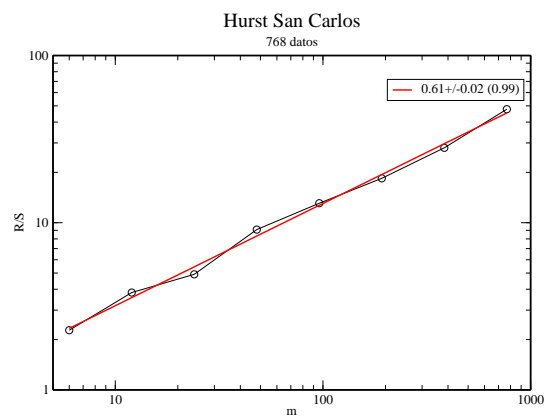
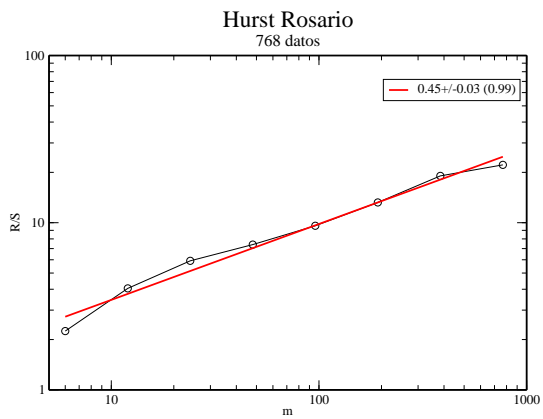
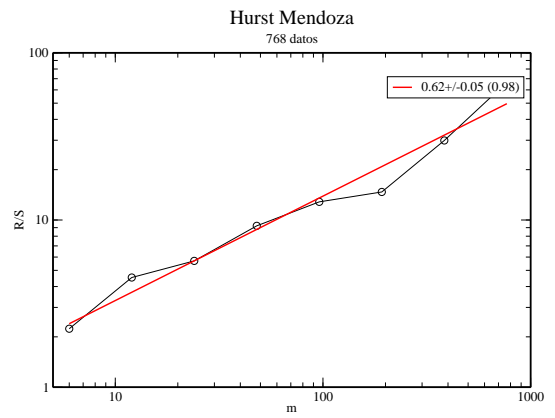
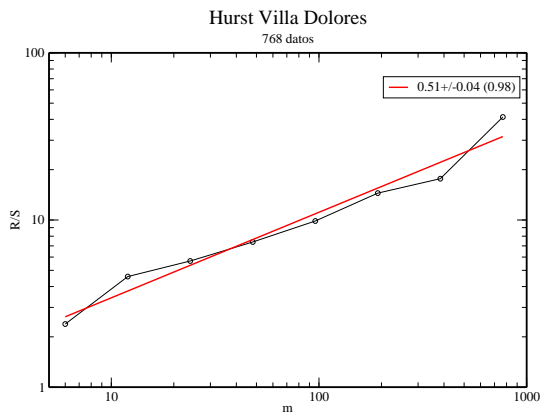
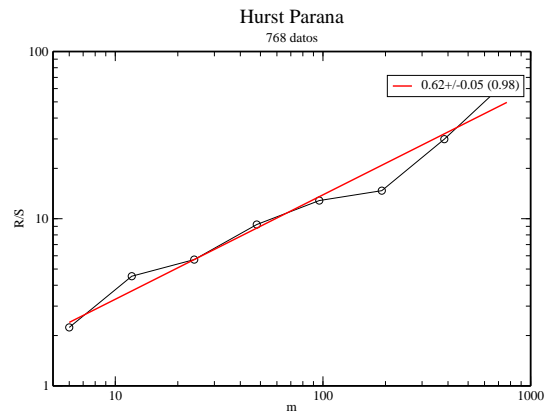
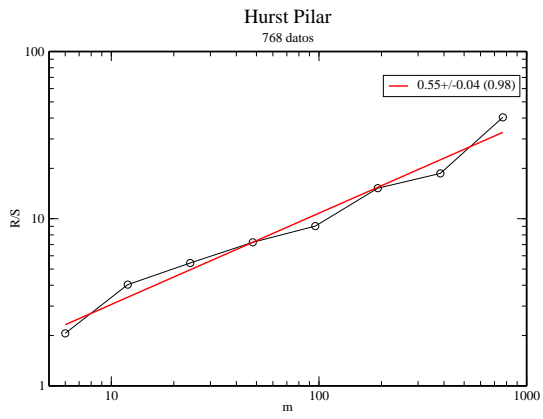
Se presentan las imágenes correspondientes a los cálculos del Exponente de Hurst, correlaciones y Hurst a las series detendradas.

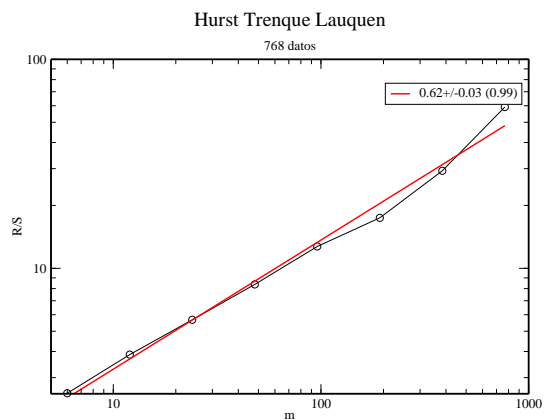
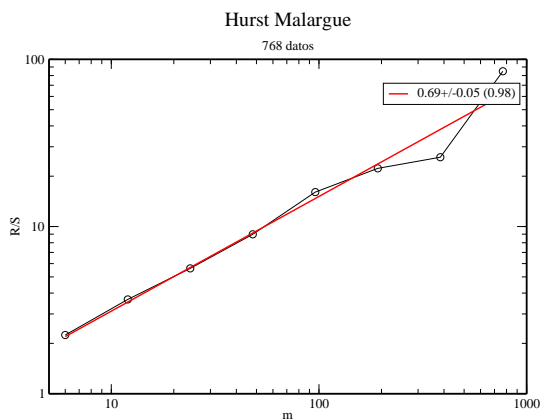
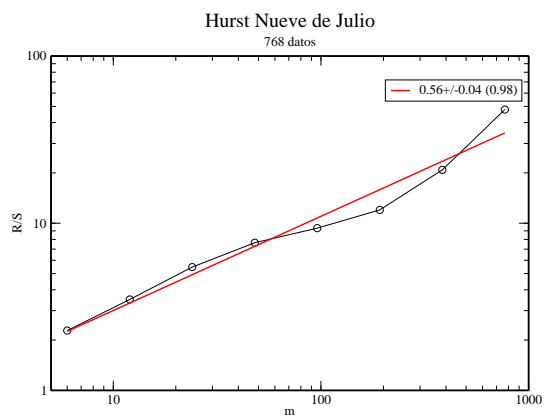
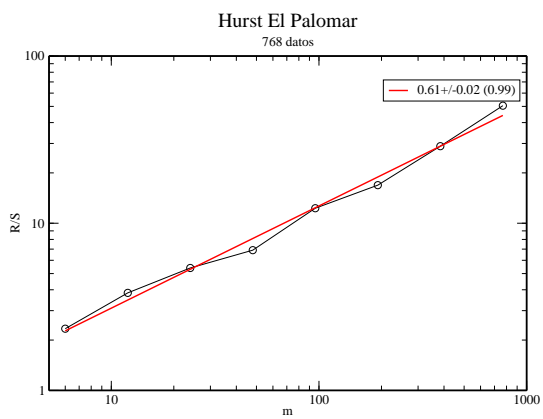
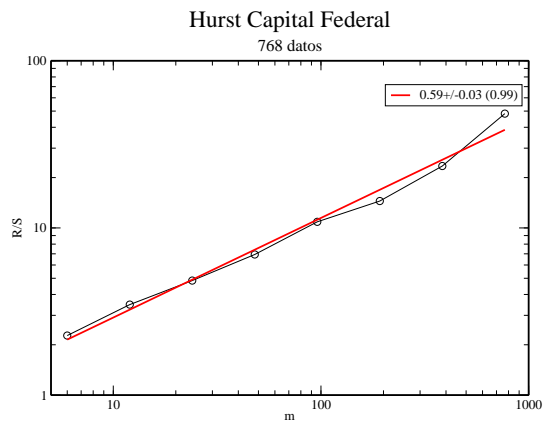
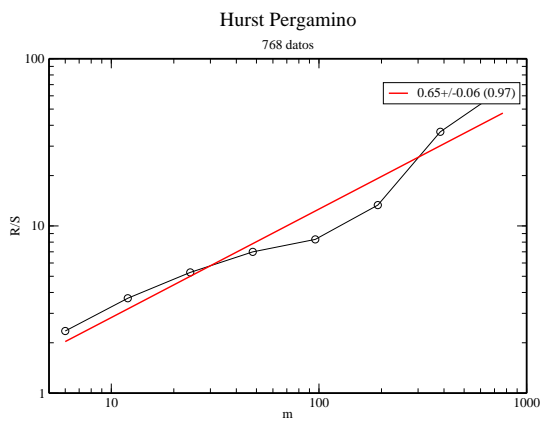
B.1. Exponente de Hurst

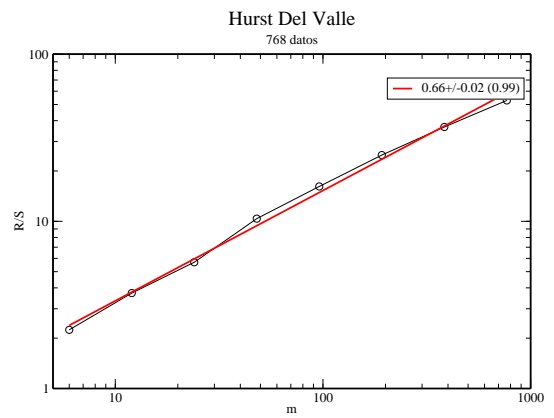
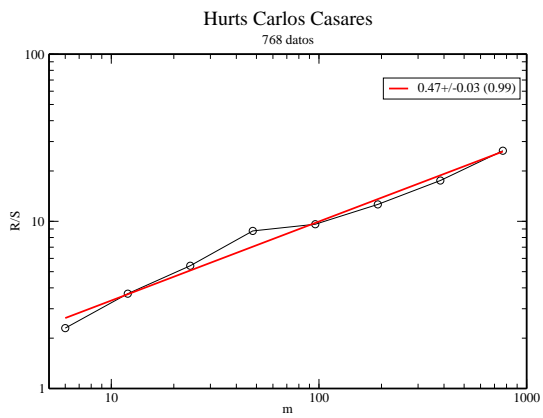
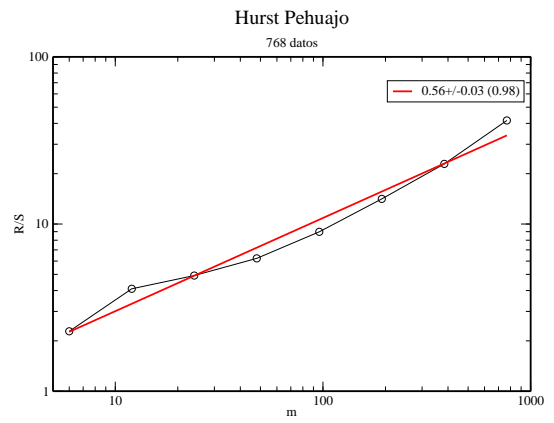
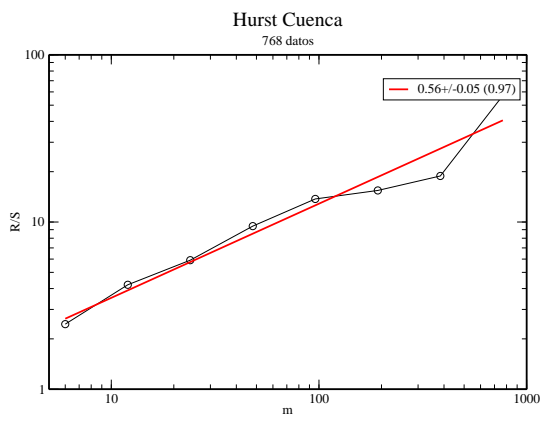
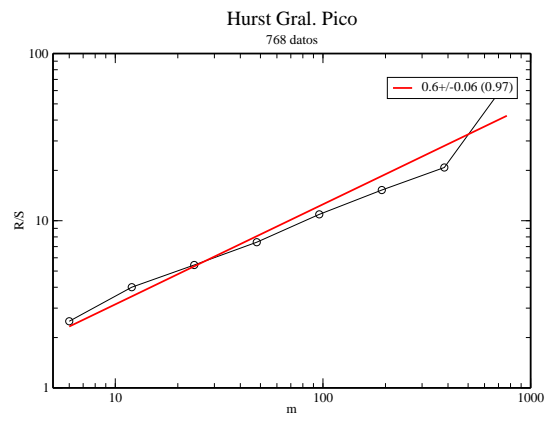
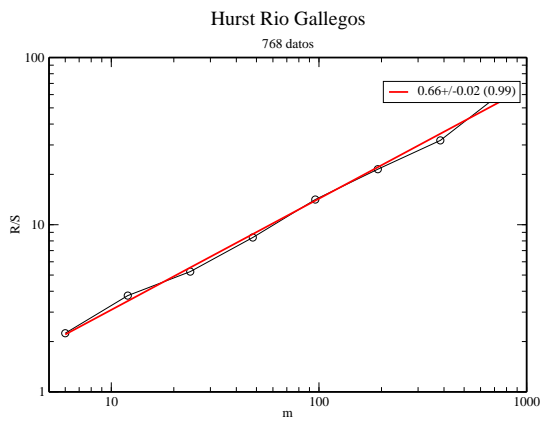
Se presentan los gráficos correspondientes al cálculo del exponente de Hurst de las series de precipitaciones, todas las series corresponden al mismo período temporal (1941-2005). Los resultados se utilizaron para colorear el mapa 4.6 según las series resulten persistentes ($h > 0.5$) o antipersistentes ($h < 0.5$).

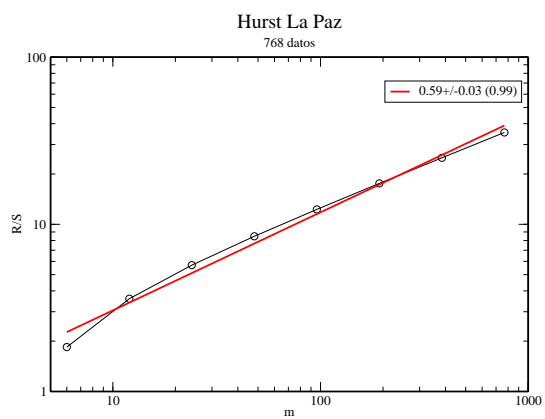
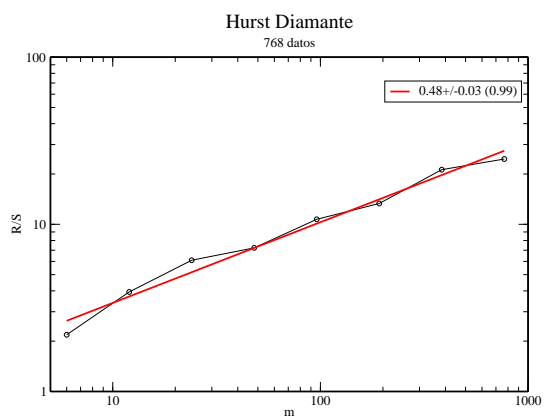
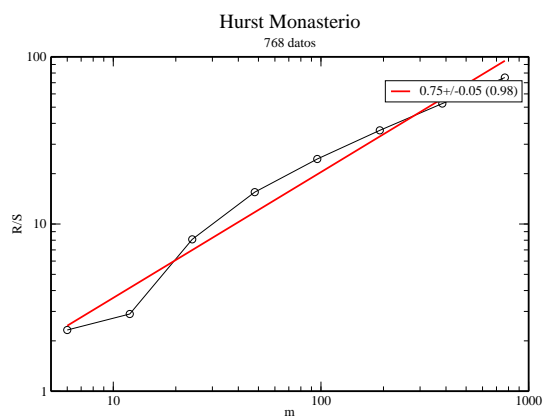
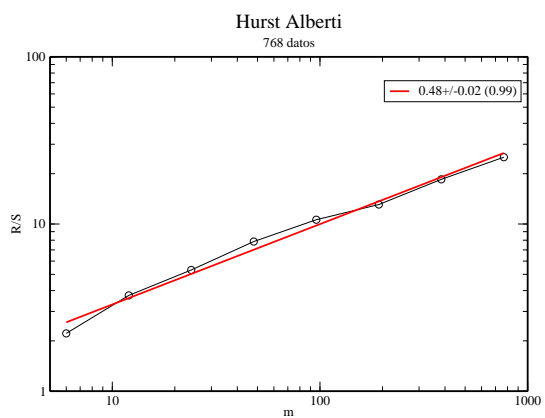
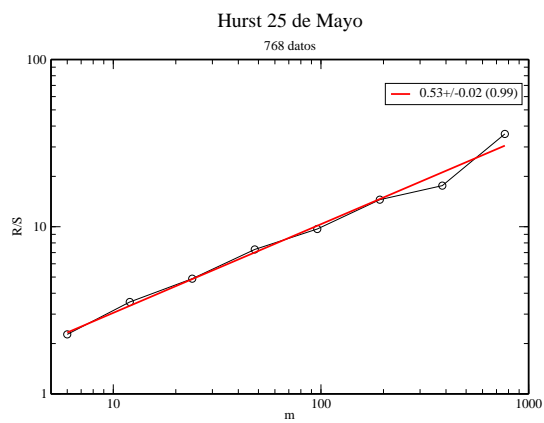
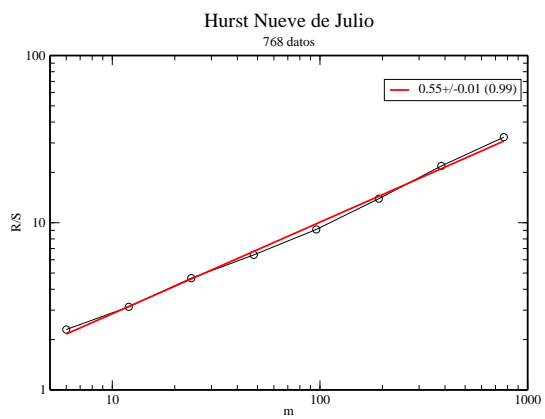


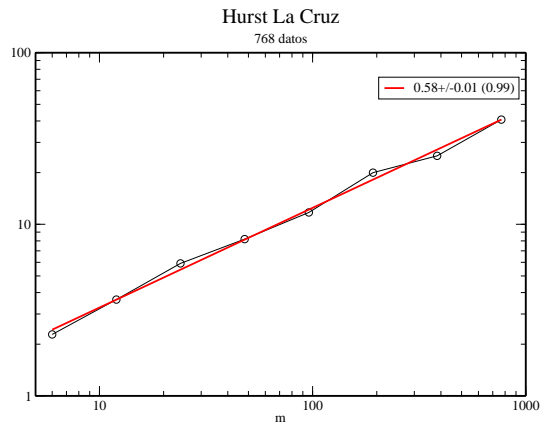










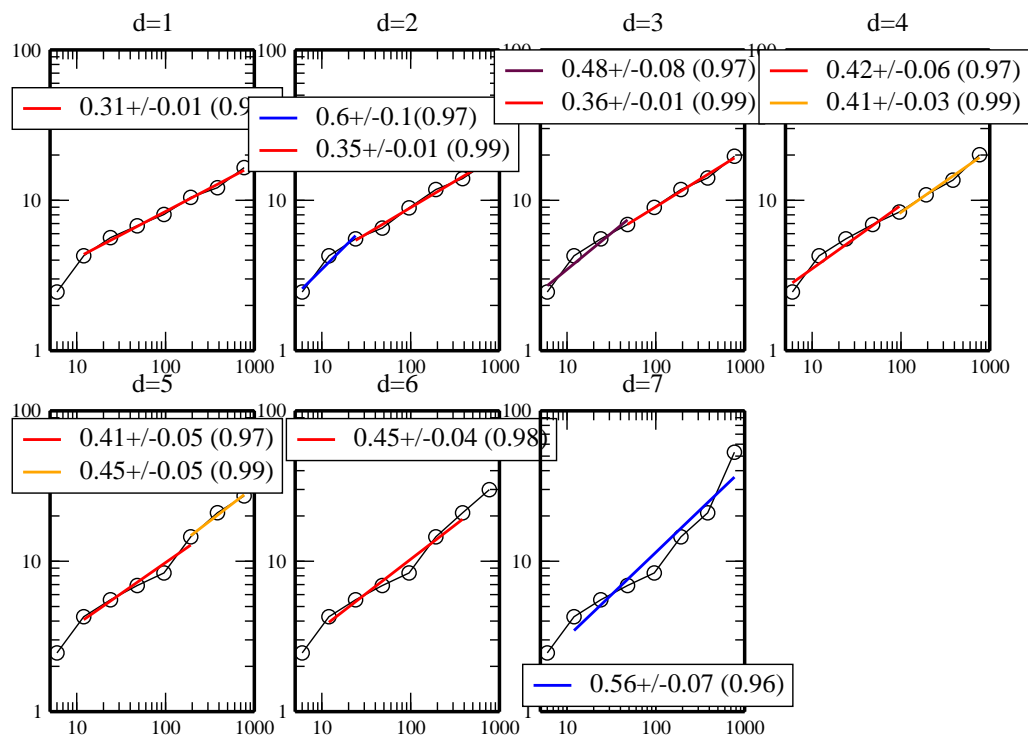


B.2. Exponente de Hurst a series detendradas

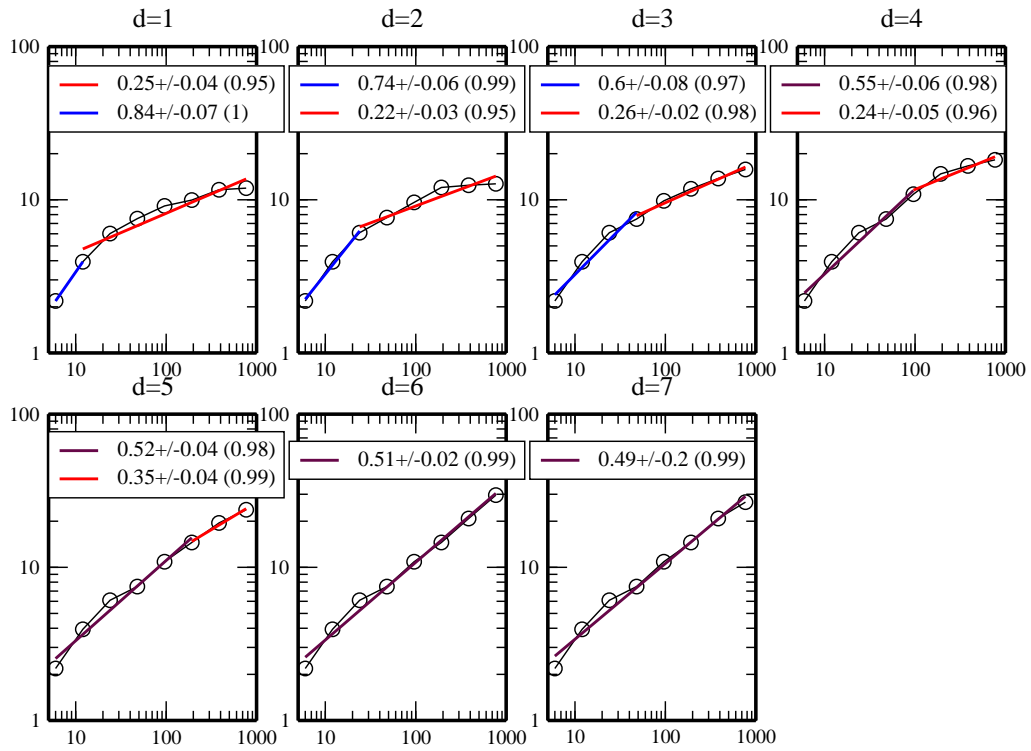
A continuación se presenta el cálculo del exponente de Hurst a las subseries detendradas de aquellas series que originariamente son antipersistentes.

Hurst a Detendrado

Santiago del Estero

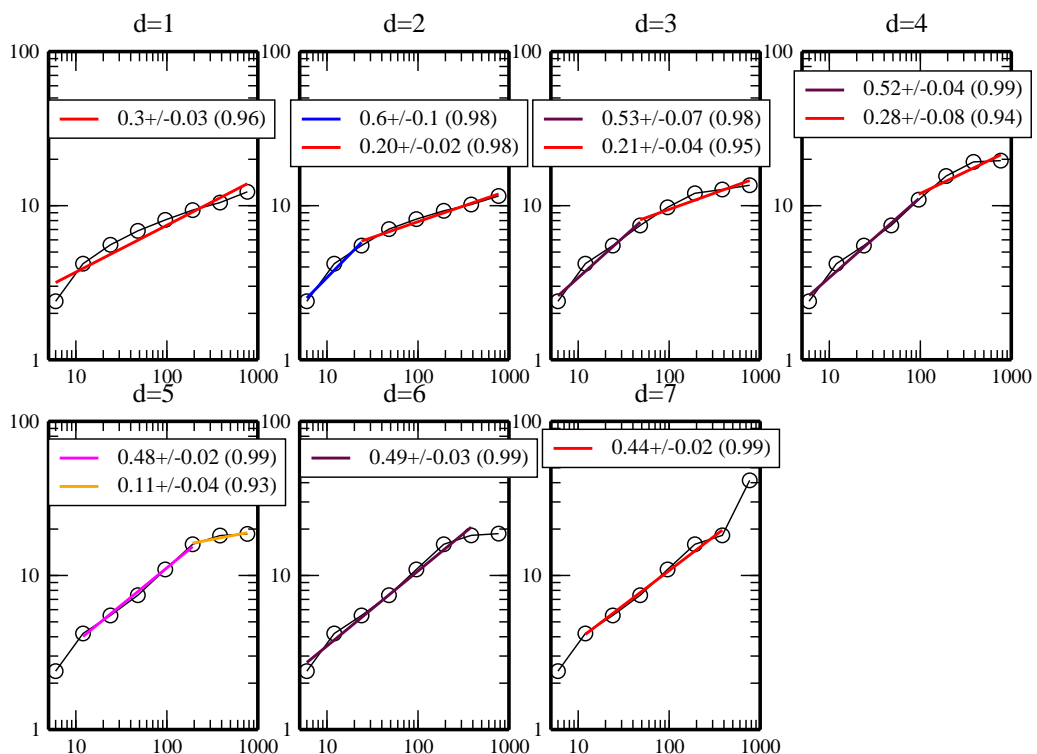


Hurst a Detrendado



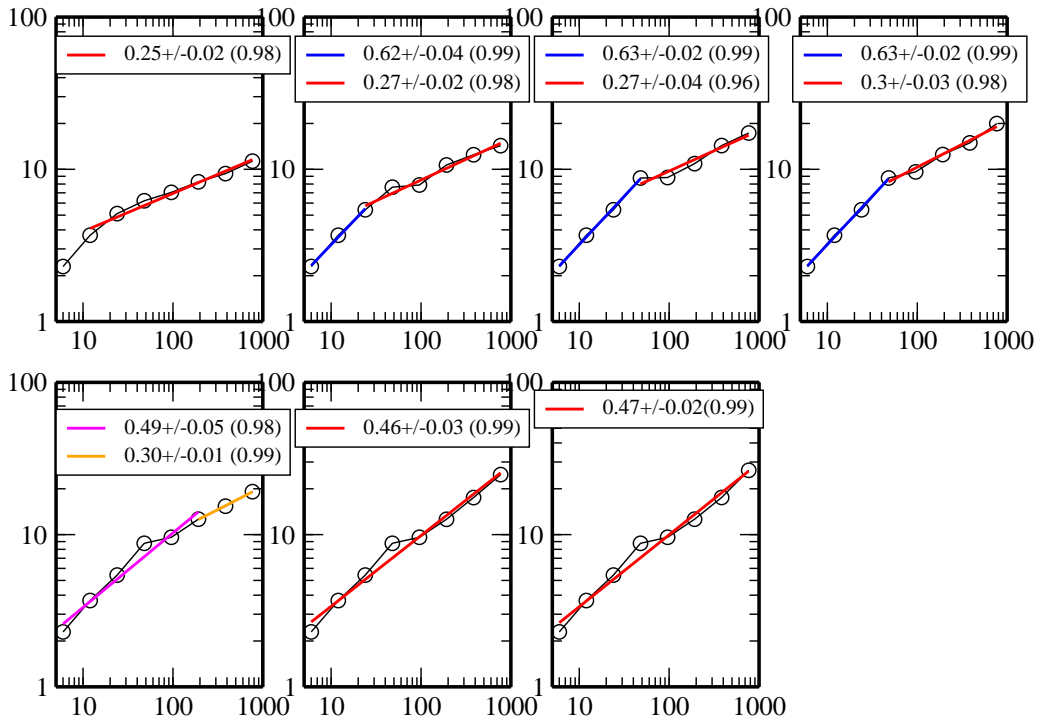
Diamante

Hurst a detrendado

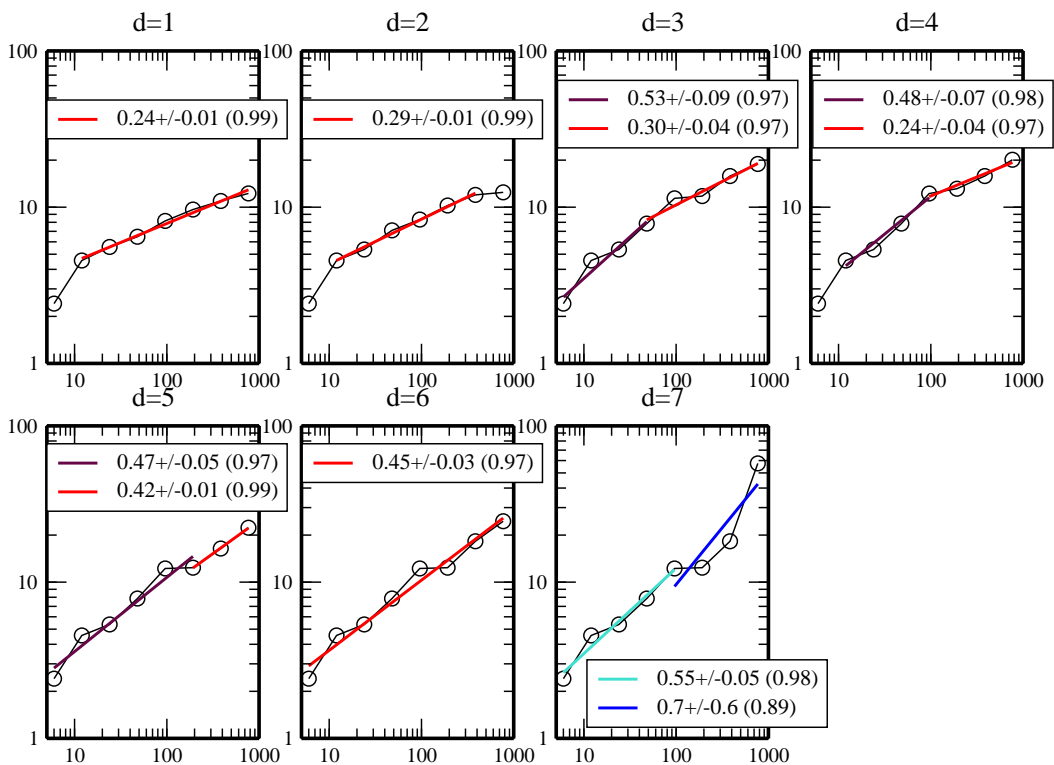


Hurst a Detrendado

Carlos Casares

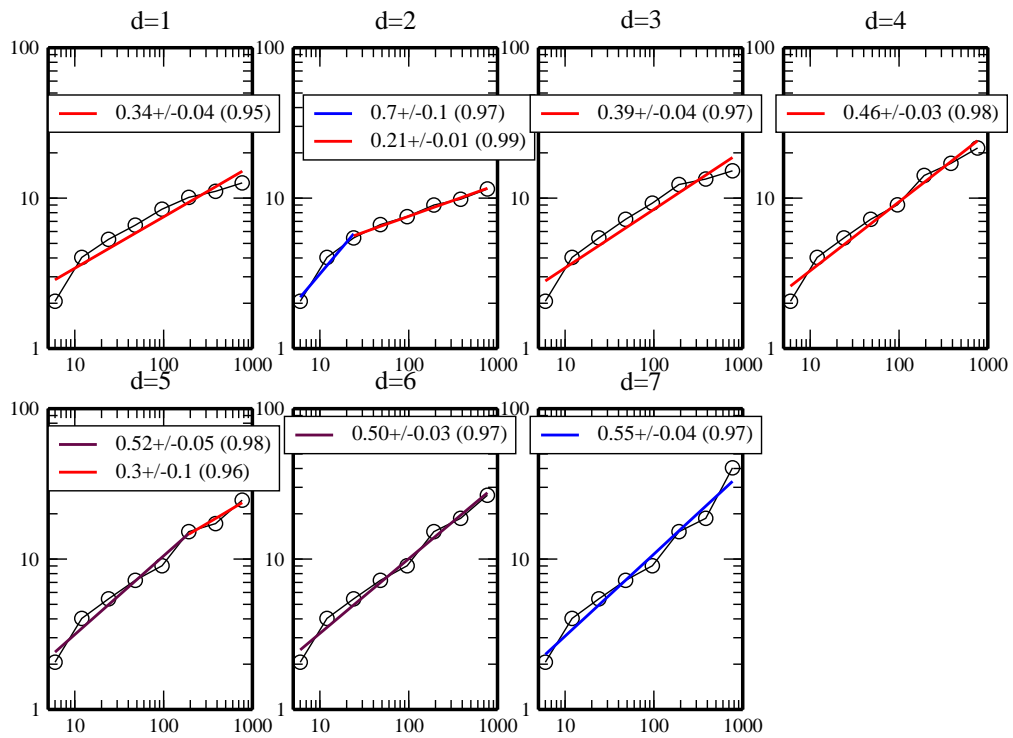


Hurst a detrendado Ceres



Hurst a detrendado

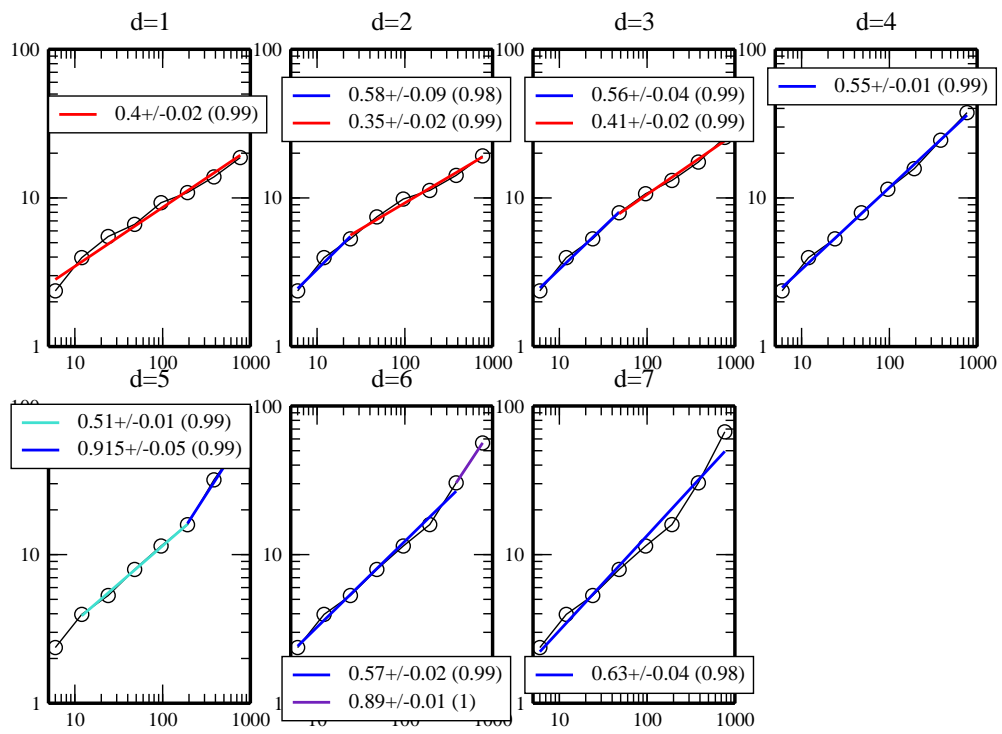
Pilar



Las siguientes figuras corresponden al cálculo del exponente de Hurst a las subseries detrendadas de series persistentes.

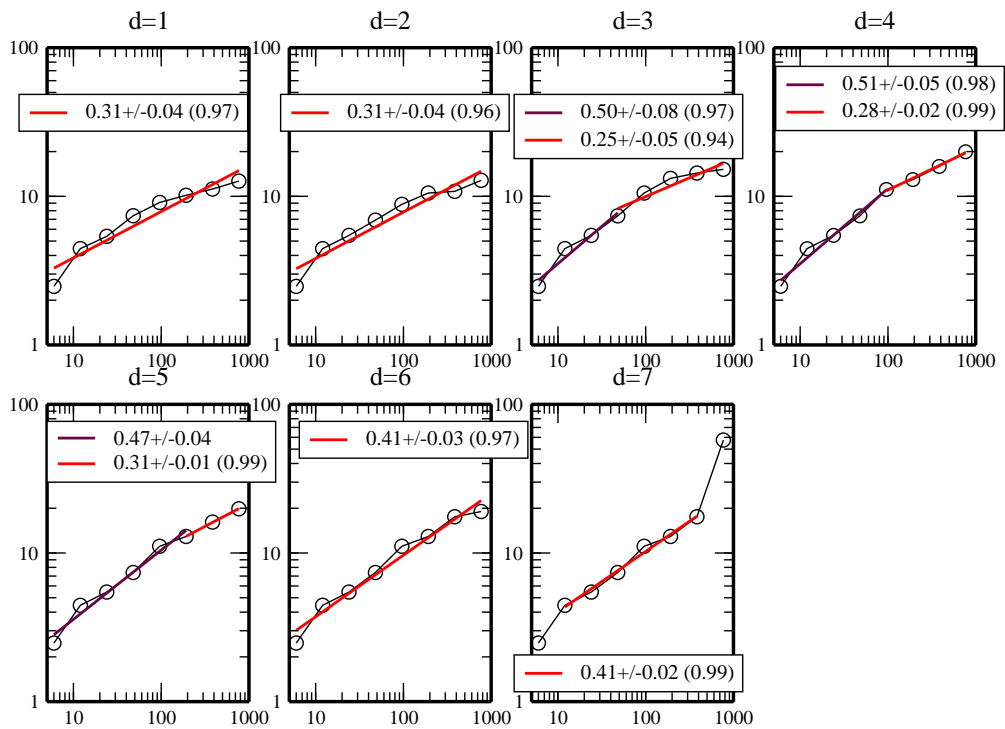
Hurst a Detrendado

Tinogasta



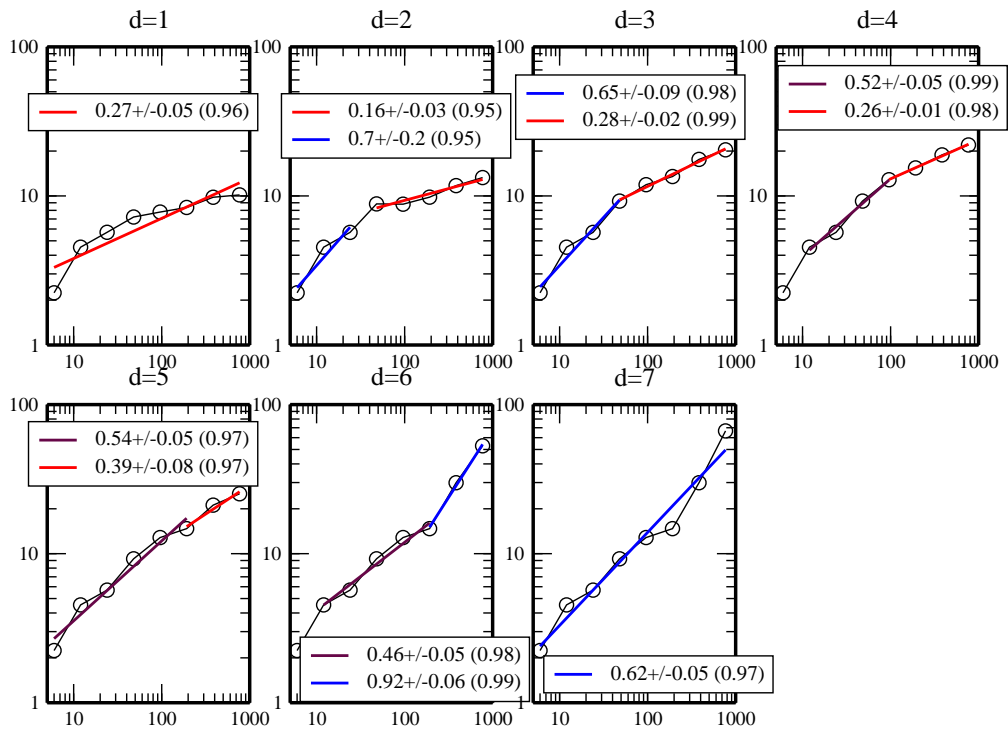
Hurst a detrendado

La Rioja



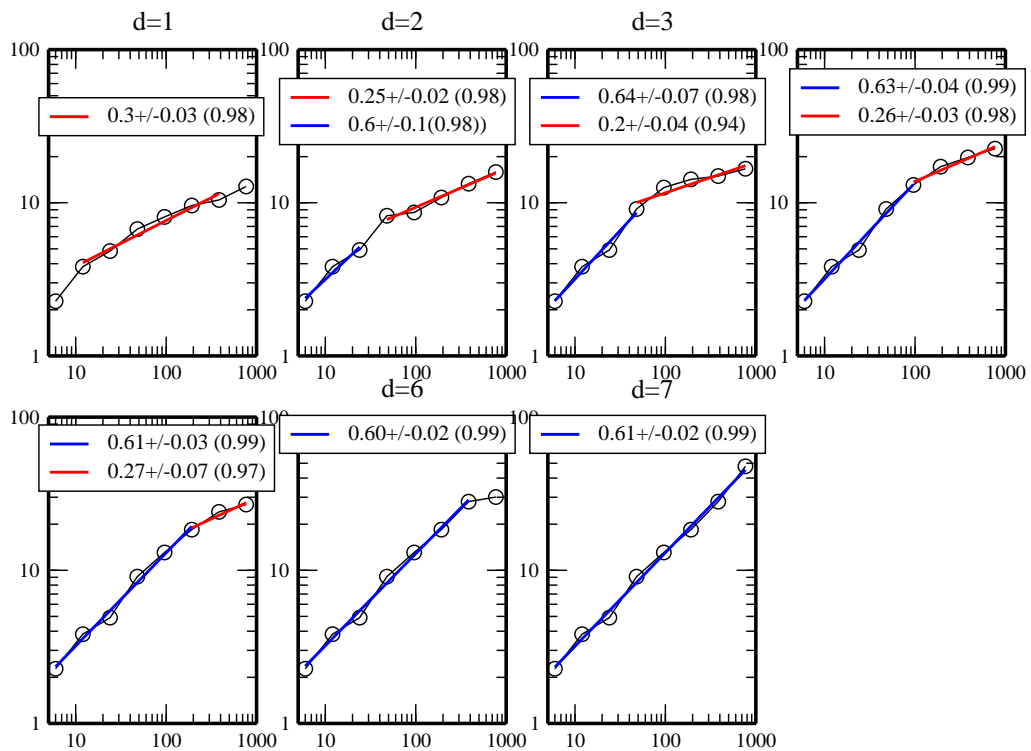
Hurst a detrendado

Villa Maria del Rio Seco



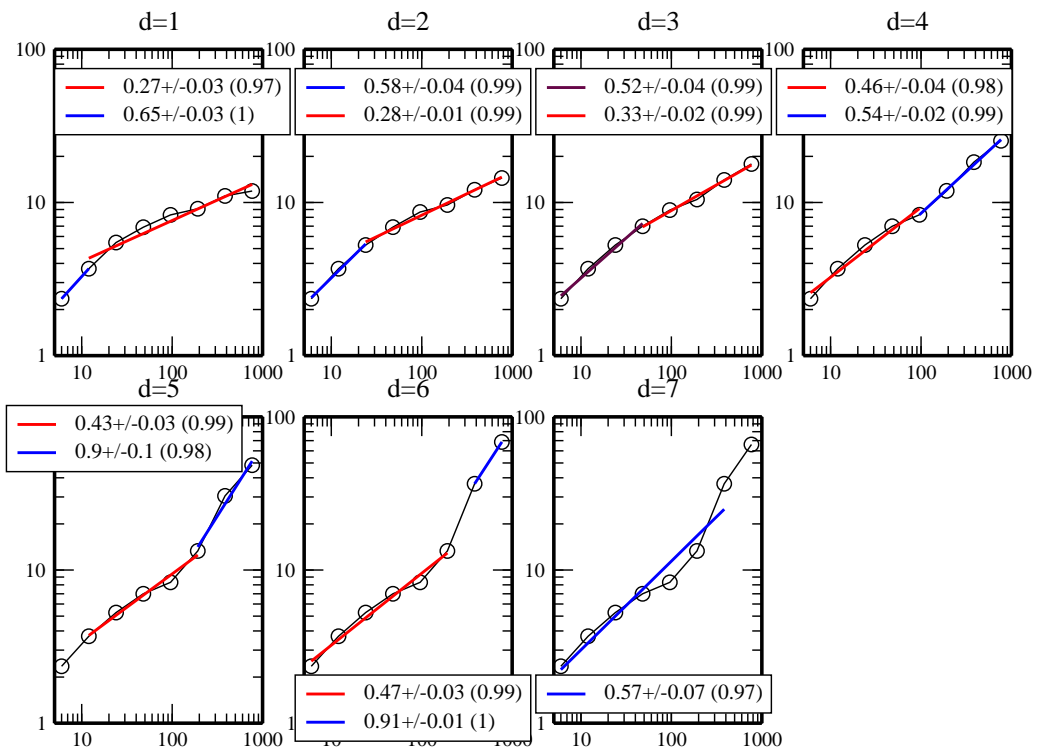
Hurst a Detrendado

San Carlos



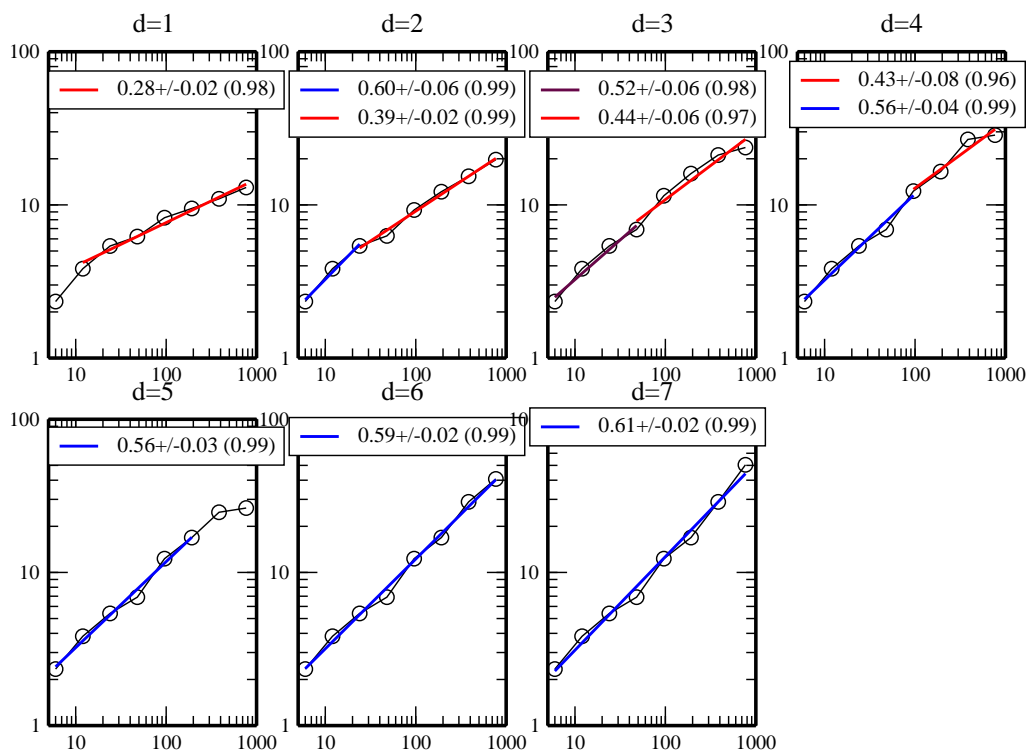
Hurst a Detrendado

Pergamino



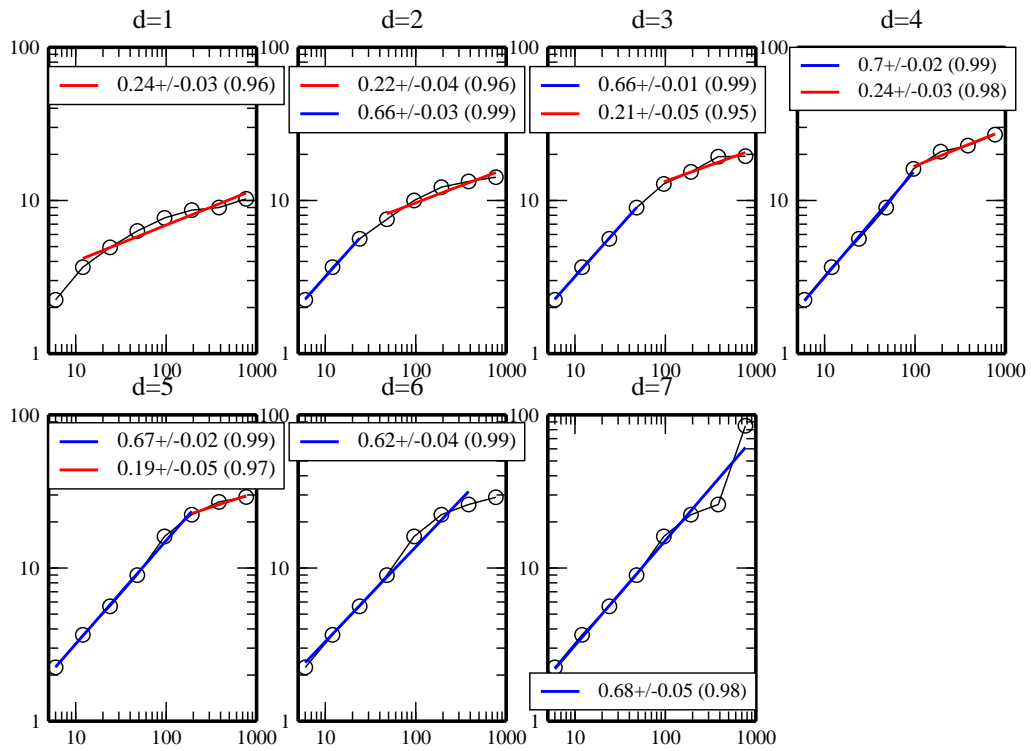
Hurst a Detrendado

El Palomar



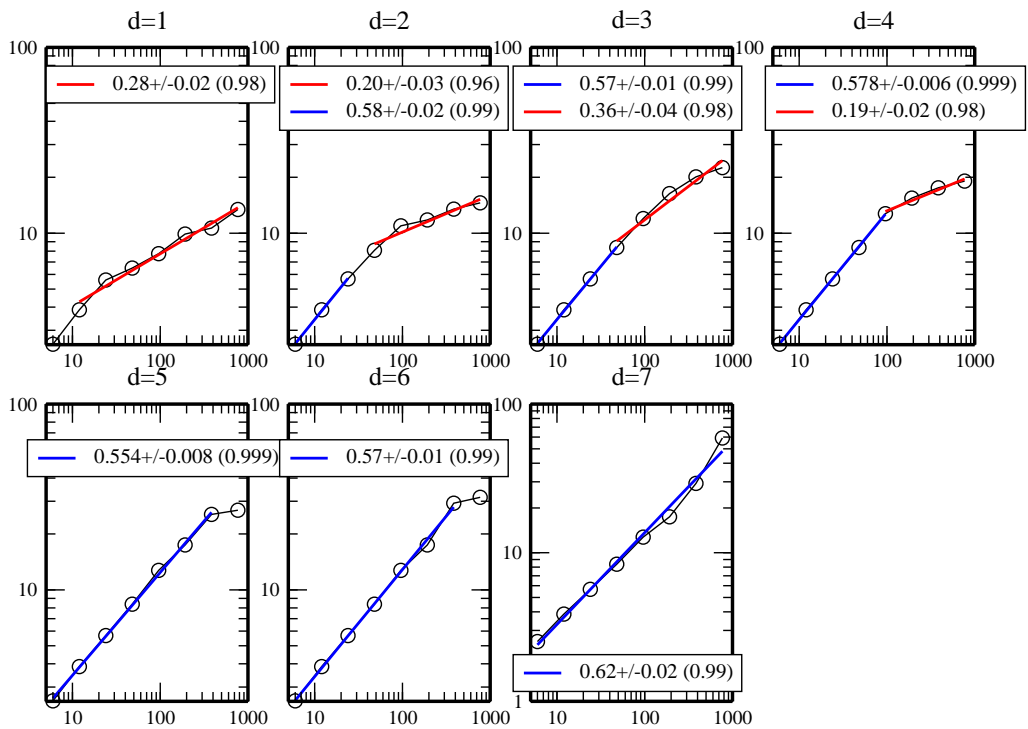
Hurst a Detendrado

Malargue



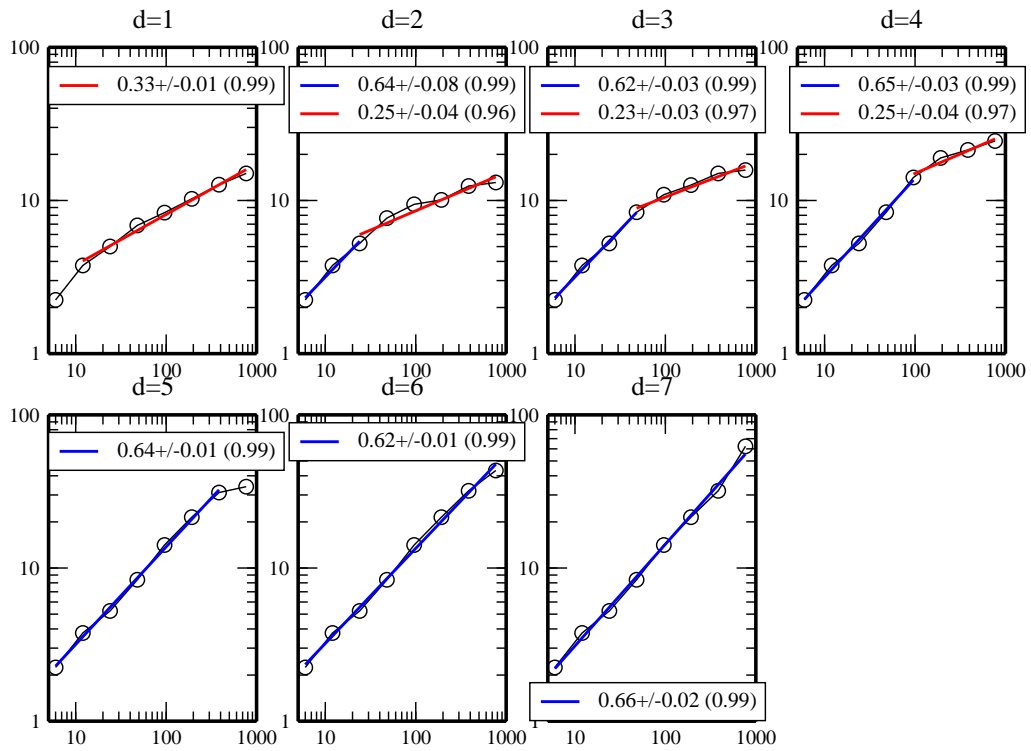
Hurst a Detendrado

Trenque Lauquen



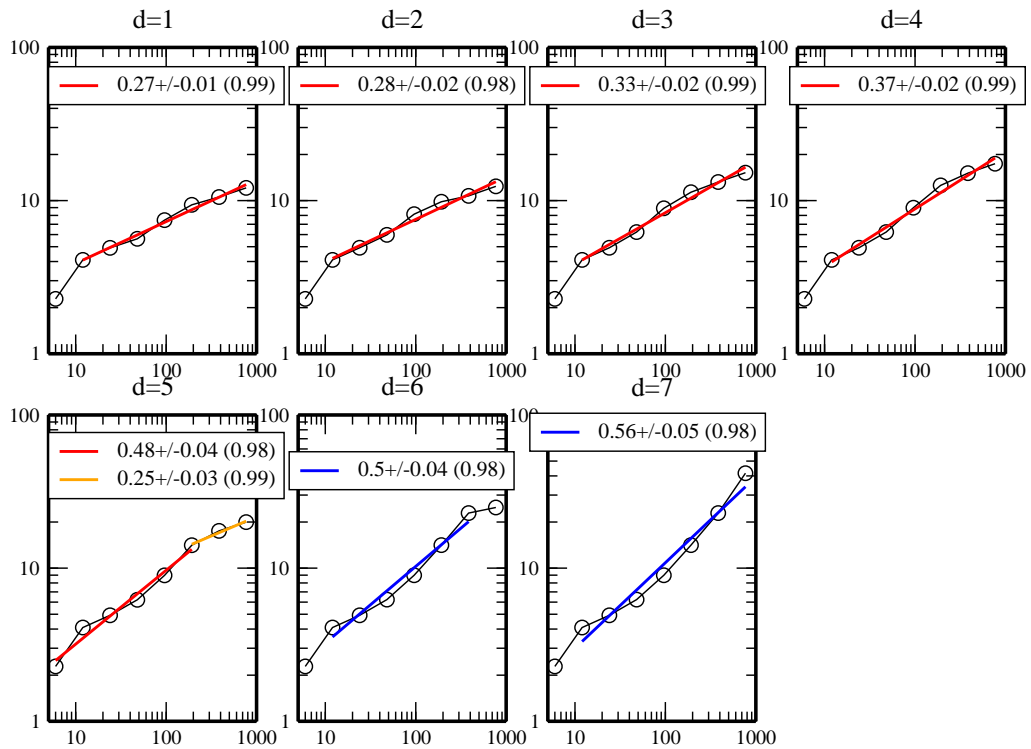
Hurst a Detendrado

Rio Gallegos



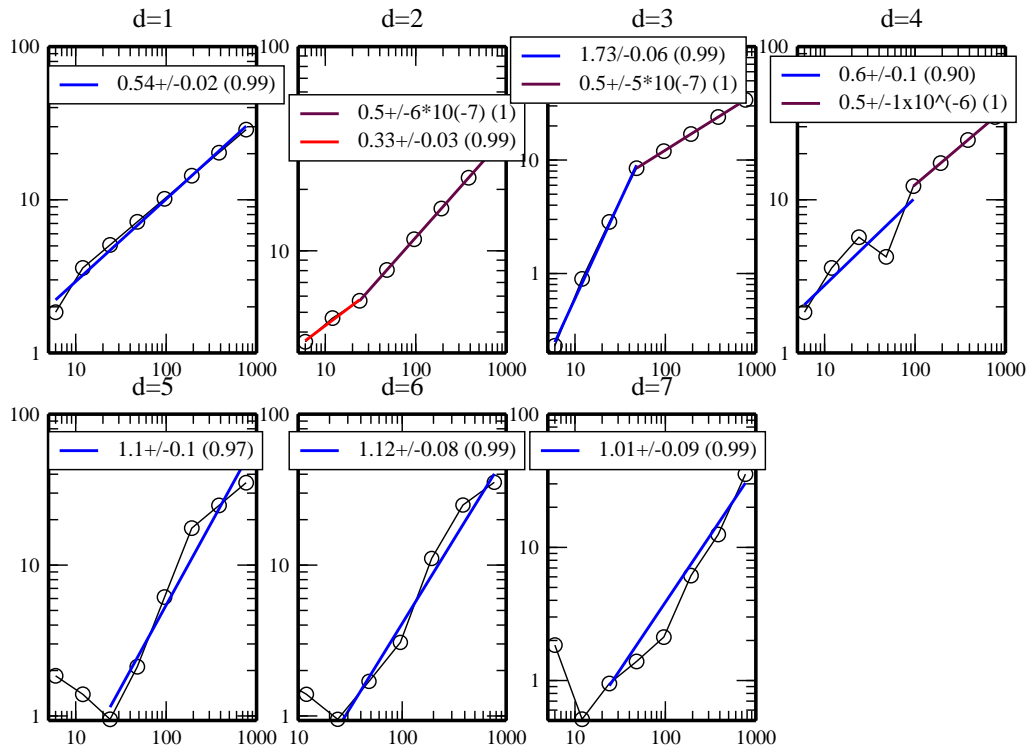
Hurst a Detendrado

Pehuajo



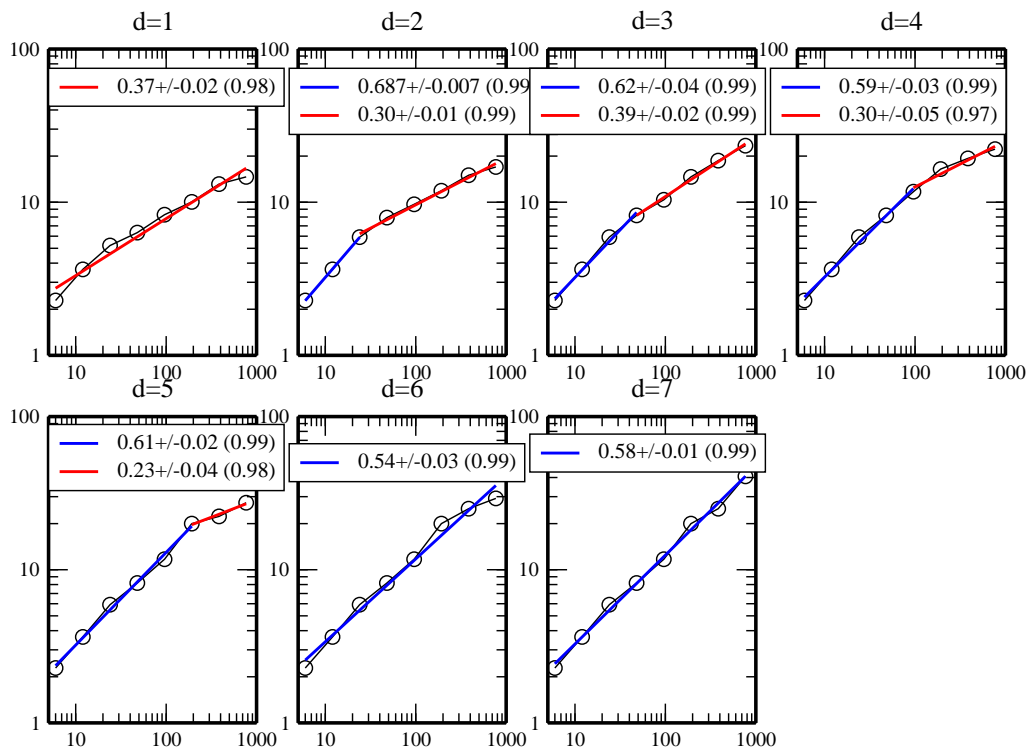
Hurst a Detendrado

La Paz



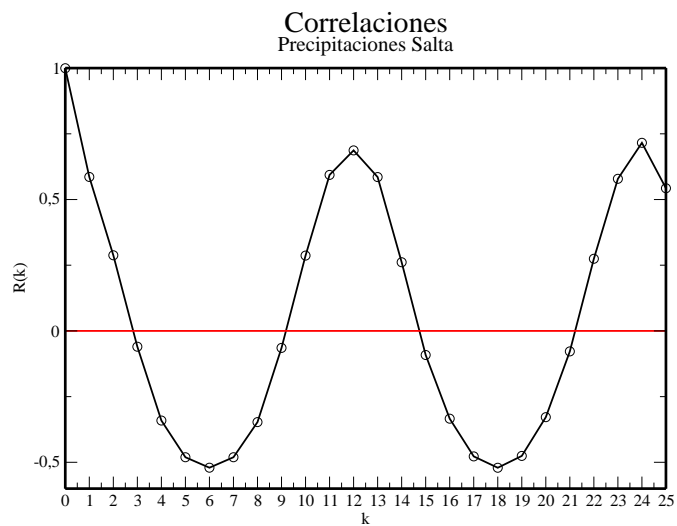
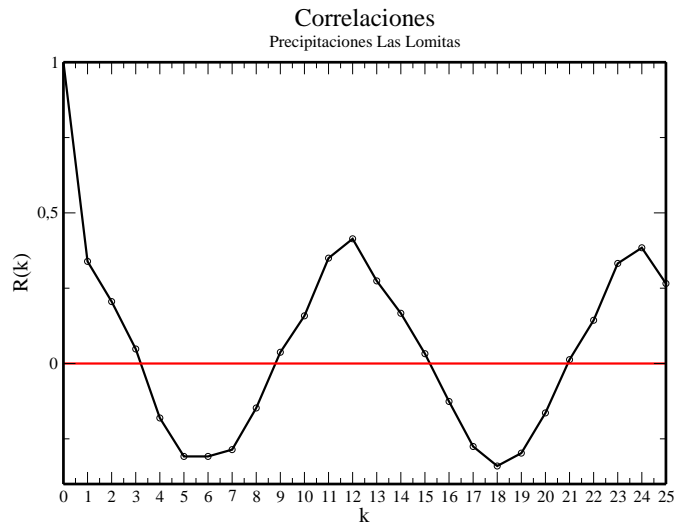
Hurst a Detendrado

La Cruz

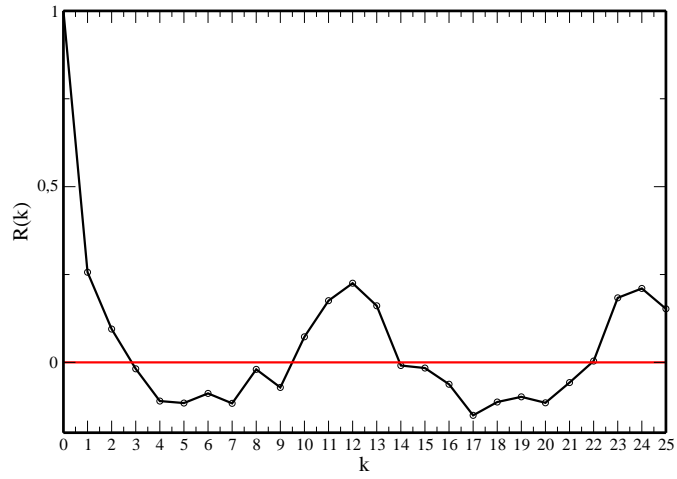


B.3. Correlaciones

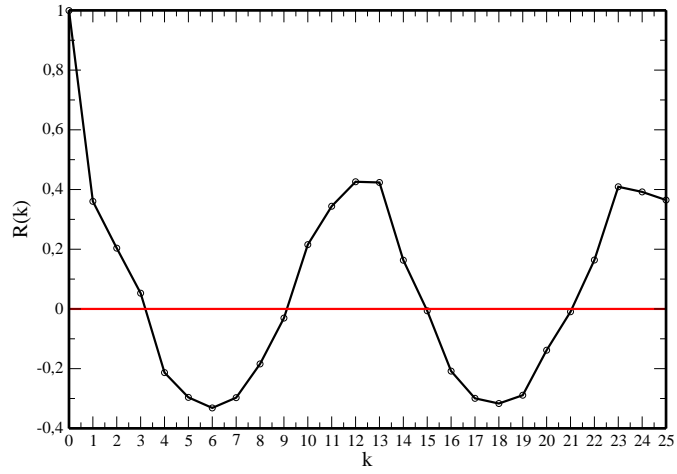
Aquí se presentan las correlaciones temporales de las restantes series, el valor de k es necesario para construir las m_0 -úplas (con m_0 la dimensión de embedding) que permiten reconstruir el atractor (ver sección 4.4).



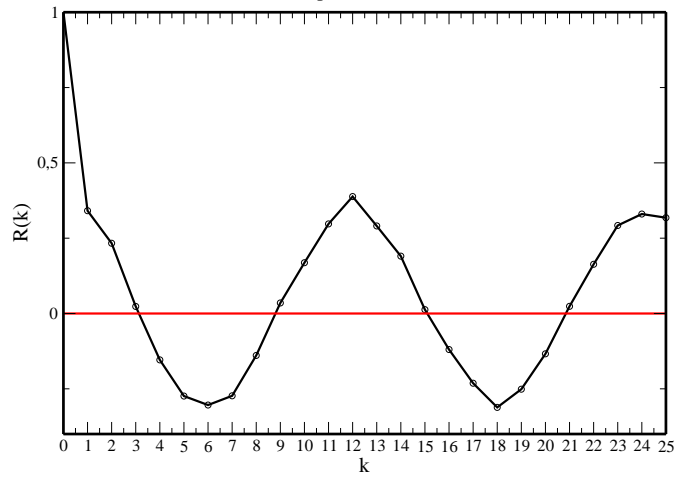
Correlaciones
Precipitaciones



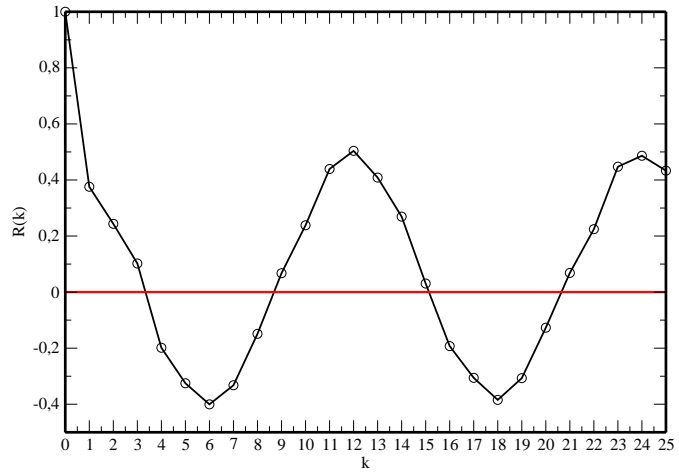
Correlaciones
Precipitaciones La Rioja



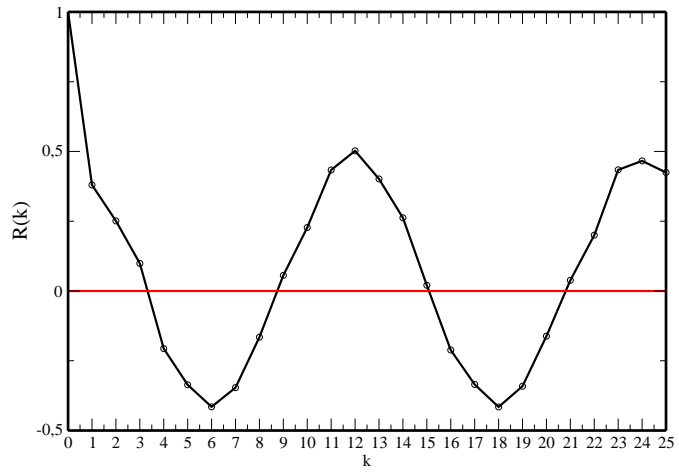
Correlaciones
Precipitaciones Ceres



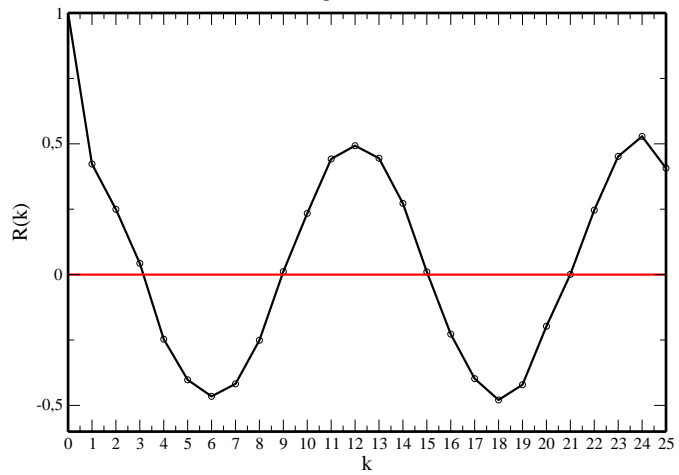
Correlaciones
Precipitaciones Villa Maria de Rio Seco



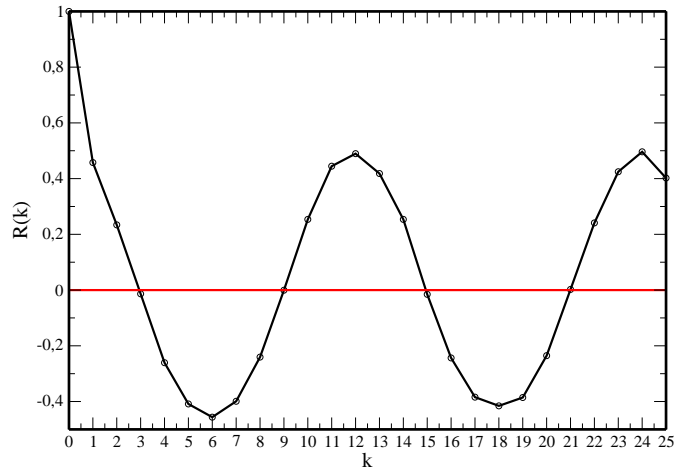
Correlaciones
Precipitaciones Monte Caseros



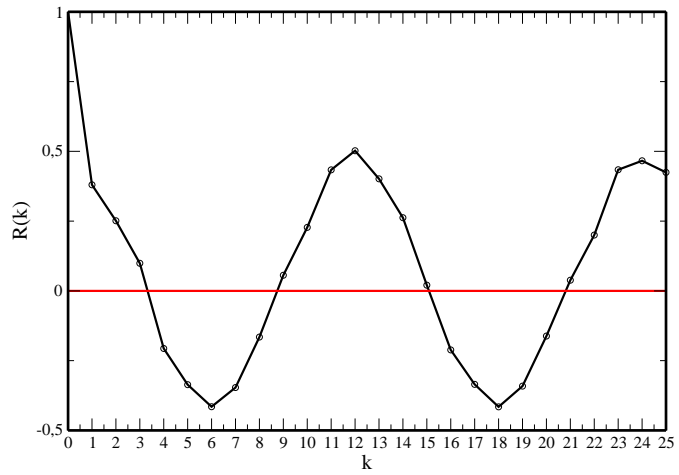
Correlaciones
Precipitaciones Pilar



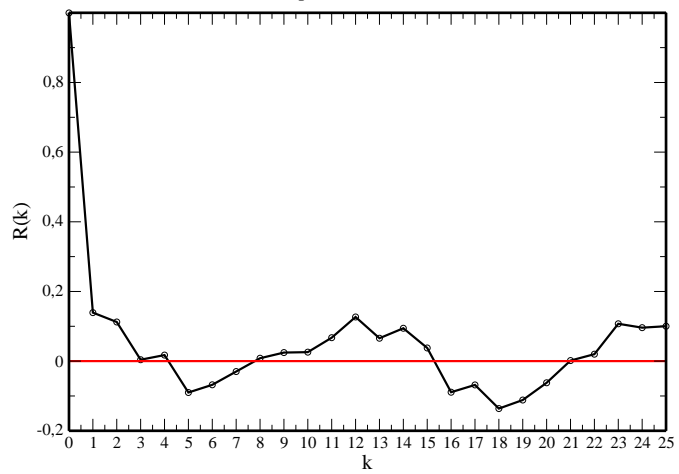
Correlaciones
Precipitaciones Villa Dolores



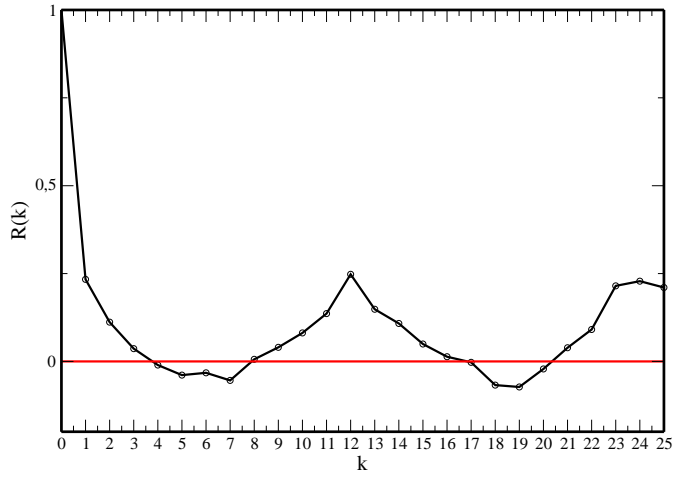
Correlaciones
Precipitaciones Mendoza Obs



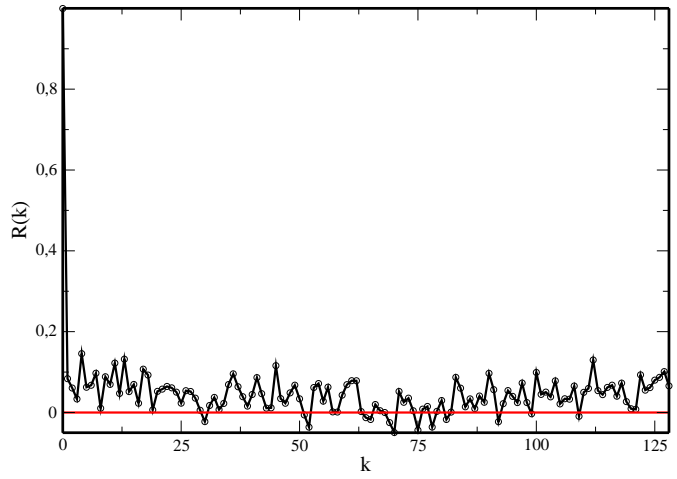
Correlaciones
Precipitaciones San Carlos



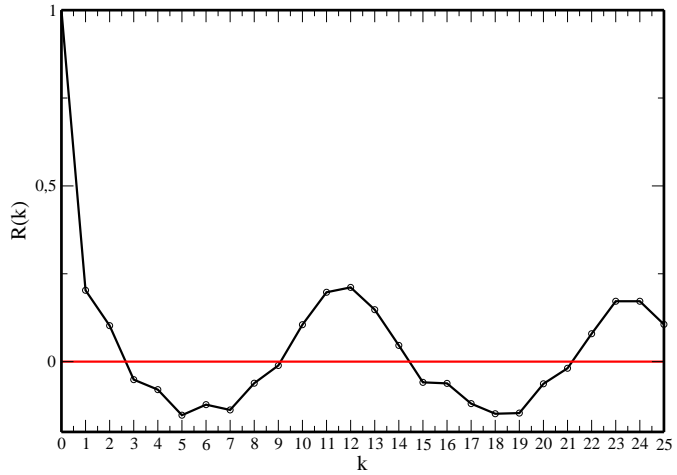
Correlaciones
Precipitaciones Pergamino



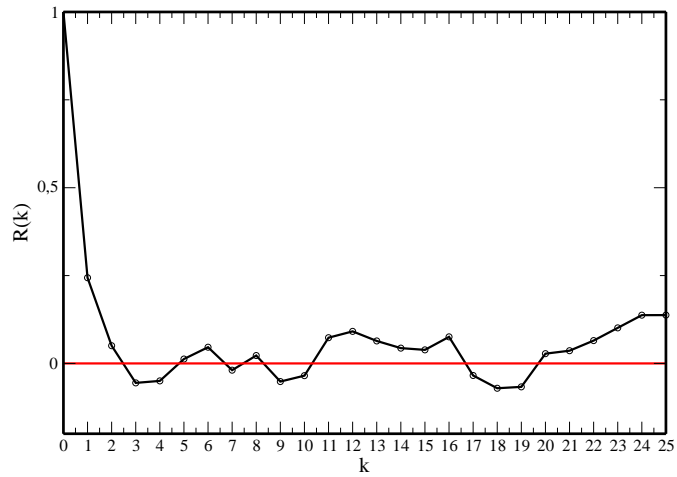
Correlaciones
Precipitaciones Malargue



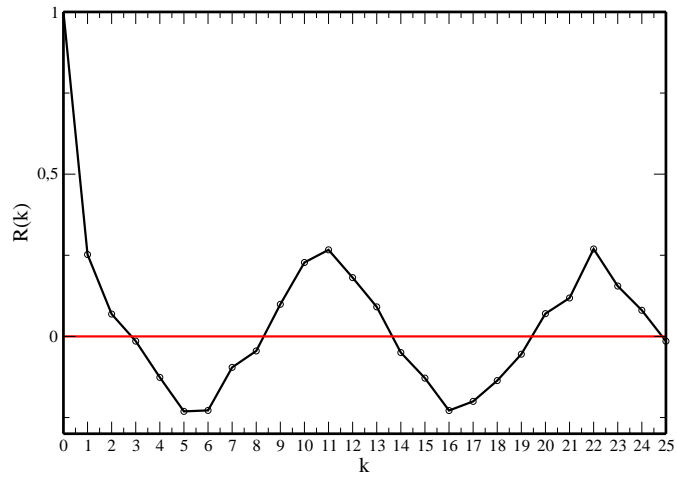
Correlaciones
Precipitaciones Trenque Lauquen



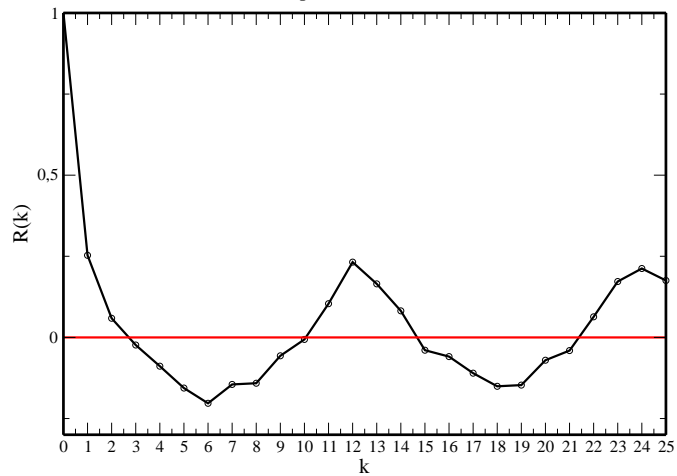
Correlaciones
Precipitaciones Rio Gallegos



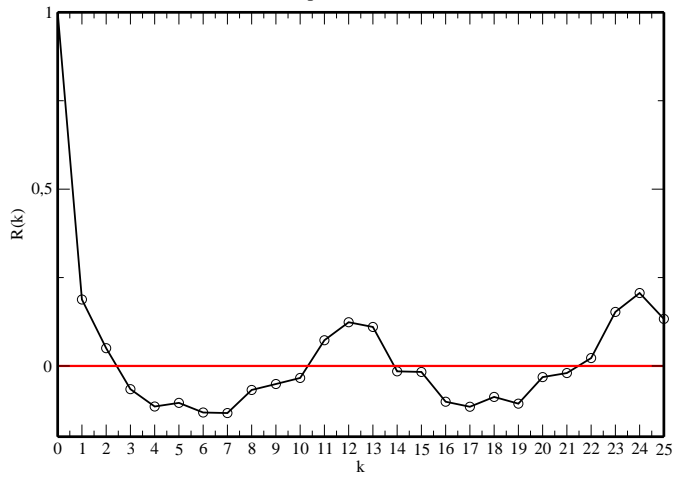
Correlaciones
Precipitaciones Cuenca



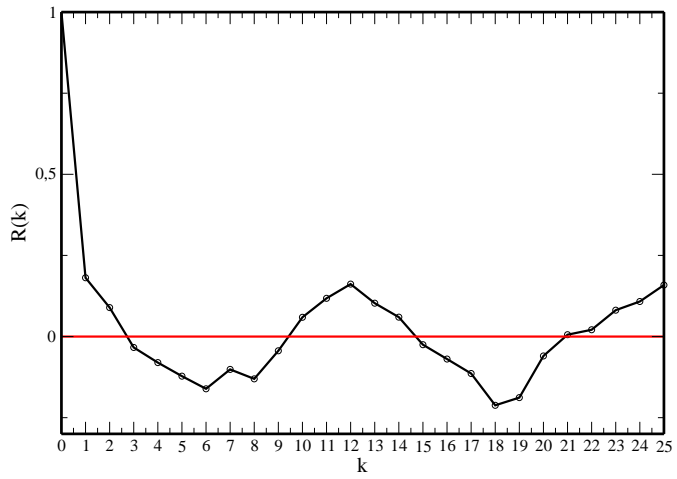
Correlaciones
Precipitaciones Diamante



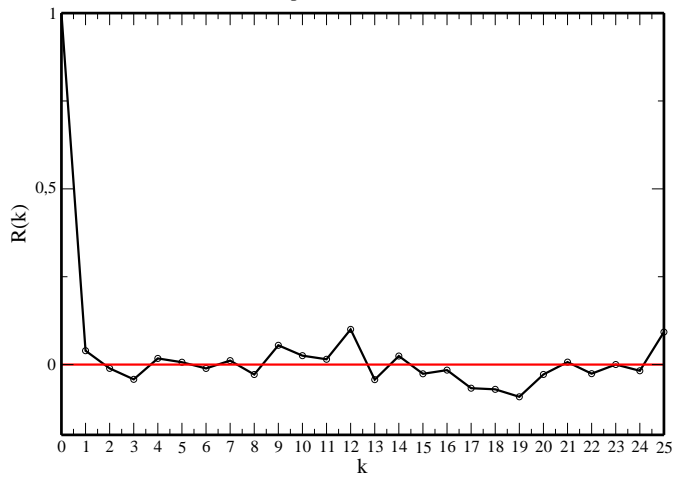
Correlaciones
Precipitaciones La Paz



Correlaciones
Precipitaciones Alberti



Correlaciones
Precipitaciones Monasterio



B.4. Dimensión de embedding

Cálculo de la dimensión de embedding de las restantes series del Capítulo, valores que integran la tabla 4.3, se calcularon utilizando un paquete especial de MATLAB [26].

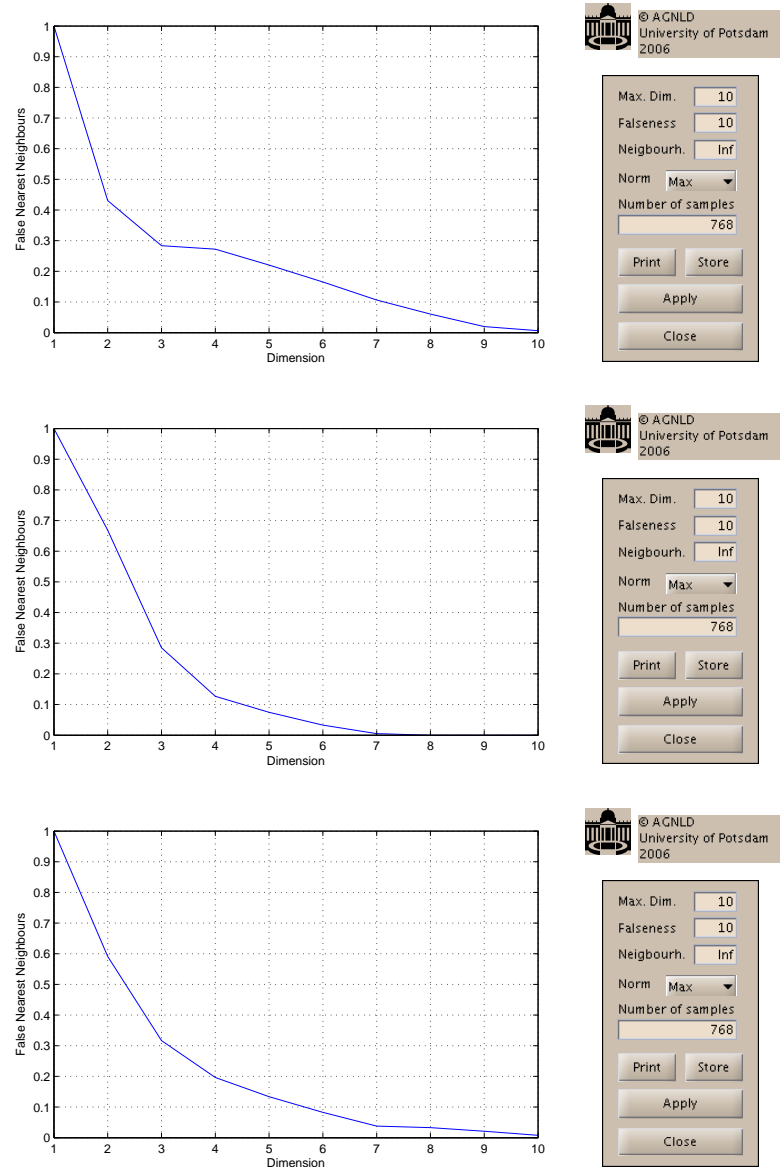
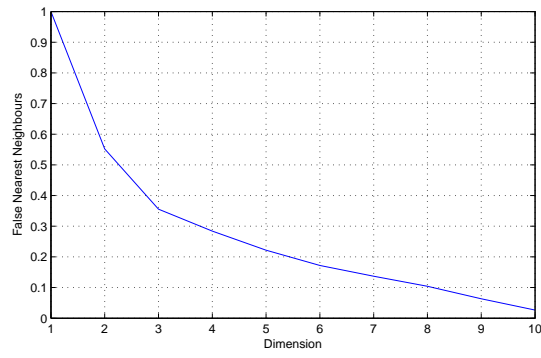
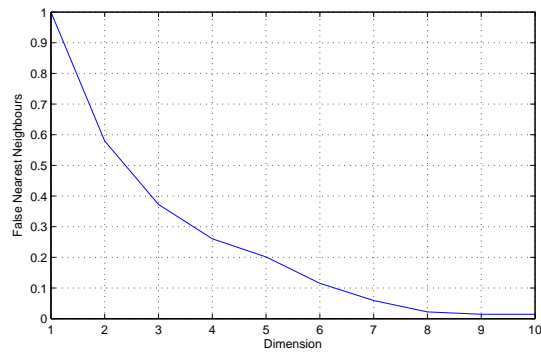


Figura B.1: Cálculo de m_0 a las series de La Quiaca, Pilar y Santiago del Estero.



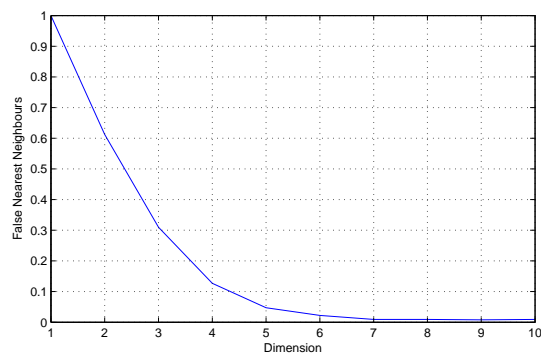
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



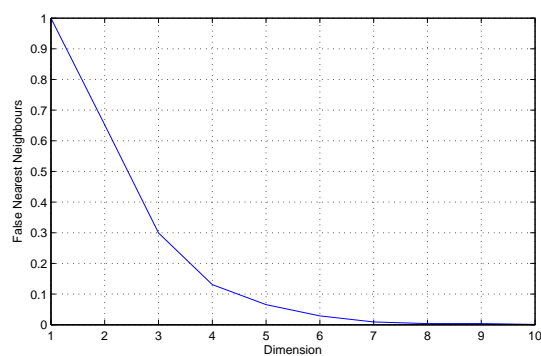
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

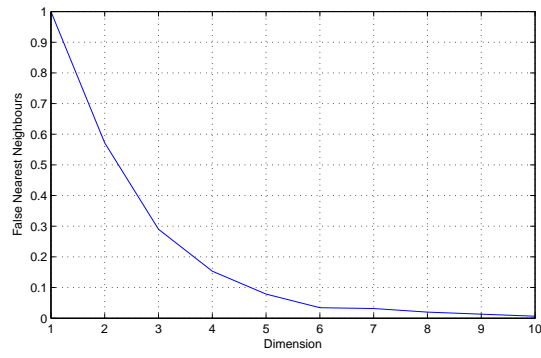
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

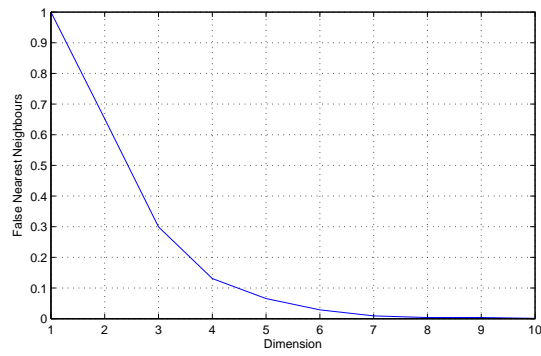
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples

Figura B.2: Cálculo de m_0 a las series de Tinogasta, La Rioja, Ceres y V. María.



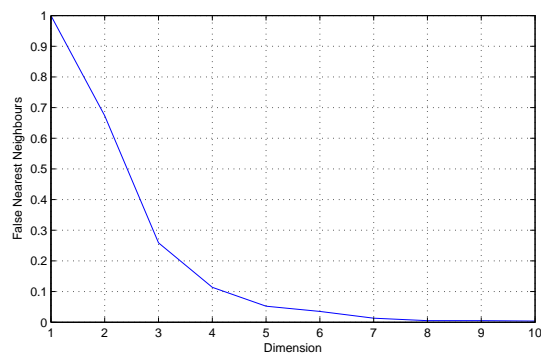
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



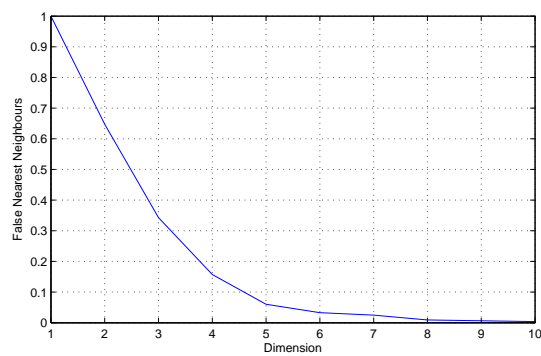
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

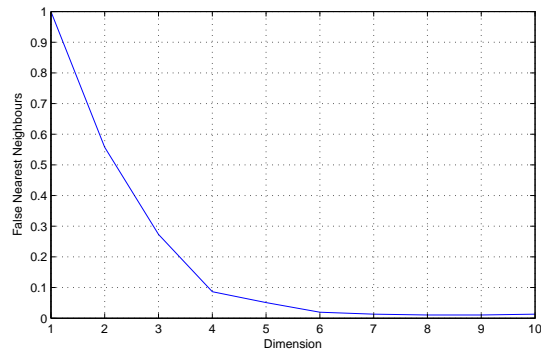
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

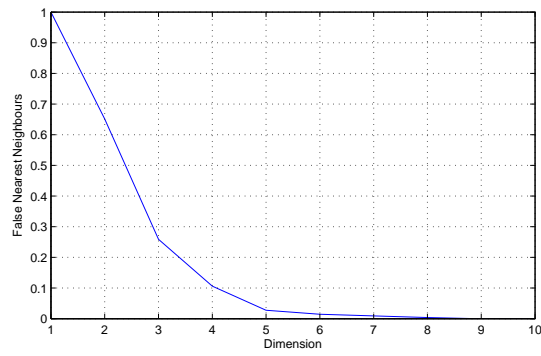
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples

Figura B.3: Cálculo de m_0 a las series de V. Dolores, Mendoza, C. Casares y San Carlos.



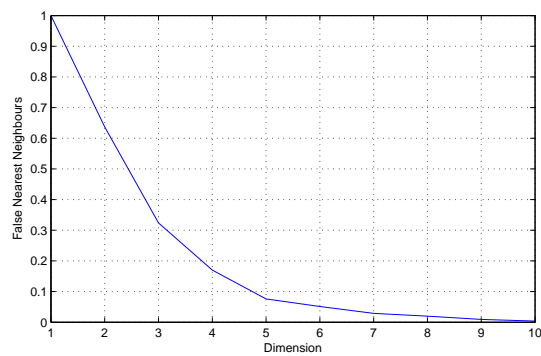
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



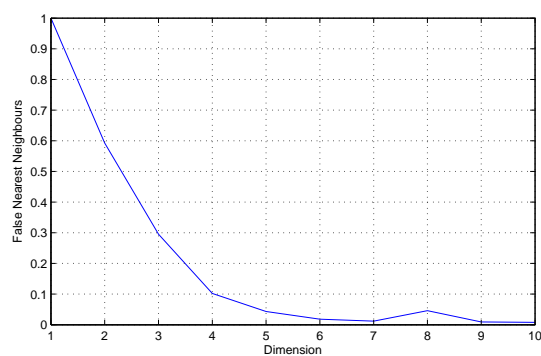
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

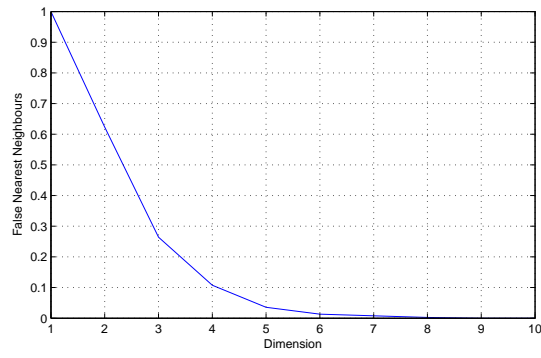
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

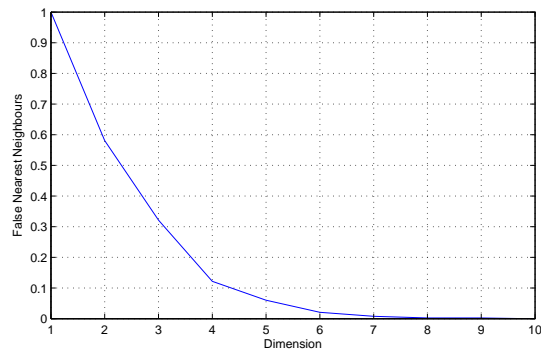
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples

Figura B.4: Cálculo de m_0 a las series de Pergamino, N. de Julio, Malargüe y T. Lauquen.



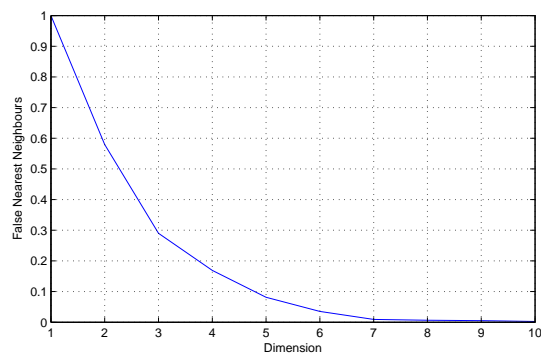
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



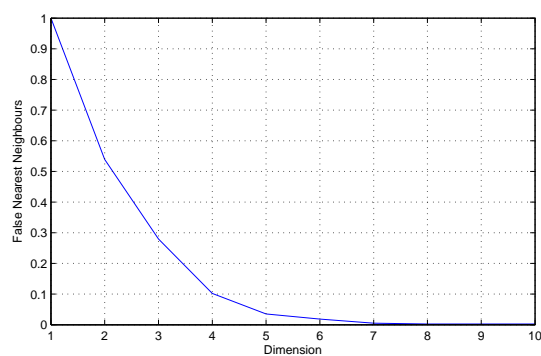
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

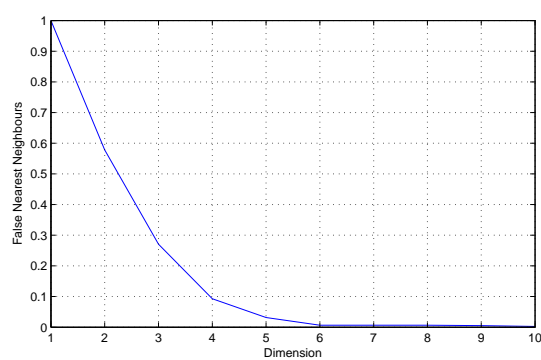
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

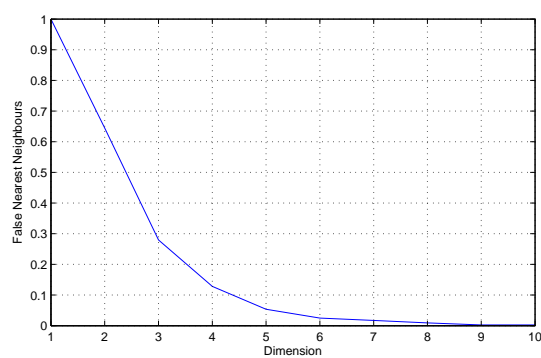
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples

Figura B.5: Cálculo de m_0 a las series de R. Gallegos, G. Pico, Cuenca y V. de Mayo.



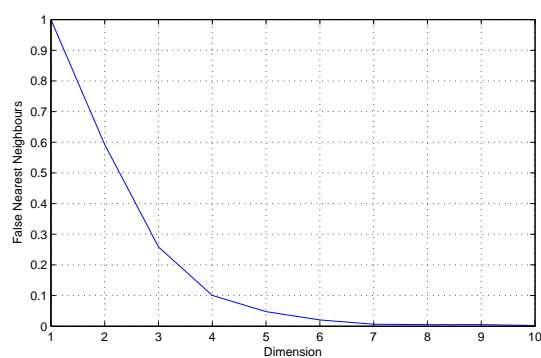
© AGNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

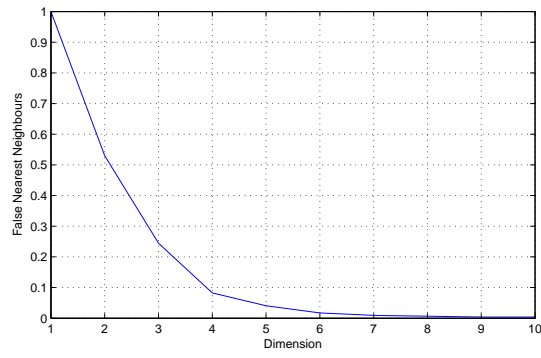
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples



© AGNLD
University of Potsdam
2006

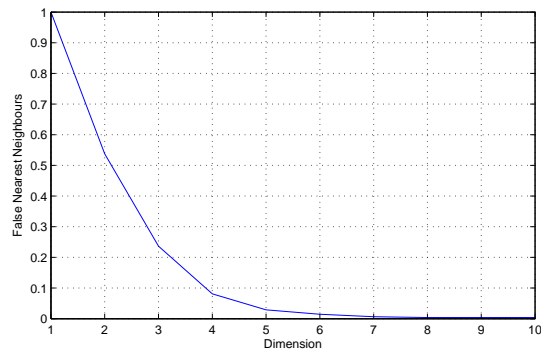
Max. Dim.
 Falseness
 Neighbourh.
 Norm
 Number of samples

Figura B.6: Cálculo de m_0 a las series de Alberti, Monasterio y Diamante.



© ACNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.	<input type="text" value="10"/>
Falseness	<input type="text" value="10"/>
Neighbourh.	<input type="text" value="Inf"/>
Norm	<input type="text" value="Max"/>
Number of samples	<input type="text" value="768"/>
<input type="button" value="Print"/>	<input type="button" value="Store"/>
<input type="button" value="Apply"/>	
<input type="button" value="Close"/>	



© ACNLD
University of Potsdam
2006

Max. Dim.	<input type="text" value="10"/>
Falseness	<input type="text" value="10"/>
Neighbourh.	<input type="text" value="Inf"/>
Norm	<input type="text" value="Max"/>
Number of samples	<input type="text" value="768"/>
<input type="button" value="Print"/>	<input type="button" value="Store"/>
<input type="button" value="Apply"/>	
<input type="button" value="Close"/>	

Figura B.7: Cálculo de m_0 a las series de La Paz y La Cruz.

Bibliografía

- [1] H.D.L. Abarbanel. *Analysis of Observed Chaotic Data*. Editorial Springer, 1996.
- [2] K.T. Alligood, T.D. Sauer, and J.A. Yorke. *CHAOS. An Introduction to Dynamical Systems*. Editorial Springer, 1996.
- [3] S. Alonso, R. Kähler, A.S. Mikhailov, and F. Sagués. Expanding scroll rings and negative tension turbulence in a model of excitable media. *Physical Review E*, 70, 2004.
- [4] D.S. Andrés. *Tesis Doctoral: Desarrollo de nuevas herramientas y algoritmos de diagnóstico para el monitoreo cardíaco*. INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
- [5] D.S. Andrés, M.I. Irurzun, J. Mitelman, and E.E. Mola. Increase in the embedding dimension in the heart rate variability associated with left ventricular abnormalities. *Applied Physics Letters*, 89:144111, 2006.
- [6] E.A. Bea, M.I. Irurzun, and E.E. Mola. How many langmuirs are required for monolayer formation?. *Langmuir*, 21:10871–10873, 2005.
- [7] E.A. Bea, M.I. Irurzun, and E.E. Mola. Scaling properties in the average number of attempts until saturation in random sequential adsorption processes. *Phys.Rev.E*, 73(5):051604, May 2006.
- [8] E.A. Bea, V. Ranea, M.I. Irurzun, and E.E. Mola. Kinetics of immobile adsorption of linear molecules on a two-dimensional lattice. *Chem.Phys.Lett.*, 401:342–346, 2005.
- [9] P.E. Bergero. *Tesis Doctoral: Estudio de patrones espaciales y temporales en sistemas químicos*. INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
- [10] P.E. Bergero, V.E. Pastor, I.M. Irurzun, and E.E. Mola. The heterogeneous catalytic reaction $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ exactly solved on a small lattice. *Chemical Physics Letters*, 449:115, 2007.
- [11] R.M. Berne and M.N. Levy. *Fisiología*. Editorial Harcourt, 2001.
- [12] M. Bär, M. Hildebrand, M. Eiswirth, M. Falcke, H. Engel, and M. Neufeld. *Chaos*, 4:499, 1994.
- [13] P. Brockwell and R. Davis. *Introduction to Time Series and Forecasting*. Editorial Springer, 1996.
- [14] K. Dickstein and col. Guía de práctica clínica de la sociedad europea de cardiología (e.s.c.) para el diagnóstico y tratamiento de la insuficiencia cardíaca aguda y crónica. page 1329, 2008.

- [15] J. Figueruelo and M.M. Dávila. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Editorial Reverté, 2004.
- [16] A.S. Frumento. *Biofísica*. Editorial Mosby/Doyma, 1995.
- [17] S. Glasstone. *Tratado de Química Física*. Editorial AGUILAR S.A., 1966.
- [18] G.D. Greenwade. The Comprehensive Tex Archive Network (CTAN). *TUGBoat*, 14(3):342–351, 1993.
- [19] M. Gruyters, T. Ali, and D.A. King. Theoretical inquiry into the microscopic origins of the oscillatory CO oxidation reaction on $Pt\{100\}$. *J. Phys. Chem.*, 100(34):R14417–R14423, August 1996.
- [20] M. Gruyters, A.T. Pasteur, and D.A. King. Simulation of oscillatory behaviour in the reduction of NO by hydrogen on $Pt\{100\}$: the role of non-linear restructuring. *J. Chem. Soc.*, 92:R2941 – R2949, 1996.
- [21] A.C. Guyton and J.E. Hall. *Tratado de Fisiología Médica*. Elsevier, 2006.
- [22] J.E. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, and K. Lo. Global warming continues. *Science*, 295, 2002.
- [23] J.P. Huke. Embedding nonlinear dynamical systems: A guide to takens'theorem. 2006.
- [24] H.E. Hurst. Long-term storage capacity of reservoir. *Trans Am Soc Civil Engineers*.
- [25] I.M. Irurzun, E.E. Mola, and R. Imbihl. Mathematical modeling of the $NH_3 + NO$ reaction on $Pt\{100\}$. *Chemical Physics*, 323(2-3):295 – 303, 2006.
- [26] M. B. Kennel, R. Brown, and H. D. I. Abarbanel. Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction. *Phys. Rev. A*, 45:3403, 1992.
- [27] H. Khalil. *Nonlinear Systems*. Prentice Hall, 1996.
- [28] J.P. Kucera, A.G. Kléber, and S. Rohr. Slow conduction in cardiac tissue, ii. effects of branching tissue geometry. *Circulation Research*, 83:795–805, october 1998.
- [29] X. Lin and R.D. Veenstra. *Circulation Research*, 92:63–73, 2003.
- [30] X. Lin, R.D. Veenstra, and J. Am. *Physiol. Heart Circ.*, 286:1726–1735, 2004.
- [31] S.J. Lombardo, T. Fink, and R. Imbihl. Simulations of the $NO + NH_3$ and $NO + H_2$ reactions on $Pt\{100\}$: Steady state and oscillatory kinetics. *The Journal Chemical Physics*, 98:5526–5539, apr 1993.
- [32] J.A. Lozano. Arritmias cardíacas y su tratamiento. 20(11):96–105, 2001.
- [33] A. Makeev, M. Hinz, and R. Imbihl. *Chem. Phys.*, 114:9083, 2001.
- [34] P.L. Dammig Quiña, V.E. Pastor, I.M. Irurzun, and E.E. Mola. Configurational degeneracy of a set of dipoles in a quasi-two-dimensional system. *Journal of Mathematical Chemistry*, 48:592, 2010.
- [35] V. Ranea, M.I. Irurzun, and E.E. Mola. Branch counting probability approach to random sequential adsorption. *Chemical Physics Letters*, 408:19–24, 2005.
- [36] S. Silbernagl and A. Despopoulos. *Color Atlas of Physiology*. Thieme, 2003.

- [37] Y. Suchorski, J. Beben, R. Imbihl, E. W. James, D.-J. Liu, and J. W. Evans. Fluctuations and critical phenomena in catalytic CO oxidation on nanoscale Pt facets. 63(16):165417, 2001.
- [38] H. Uecker, R. Imbihl, M. Rafti, I.M. Irurzun, J.L. Vicente, and E.E. Mola. Adiabatic reduction and hysteresis of the LFI model for $NO + NH_3$ on $Pt100$. *Chemical Physics Letters*, 382(3-4):232 – 244, 2003.
- [39] D. Zipes and J. Jalife. *Cardiac Electrophysiology: from cell to bedside*. Ed. Marbán. 4^a Ed. Madrid, 2006.