



UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Facultad de Física

Departamento de Física de la Materia Condensada

Grupo de Física No-Lineal

# Autoorganización de Estructuras de Turing en Presencia de Campos Externos

Memoria de Tesis presentada por  
**Jacobo Guiu Souto** para optar al  
Grado de Doctor en Ciencias Físicas  
por la Universidad de Santiago de  
Compostela.

*Abril, 2014.*



**Alberto Pérez Muñuzuri** Profesor Titular de la Universidad de Santiago de Compostela,

**CERTIFICA**

que la presente memoria, titulada “*Autoorganización de Estructuras de Turing en Presencia de Campos Externos*” fue realizada por **Jacobo Guiu Souto**, bajo su dirección, en el Grupo de Física No-Lineal del Departamento de Física de la Materia Condensada de la presente Universidad, y que asimismo, se presenta para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que así conste, firma la presente en Santiago de Compostela, a 10 de Abril de 2014.

**Prof. Alberto Pérez Muñuzuri**



*A meus pais...*





# Agradecimientos

Hay un proverbio chino que dice que una persona a lo largo de su vida ha de plantar un árbol, subir una montaña y escribir un libro, bien pues, las dos primeras están hechas y respecto de la última... les presento mis memorias de estos últimos 5 años.

Si bien los Agradecimientos figuran al principio de esta Tesis, es sabido, que son lo último que se escribe, siendo la última pieza de este intrincado *puzzle*. Cuando uno reflexiona sobre el trabajo realizado a lo largo de todo este tiempo, las experiencias, las pequeñas cosas del día a día, las personas que he conocido, los aciertos, y por qué ocultarlo, también los errores que no han sido pocos,... enseguida se da cuenta de que falta una pieza, la palabra GRACIAS. Tal vez, gracias, será una de las palabras, entre dos o tres más, que se me vendrán a la cabeza a partir de ahora cuando recuerde esta etapa, debido a todo lo que me ha aportado.

Me atrevo a decir que, no nos engañemos, pues, este documento no refleja más de lo que asomaría la punta de un iceberg, en lo que se refiere a lo realmente aprendido y madurado. Atrás quedan profundas conversaciones y discusiones sobre temas del más alto nivel en Física, Matemáticas, Química,... y sobre la vida en general, atrás quedan charlas, congresos, también bromas y sonrisas.

Con todo, si he señalar un responsable de haberme aventurado en este galimatías, altamente no lineal, es el Profesor Alberto Pérez Muñozuri por darme la oportunidad de formar parte del Grupo de Física No Lineal (GFNL). Ya como mi director, tengo que agradecerle, también, todo el apoyo brindado, siempre poniendo a mi alcance todos de cuantos medios disponía, por su confianza en mí y en el proyecto, por su dedicación inagotable durante estos años; ya que sin todo ello este trabajo no habría salido a flote. También me gustaría agradecer al Profesor Gonzalo Míguez, miembro del GFNL, y permítanme que me pase al gallego, xa que non podería ser doutra maneira, a súa cercanía, os seus consellos, e a súa

non pouca axuda, que contribuíu significativamente a esta Tese. Y no me olvido tampoco del Profesor Vicente Pérez, al que he de agradecer su talento y su carácter, por imprimir la idea de que si lo bueno es breve, dos veces bueno.

También me gustaría agradecer el soporte ofrecido desde el Departamento de Física de la Materia Condensada. En él tenemos a nuestro San Benito particular que intercede y nos informa de todos cuantos hechos trascienden en lo que al mundo de lo que a la burocracia se refiere. No puedo dejar de dar las gracias, tampoco, al Profesor Pablo Taboada, por sus enriquecedoras conversaciones acerca de las microemulsiones en la nanoescala, por sus consejos, y por su persona.

Muchas han sido las personas que han pasado por aquí, fruto de diferentes colaboraciones, a lo largo de este tiempo. Me gustaría agradecer especialmente el altruismo docente de las Profesoras Anne De Wit, Diana Roncaglia y Cecilia Cabeza. Y como olvidar la figura del Profesor Marcus Hauser siempre dispuesto a mostrar que las cosas no son lo que parecen, siguiendo una regla de proporcionalidad inversa.

Una reseña muy especial se merecen mis compañeras y compañeros que terminan de dar forma a esto que llamamos el GFNL. Por un lado, están las viejas glorias, de las que pronto espero formar parte, estos son, los señores Guillermo García, Jorge Carballido, Daniel Cuiñas y la señorita Alexandra von Kameke todos responsables de que mis primeros pasos en esto de la Física no Lineal fuesen en la dirección correcta, pues de no ser por su ayuda y paciencia incondicional aún estaría dando vueltas en un bucle. Las nuevas incorporaciones de Darío Escala y Lisa Michels, trajeron un poco de aire fresco desde la quinta provincia gallega (Buenos Aires) y desde Heidelberg, respectivamente. Una mención especial se merece este argentino, por ser un gran compañero dentro y fuera del laboratorio, sin él esta etapa no habría sido lo mismo. También tengo que agradecer a los compañeros de la división de meteorología, Alberto, Lucía, Aleixandre, Florian, Carlos por aguantarme en esas sesiones de *group meeting* en las que las ecuaciones se me iban un poco de las manos,... y también a las futuras promesas Daniel y Jorge, no sabéis de lo que os habéis librado.

Agradezo tamén o soporte ofrecido desde a Xunta de Galicia a través dunha Bolsa Predoctoral dentro do Plan Galego de Investigación, Inno-



vación e Crecemento, constituíndo un gran aval para o desenrolo e conclusión deste proxecto.

E finalmente, a Marisol Souto e a Alfredo Guiu, gracias de verdade, por ensinarme TODO o demáis que eiquí non fica escrito.

Santiago de Compostela, Abril 2014.

Jacobo.





– *“El mediocre copia, el genio roba”.*

Pablo Picasso.





# Índice General

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Índice General</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>XV</b>
<b>Resumen</b>	<b>XVII</b>
Estado del Arte del Estudio .....	XVII
Objetivos del Estudio .....	XVIII
Estructura de la Memoria de Tesis .....	XIX
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación e Historia .....	1
1.2 Sistemas de Reacción-Difusión .....	5
1.2.1 Carácter Espacial de los Sistemas de Reacción-Difusión	10
1.3 Estructuras de Turing .....	13
1.3.1 Análisis de Estabilidad Lineal: Condiciones de Turing.	15
<b>2. Métodos Experimentales y Modelización Numérica</b>	<b>19</b>
2.1 Introducción .....	19
2.2 La Reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) en Microemulsión	20
2.2.1 Introducción a la Reacción de Belousov-Zhabotinsky .	20
2.2.2 Microemulsiones de Aerosol-OT .....	24
2.2.3 El Sistema Compartimentado BZ-AOT .....	28
2.3 Modelización Numérica .....	32
2.3.1 El Modelo del <i>Oregonator</i> de Dos Variables .....	32
2.3.2 Integración Numérica .....	35

2.4. Descripción de los Procedimientos Experimentales .....	38
2.4.1 La Unidad Básica de Reacción .....	38
2.4.2 Montaje para Modulación de la Gravedad .....	41
2.4.3 Montaje para Movimiento Rotacional .....	44
<b>3. Caracterización Morfológica de Patrones de Turing</b> .....	<b>47</b>
3.1 Introducción .....	47
3.2 Funcionales de Minkowski .....	49
3.3 Resultados .....	51
3.3.1 Estudio de Patrones Estacionarios .....	51
3.3.2 Estudio de Patrones con Dinámica Temporal .....	61
3.3.3 Aplicación sobre Patrones en la Naturaleza .....	63
3.4 Discusión y Conclusiones .....	63
<b>4. Modelización del Transporte Difusivo Inducido por Campos Externos</b> .....	<b>67</b>
4.1 Introducción. Régimen de Capa Límite .....	67
4.2 Modulación del Campo Gravitatorio. Difusión Homogénea ..	70
4.3 Campo de Fuerzas Centrifugas. Difusión Anisótropa .....	77
4.4 Distribución de Energía y Grados de Libertad .....	82
4.5 Discusión y Conclusiones .....	84
<b>5. Modulación de la Gravedad en Sistemas BZ-AOT</b> .....	<b>87</b>
5.1. Introducción.....	87
5.2. Modificación del Modelo de Reacción-Difusión .....	88
5.2.1. Análisis de Estabilidad Lineal .....	90
5.3. Resultados Numéricos y Experimentales .....	94
5.4. Discusión y Conclusiones .....	99
<b>6. Movimiento Rotacional en Sistemas BZ-AOT</b> .....	<b>101</b>
6.1 Introducción .....	101
6.2 Campo de Fuerzas Centrifugas Constante .....	104
6.2.1. Análisis de Estabilidad Lineal.....	105
6.2.2. Resultados Numéricos y Experimentales .....	108
6.2.3 Discusión y Conclusiones .....	117
6.3 Campo de Fuerzas Centrifugas Oscilante .....	118
6.3.1 Resultados Numéricos I: Campo Lejano .....	121

6.3.2 Resultados Numéricos II: Campo Próximo .....	130
6.3.3 Discusión y Conclusiones .....	135
<b>7. Conclusiones Generales y Perspectiva</b>	<b>139</b>
<b>Apéndice A: Determinación del Espesor de la Capa Límite</b>	<b>145</b>
<b>Apéndice B: Cálculos Mecánico-Estadísticos</b>	<b>149</b>
B.1 Masas del Activador e Inhibidor .....	149
B.2 Observables para Modulación de la Gravedad .....	150
B.2.1 Función de Partición y Momento .....	150
B.2.2 Número de Colisiones .....	152
B.3 Observables para Movimiento Rotacional .....	161
B.3.1 Función de Partición y Momento .....	162
B.3.2 Número de Colisiones .....	163
<b>Apéndice C: Análisis de Estabilidad Lineal para Movimiento Rotacional</b>	<b>167</b>
<b>Apéndice D: Tratamiento de Imágenes</b>	<b>171</b>
D.1 Optimización de Imágenes Experimentales .....	171
D.1.1 Algoritmo de Optimización de Imágenes en Matlab (R2010a) .....	172
D.2 Binarización de Imágenes en Escala de Grises.....	172
D.2.1 Algoritmo de Binarización en Matlab (R2010a) .....	173
D.3 Excentricidad Asociada a una Distribución de Píxeles .....	174
D.4 Algoritmo para el Cálculo de los Funcionales de Minkowski en Matlab (2012a) .....	175
<b>Apéndice E: Elaboración de los Reactivos para la Reacción Química BZ-AOT</b>	<b>179</b>
E.1 Preparación de Ácido Malónico (MA) .....	179
E.2 Preparación de Bromato de Sodio (NaBrO <sub>3</sub> ) .....	179
E.3 Preparación de Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	179
E.4 Preparación de Ferroína ([Fe(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> ) .....	179
E.5 Purificación de Octano (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ) .....	179
E.6 Preparación de aerosol-OT (C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> NaO <sub>7</sub> ) en Octano .....	179

<b>Bibliografía</b>	<b>183</b>
<b>Lista de Publicaciones</b>	<b>205</b>
<b>Índice Alfabético</b>	<b>207</b>





# Lista de Figuras

1.1	Ejemplos de formación de estructuras espacio-temporales en la Naturaleza .....	4
1.2	Dinámica temporal del modelo de Fitzhugh-Nagumo en régimen excitable .....	8
1.3	Dinámica temporal del modelo de Fitzhugh-Nagumo en régimen oscilante .....	9
1.4	Dinámica temporal del modelo de Fitzhugh-Nagumo en régimen biestable .....	10
1.5	Tipología de ondas químicas bidimensionales en la reacción BZ en régimen excitable .....	11
1.6	Propagación de ondas químicas bidimensionales en la reacción BZ en régimen oscilante .....	12
1.7	Dicotomía de estados estacionarios en la reacción FIS .....	13
1.8	Tipología de patrones de Turing .....	15
1.9	Representación del polinomio y autovalor de Turing en función del número de onda .....	18
2.1	Esquema del mecanismo de la reacción BZ .....	22
2.2	Imágenes experimentales de oscilaciones globales y autoondas en la reacción BZ .....	23
2.3	Estructura de la molécula de aerosol-OT .....	25
2.4	Diagrama de fases del sistema agua-surfactante-aceite .....	25
2.5	Micela inversa en la interfase agua-aceite .....	27

2.6	Tipología de las estructuras espacio-temporales originadas en el sistema químico BZ-AOT .....	29
2.7	Patrones de Turing en el sistema BZ-AOT .....	31
2.8	Esquema de nodos para el método de <i>DuFort-Frankel</i> .....	36
2.9	Simulación numérica del modelo químico de Kaminga <i>et al.</i> ..	37
2.10	Imágenes experimentales del reactor, de las microemulsiones y de los patrones de Turing en laboratorio .....	40
2.11	Esquema de la sección axial del reactor .....	40
2.12	Montaje experimental para la modulación de la gravedad ....	43
2.13	Montaje experimental para el movimiento rotacional .....	45
3.1	Discretización binaria de las imágenes de patrones de Turing	51
3.2	Diferentes configuraciones de patrones de Turing en función del ratio de difusividades de las especies .....	53
3.3	Variaciones de las variables morfológicas en función de la difusividad de las especies .....	57
3.4	Comparativa entre variables morfológicas y parámetro $\Gamma$ ....	59
3.5	Caracterización de la evolución temporal de los patrones de Turing mediante el parámetro $\Gamma$ .....	60
3.6	Caracterización morfológica de la dinámica temporal oscilante del sistema CDIMA .....	62
3.7	Caracterización morfológica de patrones en el mundo natural	64
4.1	Esquema del sistema de referencia para modulación del campo gravitatorio .....	71
4.2	Variación de la difusividad de las especies con la intensidad del forzamiento por modulación de la gravedad .....	76
4.3	Esquema del sistema de referencia para el forzamiento por campo de fuerzas centrífugas .....	78
4.4	Distribución espacial del transporte difusivo en presencia del movimiento rotacional .....	81

5.1	Representación del autovalor de Turing en función del valor de forzamiento por modulación de la gravedad . . . . .	92
5.2	Incremento relativo de la longitud de onda en función del valor del forzamiento por modulación de la gravedad . . . . .	92
5.3	Diagrama de fases en el espacio $f$ - $\mu$ para diferentes intensidades de forzamiento . . . . .	93
5.4	Patrones de Turing obtenidos por simulación numérica del modelo de Ecs. (5.1)-(5.2) . . . . .	95
5.5	Variación experimental del número de onda ( $k$ ) de los patrones de Turing en el sistema BZ-AOT . . . . .	96
5.6	Comparativa, teórica, numérica y experimental, del incremento porcentual de la longitud de onda . . . . .	98
6.1	Autovalores resultantes del análisis de estabilidad de la Ec. (6.1) respecto del número de onda . . . . .	107
6.2	Patrones de Turing sometidos a la acción de una fuerza centrífuga lejos del centro de rotación . . . . .	109
6.3	Estudio numérico de la formación de patrones de Turing en las proximidades del centro de rotación . . . . .	113
6.4	Incremento porcentual teórico y experimental de la longitud de onda de los patrones de Turing bajo fuerzas centrífugas . . . . .	114
6.5	Representación del incremento porcentual de los modos de orientación T y L en función del forzamiento . . . . .	115
6.6	Representación de las escalas temporales y dependencia espacial de la fuerza centrífuga oscilante Ec. (6.13) . . . . .	120
6.7	Evolución temporal de los patrones de Turing a lo largo de una oscilación completa para $T \sim 100\tau$ . . . . .	122
6.8	Evolución temporal de los patrones de Turing a lo largo de una oscilación completa para $T \sim \tau$ . . . . .	124
6.9	Evolución temporal de los patrones de Turing a lo largo de una oscilación completa para $T \sim 10\tau$ . . . . .	124

6.10	Evolución temporal de los patrones de Turing a lo largo de una oscilación completa para $T \sim 0.1\tau$ .....	125
6.11	Diagrama de fase semicuantitativo de los patrones de Turing en presencia de una fuerza centrífuga oscilante .....	127
6.12	Formación de patrones de Turing en la reacción CDIMA bajo fronteras luminosas móviles .....	128
6.13	(a) Incrementos relativos de la longitud de onda de los patrones de Turing para los casos $T \sim 0.1\tau$ , $\tau$ y $100\tau$ . (b) Caracterización morfológica de los patrones de Turing para $T \sim \tau$ ....	130
6.14	Patrones de Turing en presencia de una fuerza centrífuga oscilante en configuración de campo próximo .....	133
6.15	Representación de la velocidad de arrastre de los patrones de Turing sometidos a una fuerza centrífuga oscilante .....	134
A.1	Perfil de velocidades de un fluido en régimen de capa límite .	146
A.2	Variación del perfil de velocidades y espesor de capa límite con la magnitud de la dimensión $x$ .....	147
B.1	Representación de una colisión estadística .....	153
B.2	Representación del factor de forma de colisión en función del momento de las partículas .....	155
D.1	Optimización de las imágenes experimentales con gradientes de luz .....	171
D.2	Transformación de una imagen en escala de grises a una imagen discreta o binaria .....	173

# Lista de Tablas

2.1	Propiedades de las ondas y las autoondas .....	23
2.2	Valores de los parámetros del modelo numérico .....	35
2.3	Composición química de las microemulsiones ME <sub>1</sub> y ME <sub>2</sub> ....	40
A.1	Estimaciones del número de Reynolds y del espesor de la capa límite .....	147





# Resumen

## Estado del Arte del Estudio

Un gran abanico de trabajos realizados desde disciplinas tan diferentes, como la Biología, las Matemáticas, la Química, la Ingeniería o la Física, por citar sólo algunas, han revelado, en los últimos años, cómo el mecanismo de autoorganización propuesto por Alan Turing en 1952 constituye un modelo universal para entender muchos de los procesos de ruptura de simetría que ocurren en la Naturaleza. Véanse, por ejemplo, los procesos involucrados en los diferentes estadios de la embriogénesis, o la pigmentación de la epidermis de muchas especies, donde una mórula o un conjunto inicial de células, *a priori* idénticas e uniformes, incluso a nivel del material genético, evolucionan hacia un embrión o bien un patrón del tipo de las rayas en una cebra.

Si bien la comprensión profunda y completa del mecanismo responsable de que un conjunto de partículas o células, bajo una configuración inicialmente uniforme, se organicen bajo una estructura de escala superior con partes claramente diferenciadas, es hoy todavía una cuestión abierta. En este sentido, la presente memoria de Tesis intenta, modestamente, arrojar un poco más de luz a este asunto.

Estudios recientes han revelado que la formación de estructuras de Turing es altamente sensible a las características del transporte difusivo y de la cinética de los procesos químicos existentes en el sistema en cuestión. Con todo, las particulares condiciones requeridas por la inestabilidad de Turing, con el añadido de que usualmente los sistemas biológicos evolucionan bajo la influencia de factores externos en interacción con el medio que los rodea, son responsables de que la reproducción del fenómeno bajo condiciones controladas sea una ardua tarea.

Fruto de la creciente interdisciplinariedad en la Dinámica de Sistemas no Lineales, en los años noventa un grupo de investigación liderado por

el profesor De Kepper en Burdeos consigue por primera vez reproducir experimentalmente los patrones de Turing. Desde entonces, los patrones de Turing han sido observados en reacciones químicas bien diferentes, como la CDIMA o la BZ-AOT, a menudo bajo la presencia de ciertos forzamientos externos, que tratan de emular las diferentes interacciones de dichos sistemas con su entorno en la Naturaleza, por ejemplo: campos luminosos, gradientes de temperatura, campos eléctricos... dando lugar a toda una riqueza de patrones y morfologías, muchas veces gobernadas por un cierto parámetro de control.

## Objetivos del Estudio

Con todo y existir hoy en día una vasta literatura en relación a la respuesta de los patrones de Turing frente a determinadas condiciones externas, pocos estudios ofrecen una visión completa del fenómeno de la autoorganización en el sentido de cómo se transmite la información desde el nivel microscópico, esto es, desde la interacción entre partículas, hasta el nivel macroscópico, esto es, la escala donde emerge la ruptura de simetría vía la inestabilidad de Turing.

Así pues el principal objetivo de esta Tesis, es estudiar la influencia de una perturbación, que modifica la dinámica del sistema en la escala microscópica, sobre los patrones de Turing originados a nivel macroscópico. En primer lugar se plantea una perturbación inducida mediante un campo externo consistente en una modulación armónica de la intensidad de la gravedad. Este tipo de forzamiento, es análogo al empleado en los experimentos de ondas de Faraday donde la convección juega un papel fundamental, sin embargo, hasta la fecha, no se había estudiado el efecto de este tipo de perturbación sobre sistemas puramente difusivos como el nuestro. En una segunda fase del trabajo, se ha empleado una perturbación inducida a través de un movimiento de rotación. Este tipo de perturbación es capaz de introducir una periodicidad temporal en el sistema, así como una cierta anisotropía espacial, ya estudiada en el sistema químico CDIMA fotosensible sometido a campos de luz, pero no sobre sistemas con compartimentación de micelas nanométricas como el BZ-AOT, los cuales, dicho sea de paso, guardan una mayor similitud con los sistemas biológicos.



## Estructura de la Memoria de Tesis

En la presente memoria de Tesis Doctoral se presenta un enfoque del fenómeno de la autoorganización, inducida a través de la inestabilidad de Turing sometida, a su vez, a perturbaciones externas, basado en diferentes puntos de vista que van: desde la formulación de una teoría del transporte que tiene lugar, hasta su evidencia experimental, pasando por su modelización numérica. Sendas concepciones son necesarias para lograr una comprensión profunda del tipo de dinámica y procesos que están teniendo lugar, permitiendo a su vez la conexión entre las diferentes escalas implicadas (microscópica, mesoscópica y macroscópica) donde toma parte el fenómeno de autoorganización.

Así pues en el Capítulo 1, de carácter introductorio, se presentan las primeras nociones de autoorganización, sistemas de reacción-difusión, reacción de Belousov-Zhabotinsky o estructuras de Turing... todo ello guardando una línea temporal, cuyos primeros registros datan del siglo XIX y relatan las propiedades oscilatorias de ciertos sistemas químicos, continuando con las aportaciones de D'Arcy W. Thomson, Turing, los controvertidos descubrimientos de Belousov y Zhabotinsky o las estructuras disipativas de Prigongine, para terminar con los estudios más punteros de autoorganización desarrollados actualmente por grupos de todo el mundo. En la última parte de este capítulo, se ofrece también una amplia descripción de la formulación matemática de los sistemas de reacción-difusión, de sus regímenes, así como las diferentes estructuras a que pueden dar lugar, entre ellas los patrones de Turing.

El Capítulo 2 se organiza en tres partes bien diferenciadas. Por un lado, la descripción detallada del sistema químico susceptible de originar estructuras de Turing, esto es, la reacción química de Belousov-Zhabotinsky en microemulsiones de aerosol-OT (BZ-AOT). Luego se presenta la modelización matemática del sistema químico anterior, así como los métodos numéricos empleados en su resolución. La última parte del capítulo está orientada a la descripción de los procedimientos y el montaje experimental desarrollados para la introducción de los campos externos que modifican la dinámica del sistema químico, consistentes en una modulación de la intensidad del campo gravitatorio y un movimiento rotacional.

Debido a ciertas limitaciones encontradas en las técnicas usuales de

clasificación de las estructuras de Turing, como por ejemplo la Transformada de Fourier, se plantea en el Capítulo 3 un método alternativo para la caracterización morfológica de dichas estructuras, fundamentado en la teoría de los funcionales de Minkowski. Este método permite la caracterización unívoca de las diferentes configuraciones que pueden presentar los patrones de Turing, así como la determinación de posibles transiciones entre una configuración u otra, lo cual será de gran interés en el caso del estudio de patrones de Turing sometidos a un movimiento rotacional.

En el Capítulo 4 de esta memoria, se estudia, desde un punto de vista teórico, el efecto a escala microscópica de los campos externos aplicados sobre el sistema químico BZ-AOT en régimen de Turing, estos son, modulación armónica de la gravedad y movimiento rotacional. Dicho estudio se sustenta en el formalismo de la Mecánica Estadística en el marco de la colectividad canónica, y permite la caracterización del transporte difusivo en el sistema, conectando, así mismo, la escala microscópica, a nivel de las partículas, con la escala mesoscópica, donde es posible definir observables como densidad, coeficientes de difusión, etc. Cabe decir, que en este capítulo se han realizado también estudios de capa límite para certificar la naturaleza puramente difusiva del transporte en nuestro sistema.

El Capítulo 5 se dedica exclusivamente al estudio de la influencia de una modulación armónica y homogénea espacialmente de la intensidad del campo gravitatorio sobre la inestabilidad de Turing. A lo largo de este capítulo se establece el nexo entre la escala mesoscópica y macroscópica, en palabras de Haken, esto es, respectivamente, la relación entre la escala en que actúa el modelo de reacción-difusión y la escala en que emerge el fenómeno de autoorganización o patrones de Turing. Lo más relevante en dicho capítulo, tal vez, es el excelente acuerdo entre el modelo teórico y los resultados experimentales, lo cual es una manera de testear la validez del formalismo teórico desarrollado.

Quedando patente, en el capítulo anterior, la veracidad del modelo teórico, se propone en el Capítulo 6 un estudio del fenómeno de autoorganización en presencia esta vez de un campo externo más complejo, esto es, someter a los patrones de Turing a un movimiento rotacional. En analogía con el capítulo anterior, se realiza también un estudio teórico y

experimental del fenómeno. Este campo de fuerzas, ya no es homogéneo a diferencia del estudiado en el caso de modulación de la gravedad, sino que su módulo y dirección dependen punto a punto del centro de rotación. Por lo tanto, este campo de fuerzas es anisótropo e inhomogéneo. Este capítulo, dada su magnitud, se estructura en dos partes. En primer lugar, se estudia la influencia de la formación de patrones de Turing en presencia de un campo de fuerzas centrífugas de módulo constante. Y en segundo lugar, se emplea un campo de fuerzas centrífugas cuyo módulo depende, sinusoidalmente de tiempo y de la distancia al centro de rotación. Toda una nueva fenomenología emergente es observada experimentalmente y contrastada con la teoría, logrando de nuevo un excelente acuerdo.

Finalmente, indicar que en el último capítulo de esta memoria, el Capítulo 7, se recogen las conclusiones de la Tesis, así como, una serie de perspectivas futuras del trabajo.

Si cabe para concluir este resumen indicar que en la parte final de la memoria se encuentra, a modo de Apéndices, el detalle de las estimaciones de la capa límite, los cálculos del transporte difusivo, los análisis de estabilidad,... así como, también una relación de publicaciones derivadas del presente trabajo.



# Capítulo 1

## Introducción

**Resumen.** Este primer capítulo introductorio pretende acercar al lector las primeras nociones de vocablos tales como autoorganización, morfogénesis, sistemas químicos oscilantes o estructuras disipativas. Desde los primeros estudios realizados en el siglo XIX por D'Arcy Thompson, hasta el descubrimiento experimental de las estructuras de Turing en la década de los noventa, se presenta la carrera científica por el entendimiento de la formación de estructuras espacio-temporales en la Naturaleza mediante mecanismos de ruptura de simetría. Yendo un poco más allá, en la última parte, se introducen los fundamentos teóricos que dan soporte a la anterior fenomenología, estos son, los sistemas de reacción-difusión, los cuales a través del análisis de su estabilidad permiten una elegante caracterización de los distintos regímenes que gobiernan a dichas estructuras.

### 1.1 Motivación e Historia

Uno de los pilares en que se sustenta la Naturaleza para diseñar y controlar los complejos mecanismos que dan forma al mundo que nos rodea, tal y como lo conocemos, es el principio de la autoorganización [Camazine *et al.*, 2001]. Desde el punto de vista de la Dinámica no Lineal, la autoorganización puede definirse como la tendencia espontánea que presentan muchos sistemas a organizarse en estructuras complejas, a partir de componentes elementales desordenados que fluctúan en una escala inferior [Mikhailov & Loskutov, 1990; Nicolis & Prigogine, 1997; Yamaguchi *et al.*, 2005].

El fenómeno de autoorganización tiene especial importancia en el marco de los sistemas biológicos, ya que permite explicar por qué muchos de estos sistemas experimentan, por ejemplo, morfogénesis [Perelson *et al.*, 1986; Murray & Myerscough, 1991; Schnell *et al.*, 2000;], esto es, la ruptura espontánea de la simetría en un sistema para dar lugar a la for-

mación de estructuras espacio-temporales [Walgraef, 1997] como las mostradas en la Figura 1.1. Así pues, muchos de los patrones presentes en las conchas de moluscos marinos [Meinhardt, 1995], o en las pieles de determinados animales [Murray, 2003] y peces [Kondo & Asai, 1995] presentan esta característica. Más ejemplos de formación de estructuras espacio-temporales, esta vez de tipo espiral, pueden observarse durante el crecimiento de algunos hongos como el *Dictyostelium discoideum* [Tyson & Murray, 1989], o en los impulsos eléctricos que se propagan a lo largo del músculo cardíaco durante su contracción [Winfrey, 1987]; aunque tal vez el ejemplo más sorprendente, por su gran escala, lo tenemos en las galaxias de tipo espiral [Schulman & Seiden, 1986]. También destacan patrones de autoorganización presentes en otros escenarios alejados de la Biofísica o la Química, como por ejemplo, el campo de la Epidemiología [Johansen, 1994; Sun *et al.*, 2009] o las Finanzas [Witt, 1997; Goldenefeld & Kadanoff, 1999; Tang & Tian, 1999].

Por lo tanto, todos estos sistemas aún siendo diferentes poseen una característica común, independiente del mecanismo operante, bien sea una señal química o eléctrica, un morfógeno, la propagación de una epidemia o la nucleación estelar. Esta universalidad de los fenómenos de la autoorganización puede describirse conjugando la Dinámica no Lineal con los sistemas de reacción-difusión [Grindrod, 1996; Epstein & Pojman, 1998].

La complejidad intrínseca de estos sistemas junto con el hecho de que suelen interactuar con el medio que los rodea, han dificultado su comprensión creando cierta controversia entre la comunidad científica a lo largo del pasado siglo. Según [Epstein *et al.*, 2006] el primer trabajo reportado de un medio que exhibía propiedades de autoorganización, data de principios del siglo XIX, en él se describía el comportamiento oscilante de una celda electroquímica [Fechner, 1828]. Más adelante, en 1899, Friedrich W. Ostwald observó cierto comportamiento periódico en una disolución de ión cromo en medio ácido [Ostwald, 1899]. Debido a que ambos sistemas eran inhomogéneos, comenzó a forjarse la creencia, errónea, de que no era posible encontrar reacciones químicas oscilantes en medios homogéneos.

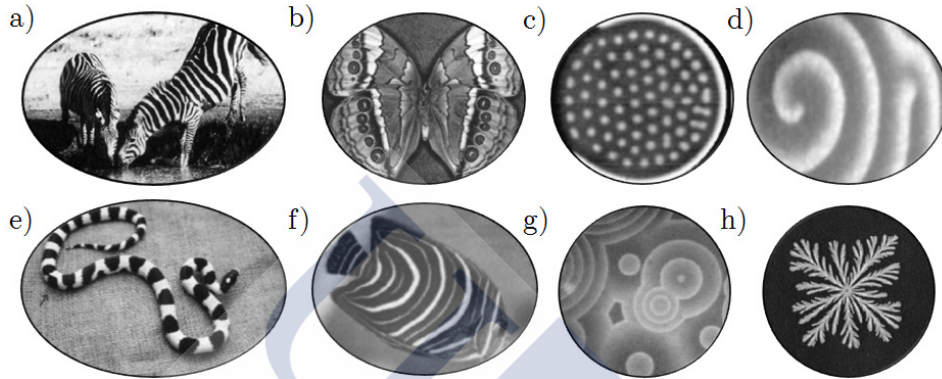
Paralelamente a estos descubrimientos puntuales, un biólogo y matemático escocés, D'Arcy W. Thompson, despierta el interés por entender

la diversidad de formas geométricas presentes en la Naturaleza desde la perspectiva de la Física y la Matemática [Thompson, 1917]. Como si de una continuación de los trabajos de Thompson se tratase, otro matemático, esta vez inglés, Alan M. Turing, construye una teoría formal [Turing, 1952] fundamentada en los sistemas de reacción-difusión que explica la formación de estructuras estacionarias en el tiempo y con periodicidad espacial (ver Figs. 1.1(a)-(c)) mediante mecanismos de ruptura de simetría análogos a los que ocurren en la Naturaleza [Murray, 1988; Maini *et al.*, 1997].

Volviendo al ámbito de los sistemas químicos, a mediados del siglo XX, ocurre un hecho singular que supuso un punto de inflexión en la Dinámica de Sistemas no Lineales, un científico ruso, Boris P. Belousov, descubre el primer sistema químico oscilante en una solución de bromato, ácido cítrico, ácido sulfúrico e iones cerio [Belousov, 1958]. Sin embargo, este increíble hallazgo no consigue atraer la atención de la comunidad científica del momento y es relegado a un segundo plano, en parte debido a la falta de conocimiento que se tenía sobre este tipo de sistemas. Con todo, en los años siguientes A. N. Zaikin y A. M. Zhabotinsky retoman los estudios de Belousov, introduciendo ciertas modificaciones en la reacción, así como, ofreciendo un modelo químico de la misma, consiguen observar por primera vez ondas químicas o autoondas (Fig. 1.1(g)) en un medio de este estilo [Zaikin & Zhabotinsky, 1970].

A pesar de que las evidencias teóricas y experimentales del fenómeno de la autoorganización eran cada vez más palpables, todavía había un gran escepticismo al pensar que los sistemas homogéneos podían exhibir una ruptura espontánea de la simetría originando estructuras espaciotemporales. No se entendía como un proceso difusivo conducido mediante gradientes de concentración [Fick, 1855] era capaz de organizarse, en lugar de tender a un estado homogéneo de concentraciones constantes, sin violar los principios de la Termodinámica [Lewis & Randall, 1923; Fermi, 1956; Callen, 1960] o en otras palabras “creando orden del desorden” [Rossi *et al.*, 2008]. Esta paradoja fue resuelta por Ilya Prigogine a través de la teoría de las estructuras disipativas [Glansdorff & Prigogine, 1971;

Nicolis & Prigogine, 1977], trabajo por el que se le otorgó el Nobel de Química en 1977 [Prigogine, 1977],<sup>1</sup> lo que unificó posturas dentro de la comunidad científica y supuso la aceptación definitiva de los trabajos de Belousov y Zhabotinsky recibiendo ambos el premio Lenin en 1980.



**Figura 1.1:** Ejemplos de formación de algunas estructuras espacio-temporales en la Naturaleza. Patrones en diferentes seres vivos [Murray, 2003]: (a) cebra (*Equus Grevyi*), (b) mariposa (*Stichophthalma Camadeva*), (e) serpiente (*Lampropeltis Getulus*), (f) pez ángel (*Pomacanthus Circulatis*) y (h) colonia de bacterias (*Bacillus Subtilis*). Sistemas bioquímicos: (c) patrón hexagonal en reacción CDIMA [Horváth *et al.*, 2010], (d) propagación de iones calcio en una mitocondria [Flacke *et al.*, 1999] y (g) ondas en la reacción de Belousov-Zhabotinsky [Sagués & Epstein, 2003].

De acuerdo con Prigogine una estructura disipativa puede definirse como una ruptura de simetría en sistemas de reacción-difusión lejos del equilibrio, sostenidos mediante un aporte continuo de energía o materia. Esta teoría, demuestra que la presencia de autoorganización en los anteriores sistemas químicos es debida a la propia energía liberada por la reacción que mantiene al sistema en un estado de no equilibrio.

La aportaciones de Turing, Belousov y Prigogine, marcaron un antes y un después, y constituyen el paradigma de la Dinámica no Lineal moderna. Así pues, el desarrollo de esta ciencia ha venido marcado por una fuerte relación de simbiosis entre teoría y experimento, con un carácter

<sup>1</sup> Ilya Prigogine. Nobel Lecture: “*Time, Structure and Fluctuations*”. Nobelprize.org. ([http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1977/prigogine-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1977/prigogine-lecture.html).)



cada vez más interdisciplinar.

Actualmente, muchos grupos en todo el mundo, se centran en el estudio de las estructuras disipativas, bien en sistemas químicos buscando nuevos patrones “exóticos” [Nakao & Mikhailov, 2010; Tinsley *et al.*, 2011; Feldman *et al.*, 2012;], o sometiénolas a diferentes acoplamientos externos [Zhang *et al.*, 2012; Dähmlow *et al.*, 2013; Szymanski *et al.*, 2013] con el fin de dar un paso más en el entendimiento de la complejidad del mundo real.<sup>2</sup>

El resto del capítulo se organiza como sigue. En la Sección 1.2 se presenta una breve descripción de las características de los sistemas de reacción-difusión, haciendo especial hincapié en los diferentes regímenes que éstos pueden exhibir (excitable, oscilante, etc.). Finalmente, en la Sección 1.3, se analiza en detalle el caso particular de la inestabilidad de Turing, así como las condiciones que un sistema de reacción-difusión ha de cumplir para exhibir patrones de Turing mediante un análisis de estabilidad lineal (ver Sec. 1.3.1).

## 1.2 Sistemas de Reacción-Difusión

La complejidad de los procesos de formación de estructuras en la Naturaleza se puede abordar sobre papel utilizando el formalismo de la Dinámica no Lineal [Mikhailov, 1990; Nicolis, 1995; Solé & Manrubia, 2001]. Solamente así se pueden explicar los sucesos de ruptura de la simetría emergentes en este tipo de sistemas. Esta fenomenología se expresa matemáticamente a través de un sistema de ecuaciones diferenciales parabólico tipo reacción-difusión [Rothe, F., 1984; Briton, 1986; Horsthemke *et al.*, 2010]. Un sistema de reacción-difusión no es más que un caso parti-

---

<sup>2</sup> Irving R. Epstein. *Nonlinear Dynamics Group* at Brandeis University (EEUU) (<http://hopf.chem.brandeis.edu/>).

Kenneth Showalter. *Nonlinear Chemical Dynamics Group* at West Virginia University (EEUU) (<http://heracles.chem.wvu.edu/contact.html>).

Patrick De Kepper. *Centre de Recherche Paul Pascal (CNRS)* at University of Bordeaux (France) (<http://www.cripp-bordeaux.cnrs.fr/>)

Alberto P. Muñuzuri. *Group of Non Linear Physics* at University of Santiago de Compostela (Spain) (<http://www.usc.es/en/investigacion/grupos/gfml/>).

Si bien, existen muchos más.

cular del enunciado del teorema de Reynolds [Cohen & Kundu, 1990]. Según este teorema, la variación en la concentración de un conjunto de especies químicas,  $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n)$ , en un dominio,  $\Omega$ , es debida a los cambios en los términos fuente de cada especie,  $f_i(\mathbf{c})$ , y/o a la presencia de fenómenos de transporte,  $\mathbf{T}_i$ , a través de la frontera del dominio:

$$\partial_t \int_{\Omega} c_i(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} f_i(\mathbf{c}) d\Omega - \int_{\partial\Omega} \mathbf{T}_i \cdot d\mathbf{n} \quad (1.1)$$

donde  $i = 1, 2, \dots, n$  es el índice que denota cada especie,  $\mathbf{r}$  el vector posición,  $t$  la coordenada temporal y  $\mathbf{n}$  un vector ortonormal a la frontera del dominio,  $\partial\Omega$ . Si tenemos en cuenta las diferentes contribuciones difusivas y convectivas en el transporte [Bird *et al.*, 2006], esto es,  $\mathbf{T}_i = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)c_i + D_i(\mathbf{r}, t)\nabla c_i$ , donde el campo de velocidades,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ , y el coeficiente de difusión para una especie determinada,  $D_i(\mathbf{r}, t)$ , dependen de la posición y del tiempo, entonces la versión diferencial del teorema de Reynolds resulta:

$$\partial_t c_i(\mathbf{r}, t) = f_i(\mathbf{c}) + c_i \nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) c_i + (\nabla D_i \cdot \nabla) c_i + D_i \nabla^2 c_i \quad (1.2)$$

La generalidad de la anterior ecuación, permite la descripción de una gran variedad de fenómenos en los que la geometría del campo de velocidades juega un papel fundamental, como por ejemplo, en las ondas de Faraday [Fernández-García *et al.*, 2008; Kameke *et al.*, 2011], en las celdas de Rayleigh-Bénard [Moore & Weiss, 1973] o en la digitación viscosa [Wit & Homsy, 1999; Guiu-Souto *et al.*, 2013a; Escala *et al.*, 2013]. Sin embargo, en muchos procesos, como los que son objeto de estudio de esta memoria (ver capítulo 4), los fenómenos convectivos no contribuyen significativamente a la dinámica del sistema [Gill, 1966; Schlichting & Gersten, 2000; White, 2006], por lo tanto, los términos  $c_i \nabla \cdot \mathbf{v}$  y  $(\mathbf{v} \cdot \nabla) c_i$  puede ser ignorados, en cuyo caso se dice que el sistema es de reacción-difusión:

$$\partial_t c_i(\mathbf{r}, t) = f_i(\mathbf{c}) + (\nabla D_i \cdot \nabla) c_i + D_i \nabla^2 c_i \quad (1.3)$$

Para el caso concreto en que tenemos únicamente dos especies químicas y además los coeficientes de difusión no dependen de la posición ni

del tiempo, la Ec. (1.2) se reduce a:

$$\begin{aligned}\partial_t c_1 &= f_1(c_1, c_2) + D_1 \nabla^2 c_1 \\ \partial_t c_2 &= f_2(c_1, c_2) + D_2 \nabla^2 c_2\end{aligned}\tag{1.4}$$

Este tipo de sistemas de reacción-difusión de dos variables [Gray & Buchanan-Morley, 1985; Winfree & Wolfgang, 1989; Shao *et al.*, 2008], pese a su aparente simplicidad, permiten explicar muchos de los ejemplos de autoorganización comentados en la sección anterior. Ello es debido fundamentalmente al carácter no lineal de los términos fuente, que refleja el mecanismo antagónico existente entre las principales especies del sistema, esto es, el activador ( $c_1$ ) y el inhibidor ( $c_2$ ). Estas funciones  $f_1$  y  $f_2$ , son el “ADN” del tipo de estructuras espacio-temporales que se van a formar. Así pues, dependiendo de las diferentes configuraciones que presenten dichas funciones, llamadas *nullclines*, en un espacio de fases definido por  $(c_1, c_2) \in \mathbb{R}^2$ , se pueden distinguir tres tipos de regímenes [Hagberg & Meron, 1994; Szalai & Kepper, 2005; Ghergu & Radulescu, 2012]: oscilante, excitable y biestable.

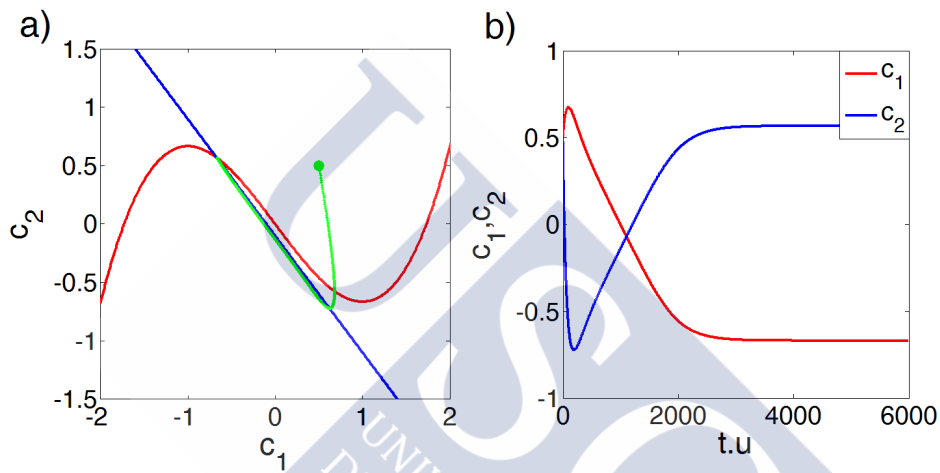
Para el estudio de las características de cada uno de estos estados hemos utilizado los términos fuentes del modelo de Fitzhugh-Nagumo [Fitzhugh, 1961; Courtemanche *et al.*, 1990]:

$$\begin{aligned}f_1 &= \gamma(c_1 - c_1^3 / 3 + c_2) \\ f_2 &= -\gamma^{-1}(c_1 + \nu + \beta c_2)\end{aligned}\tag{1.5}$$

donde los coeficientes  $\gamma$ ,  $\nu$ , y  $\beta$ , toman diferentes valores en función del régimen en que se encuentre el sistema. Cabe decir, que éste es un modelo estándar adoptado para estudiar, entre otros, la formación de impulsos eléctricos en forma de espiral durante una arritmia cardíaca [Gómez-Cesteira *et al.*, 1994; Aliev & Panfilov, 1996], o de patrones laberínticos en el córtex cerebral [Carlwright, 2002].

**Régimen excitable:** Un sistema presenta la propiedad de ser excitable [Showalter *et al.*, 1979; Sendiña-Nadal *et al.*, 2001] cuando al someterlo a una perturbación, que lo aleje de su estado de equilibrio, emplea un cierto tiempo en decaer de nuevo sobre di-

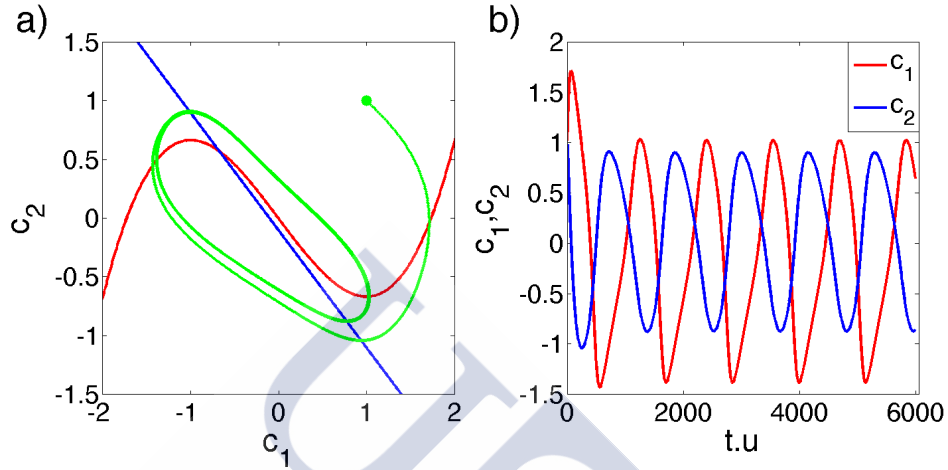
cho estado. La representación de esta dinámica temporal puede verse en la Figura 1.2. La configuración de las *nullclines* conduce a un estado de equilibrio estable,  $c_{0,1} = -0.6$   $c_{0,2} = 0.5$ , de manera que cuando se perturba el sistema suficientemente, éste no recupera su estado original hasta transcurrido un cierto tiempo en el cual el sistema realiza una trayectoria no trivial en espacio de fases, tal ciclo se conoce con el nombre de ciclo de excitación.



**Figura 1.2:** Representación esquemática de la dinámica temporal excitable en el modelo de Fitzhugh-Nagumo (Ec. (1.5)) con  $\gamma = 0.5$ ,  $\nu = 0.1$ , y  $\beta = 1$ . (a) Representación de las *nullclines*,  $f_1(c_1, c_2) = 0$  (rojo) y  $f_2(c_1, c_2) = 0$  (azul) en el espacio de fase  $(c_1, c_2)$ . El corte entre ambas curvas representa el estado de equilibrio estable  $(-0.6, 0.5)$ , y el punto verde  $(1, 1)$  la perturbación. (b) Evolución temporal de las concentraciones de cada especie hacia el estado estacionario de equilibrio.

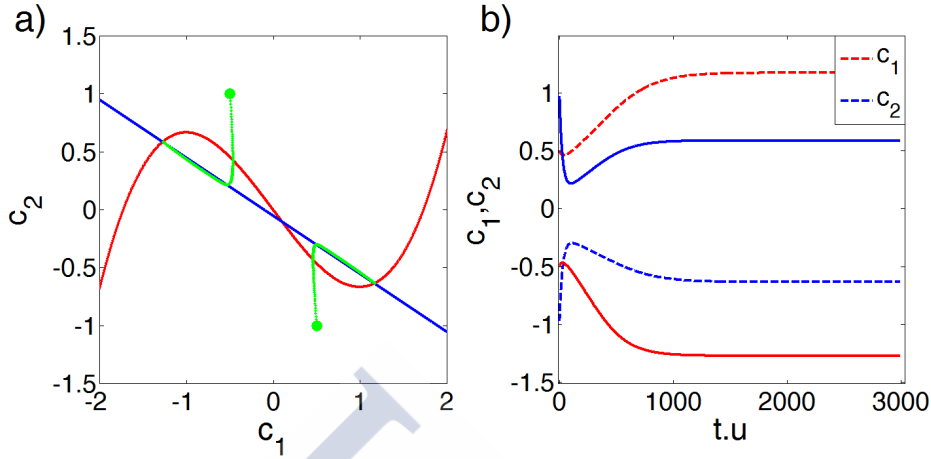
**Régimen oscilante:** simplemente con modificar ligeramente el parámetro  $\gamma$  del modelo, el cual retarda o acelera la cinética del activador frente al inhibidor, se pasa del régimen excitable al régimen oscilante. Un sistema oscilante presenta una dinámica temporal periódica entre sus especies [Field & Noyes, 1974; Field & Burger, 1985]. Como vemos en la Figura 1.3 ante una perturbación en el entorno del punto fijo (corte entre  $f_1$  y  $f_2$ ) el sistema realiza una excursión en el espacio de fases (Fig. 1.3(a)) hacia una configuración de ciclo límite. Si se observa la dinámica temporal de cada una de las especies por separado (Fig. 1.3(b)) se ve

el comportamiento oscilante así como el antagonismo o competición entre activador e inhibidor.



**Figura 1.3:** Representación esquemática de la dinámica temporal oscilante en el modelo de Fitzhugh-Nagumo (Ec. (1.5)) con  $\gamma = 1.3$ ,  $\nu = 0.1$ , y  $\beta = 1$ , (a) Representación de las *nullclines*,  $f_1(c_1, c_2) = 0$  (rojo) y  $f_2(c_1, c_2) = 0$  (azul) en el espacio de fase  $(c_1, c_2)$ . El corte entre ambas curvas determina el punto fijo  $(-0.6, 0.5)$ , que constituye un ciclo límite, y el punto verde  $(1, 1)$  la perturbación. (b) Evolución temporal antagónica periódica de cada especie.

**Régimen biestable:** los regímenes anteriores vinculaban su dinámica a solo un punto fijo del espacio de fases, sin embargo, existen sistemas que pueden acceder a más de un estado estacionario, concretamente a dos estados estables y uno inestable, en tal caso se dice que el sistema es biestable [Kepper & Boissonade, 1985; Careta & Sagués, 1991]. En la Figura 1.4(a) se observa como dependiendo de la perturbación aplicada el sistema puede decaer en uno u otro estado de equilibrio estable ( $P_1$  y  $P_2$ ), definidos por el corte entre las *nullclines*, en este sentido se puede decir que estos sistemas tienen memoria intrínseca [Sagués & Epstein, 2003]. La evolución temporal de sendas especies hacia los diferentes puntos fijos (ver Fig. 1.4(b)) presenta también un comportamiento antagónico.



**Figura 1.4:** Representación esquemática del régimen biestable en el modelo de Fitzhugh-Nagumo (Ec. (1.5)) con  $\gamma = 0.5$ ,  $\nu = 0.1$ , y  $\beta = 2$ , (a) Representación de las nullclines,  $f_1(c_1, c_2) = 0$  (rojo) y  $f_2(c_1, c_2) = 0$  (azul) en el espacio de fase  $(c_1, c_2)$ . Los cortes entre ambas curvas determinan los siguientes puntos fijos:  $P_1(-1.28, 0.55)$  (estable),  $P_2(0, 0)$  (inestable) y  $P_3(1.19, -0.60)$  (estable). Aparecen diferentes trayectorias (líneas verdes) dependiendo de la perturbación. (b) Evolución temporal de las especies  $c_1$  (rojo) y  $c_2$  (azul) hacia los puntos fijos  $P_1$  (líneas continuas) y  $P_2$  (líneas discontinuas).

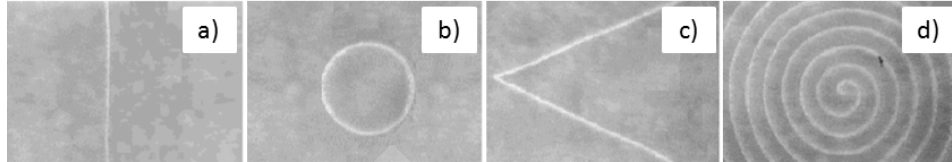
### 1.2.1 Carácter Espacial de los Sistemas de Reacción-Difusión.

Si bien, en el apartado anterior se definían los diferentes regímenes a partir de su dinámica temporal, en esta sección presentamos algunas de las posibles configuraciones que tienen lugar cuando se incorpora, además, una dependencia espacial a través del transporte difusivo.

**Régimen excitable y oscilante.** Fundamentalmente, la dinámica espacial de estos sistemas consiste en la propagación a través del medio de una onda de concentración solitaria, en el caso excitable, o bien un frente con cierta periodicidad.

Como se muestra en la Figura 1.5 la geometría de las ondas excitables puede variar dependiendo de las propiedades y condiciones del medio, así pues tenemos ondas circulares, espirales, etc. Las ondas de excitación se encuentran presentes en la propagación tridimensional de los impulsos eléctricos a través tejido cardíaco en episodios de *tachycardia* [Chay, 1995; Winfree, 1997], o también en los procesos de transmisión de los impulsos a través

del tejido nervioso, en cuyo caso el fenómeno de sincronización [Traub & Miles, 1991; Tass, 2001; Lindnera *et al.*, 2004] es un efecto no deseable presente en diversas patologías cerebrales como por ejemplo la Epilepsia o el Parkinson.

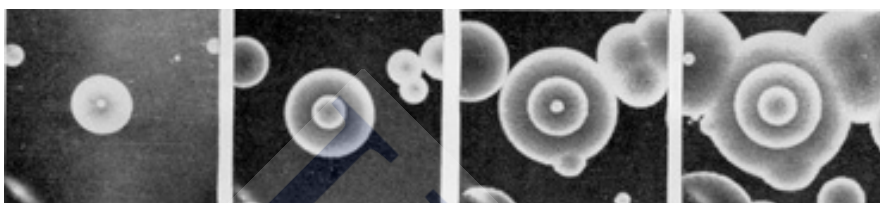


**Figura 1.5:** Diferentes formas geométricas para ondas excitables en la reacción de Belousov Zhabotinsky [Muñuzuri, 1996]. (a) Onda plana. (b) Onda circular. (c) Onda triangular. (d) Onda espiral.

A parte de estructuras con dinámica temporal tipo onda como las ya comentadas, cabe decir que los medios excitables también exhiben estructuras espacialmente estacionarias, tal es el caso de los patrones de Turing, que al constituir la base del objeto de estudio de esta memoria serán abordadas con mayor profundidad en una sección aparte (Sec. 1.3).

La dinámica espacial de los sistemas oscilantes queda reflejada en la Figura 1.6, donde se observa la propagación de una serie de frentes de ondas originados periódicamente en una o varias regiones del medio. Los sistemas oscilantes gobiernan muchos de los procesos que ocurren en la Naturaleza, como por ejemplo, el mecanismo de competición entre especies depredador-presa [Sabelis *et al.*, 1991, Provata *et al.*, 1999] o los ciclos de crecimientos celulares [Palmeirin *et al.*, 1997; Oates *et al.*, 2012]. Inclusive, algunos sistemas como el músculo cardíaco son capaces de combinar sendas dinámicas, así pues el nodo sinatrial presenta un comportamiento oscilante mientras que el resto del tejido se encuentra en estado excitable [Chay, 1995]. Esta dinámica está presente, también, en algunos sistemas químicos, como la conocida reacción de Belousov-Zhabotinsky [Zaikin & Zhabotinsky, 1970], la cual, en un primer momento, no estuvo exenta de controversia al sugerir, de manera poco afortunada, que violaban los principios de la Termodinámica (ver Sec. 2.1.1). Hoy en día, se conocen un gran

número de osciladores químicos que tienen una dinámica similar a la reacción de Belousov-Zhabotinsky, como por ejemplo, la reacción de Briggs-Rauscher [Briggs & Rauscher, 1973], los osciladores de pH [Rabai *et al.*, 1989], la reacción CDIMA [Lengyel *et al.*, 1990; Muñozuri *et al.*, 1999] o los osciladores de calcio intracelulares [Berridge & Galione, 1988].

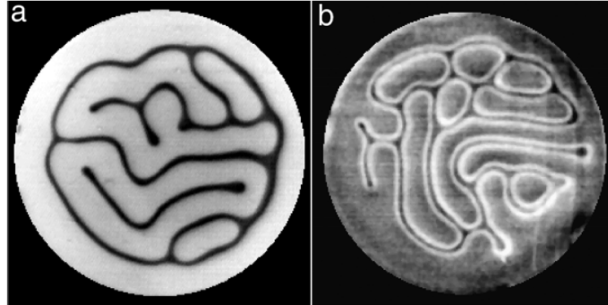


**Figura 1.6:** Propagación de ondas concéntricas en la reacción de Belousov-Zhabotinsky en régimen oscilante.<sup>3</sup>

**Régimen biestable.** Se define la biestabilidad espacial en sistemas de reacción-difusión como la coexistencia de dos estados distintos configurando una distribución espacial de concentración estable. La importancia de estos sistemas reside pues, al tener dos estados estables, en la capacidad de almacenar información. Recientemente, se ha visto que este es el mecanismo empleado por la neuronas a la hora de discriminar impulsos nerviosos [Roger *et al.*, 2000]; el fenómeno de biestabilidad está presente también en otras áreas como la Óptica [Bowden *et al.*, 1980], o la Electrónica [Chua, 1998; Karahaliloglu & Balkir, 2005], aunque no tanto como en el ámbito de los sistemas químicos. Desde su primera evidencia experimental en la reacción CDI [Blanchedeau *et al.*, 2000], se ha encontrado este comportamiento presente en muchos más sistemas, como por ejemplo en la reacción FIS [Horváth *et al.*, 2010], como se muestra en la Figura 1.7.

<sup>3</sup> ([http://www.scholarpedia.org/article/Belousov-Zhabotinsky\\_reaction](http://www.scholarpedia.org/article/Belousov-Zhabotinsky_reaction)).





**Figura 1.7:** Patrones de Turing laberínticos originados en el sistema FIS [Horváth *et al.*, 2010], (a) y (b) son los dos estados estables del sistema químico biestable.

### 1.3 Estructuras de Turing

Alan M. Turing, filósofo, matemático y criptógrafo británico, cuyas aportaciones a la ciencia de la computación (máquina de Turing, Tesis de Church-Turing,...) lo sitúan como el precursor de la informática moderna, dedicó los últimos años de su vida, en la década de los 50's, al estudio de la morfogénesis de estructuras en la Naturaleza. Así pues, en sus trabajos teóricos postula la existencia de unas “exóticas” estructuras, que más adelante llevarán su nombre [Turing, 1952]. Turing demostró que las especies químicas involucradas en un mecanismo de reacción-difusión pueden organizarse en una estructura macroscópica estacionaria (patrón de Turing) mediante un proceso de ruptura de simetría, si y solo si, existe una diferencia sustancial entre las difusividades de dichas especies.

Con todo, este hecho pasará inadvertido hasta llegados los años noventa, en parte debido a que muchos de los trabajos de Turing no fueron publicados hasta entonces. Si bien, el creciente interés en la formación de patrones en no equilibrio [Ben-Jacob & Garik, 1990; Cross & Greenside, 2009], como explicación a muchos tipos de estructuras presentes en los organismos vivos (ver Fig. 1.1), tomó un giro inesperado con el descubrimiento experimental de las estructuras de Turing [Castets *et al.*, 1990].

En la actualidad, el mecanismo de Turing [Lengyel & Epstein, 1991; Maini *et al.* 2012] está presente, por ejemplo, en redes neuronales de autómatas celulares (autómata CNNs) [Liviu & Chua, 1995], en sistemas predador-presa en Ecología [Baurmann *et al.*, 2007] o en la geometría

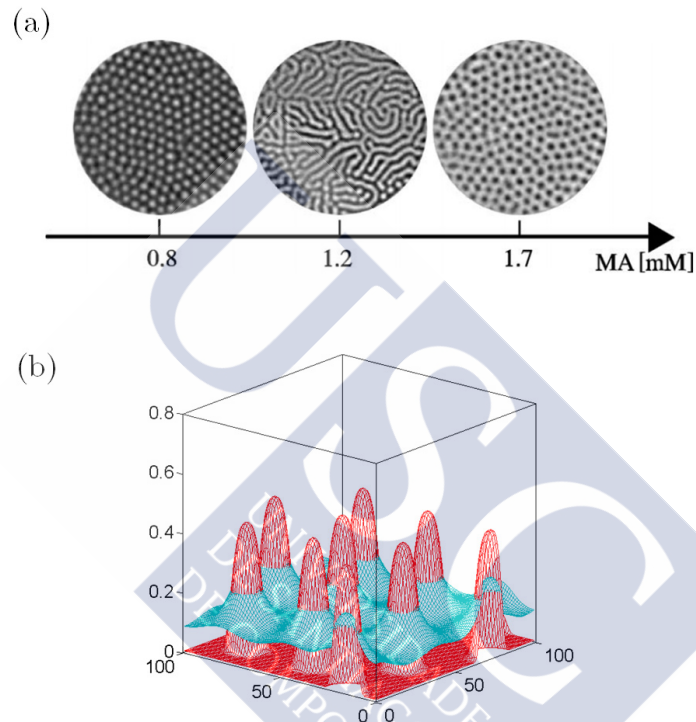
global del universo [Nozakura & Ikeuchi, 1984, Levin *et al.*, 1998]; pero sobre todo constituye una base para el estudio de la morfogénesis en procesos tales como la diferenciación celular [Koch & Meinhardt, 1994], o la pigmentación en la piel de animales y peces [Painter, 2000; Kondo, 2002].

Siguiendo el trabajo de Castets *et al.* las principales características que definen a los patrones de Turing, y que a su vez nos permiten distinguirlos de otros procesos de ruptura de simetría en sistemas en no equilibrio, son:

- I. Originan patrones de concentración estacionarios en el tiempo pero inhomogéneos en el espacio.
- II. Se inducen únicamente por el acoplamiento de los procesos de reacción-difusión. Por lo tanto, patrones que involucren cualquier tipo de hidrodinámica quedan excluidos.
- III. Resultan de un proceso espontáneo de ruptura de la simetría asociado con la bifurcación de un estado de equilibrio estable, es decir, una transición de fase al no equilibrio o autoorganización.
- IV. Poseen una longitud de onda intrínseca que no depende de la geometría del sistema, a diferencia de otras estructuras como las celdas de Bénard o los vórtices de Taylor.
- V. Su cinética incluye un *feedback* positivo o autocatálisis, entre dos especies denominadas activador e inhibidor.
- VI. La especie inhibidora debe difundir un par de órdenes más rápido que la especie activadora.
- VII. Surgen a partir de un estado de equilibrio homogéneo que es estable ante perturbaciones globales o uniformes, pero inestable ante inhomogeneidades espaciales.

En la Figura 1.8(a) se muestra una imagen experimental de las tres configuraciones más representativas que presentan los patrones Turing: hexágonos blancos, laberintos y hexágonos negros. En ausencia de cam-

pos externos, la morfología de los patrones depende únicamente de los parámetros de la reacción, de tal manera que para un valor dado, tanto la forma del patrón como su longitud de onda, permanecen inalterables, debido en parte a la robustez que ofrece la superposición espacial entre activador e inhibidor (ver fig. 1.8(b)).



**Figura 1.8:** (a) Imágenes experimentales de la tipología de patrones de Turing, para diferentes concentraciones de ácido malónico (MA) en el sistema químico CDIMA [Míguez *et al.*, 2005]. Patrones hexagonales de puntos blancos (izq.):  $H_0$ , de puntos negros (dcha.):  $H_\pi$  y laberínticos (centro). El fondo blanco (negro) se corresponde con la el estado oxidado (reducido) del catalizador. (b) Ilustración mediante simulación numérica (Ecs. (2.19)-(2.21)) de la superposición entre activador (rojo) e inhibidor (azul).

### 1.3.1 Análisis de Estabilidad Lineal: Condiciones de Turing

Con el fin de entender el mecanismo de ruptura de simetría presente en la inestabilidad de Turing, y así mismo, determinar bajo qué condiciones aparecen este tipo patrones, se realiza un análisis de estabilidad [Strogatz, 1994] del sistema de reacción-difusión. Para ello se lineariza el sis-

tema de ecuaciones (1.4) en el entorno del punto fijo,  $\mathbf{c}_0 = (c_{1,0}, c_{2,0})$ :<sup>4</sup>

$$\partial_t c_i \approx f_i(\mathbf{c}_0) + J_{ik}^0 c^k + D_i \nabla^2 c_i \quad (1.6)$$

donde  $J_{ik}^0$  denota los elementos de la matriz jacobiana ( $J$ ) evaluada en el punto fijo  $\mathbf{c}_0$ .

El estudio de los autovalores de la Ecuación (1.6) permite la caracterización del punto fijo, lo que a su vez elucidada el régimen de la inestabilidad de Turing. Como solución particular del problema de autovalores se propone:

$$c_i = A_i \exp\left(\Lambda t + j \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{\sqrt{N}}\right) \quad (1.7)$$

donde  $A_i$  es una constante arbitraria,  $\Lambda$  es el autovalor,  $j$  representa la unidad imaginaria,  $\mathbf{k}$  es el vector del número de onda,  $\mathbf{r}$  es el vector posición y  $N$  el número de dimensiones espaciales en el problema. Resolviendo la ecuación matricial del sistema, con  $\mathbf{c} = (c_1, c_2)$ , esto es:

$$\Lambda \mathbf{c} = (\mathbf{J} - k^2 \mathbf{D}) \mathbf{c} \quad (1.8)$$

donde  $k$  es el módulo del número de onda y  $\mathbf{D}$  la matriz de difusión (con elementos  $d_{ik} = \delta_{ik} D_k$ ), se ve que los autovalores que modulan únicamente la dinámica temporal, es decir, en ausencia de difusión espacial ( $D_k = 0 \forall k$ ), denotados por  $\Lambda_{\pm}^0$ , responden a la siguiente expresión:

$$\Lambda_{\pm}^0 = \frac{1}{2} \left[ \text{tr}(\mathbf{J}) \pm \sqrt{\text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J})} \right] \quad (1.9)$$

Así mismo, los autovalores que gobiernan el proceso global ( $\Lambda_{\pm}^{ND}$ ), esto es, dinámica temporal más transporte difusivo, toman la forma:

<sup>4</sup> Se definen los puntos fijos del sistema de ecuaciones (1.4) como aquellos puntos del espacio de fases  $\mathbf{c}_0 = (c_{1,0}, c_{2,0})/ f_i(\mathbf{c}_0) = 0$  para toda especie  $i$ .

$$\Lambda_{\pm}^{ND} = \frac{1}{2} [tr(\mathbf{J}) - k^2 tr(\mathbf{D}) \pm \sqrt{(k^2 tr(\mathbf{D}) - tr(\mathbf{J}))^2 - 4P(k^2)}] \quad (1.10)$$

donde  $P(k^2)$  es una función polinómica conocida en la bibliografía como el polinomio de Turing [Murray, 2003b]:

$$P(k^2) = k^4 \det(\mathbf{D}) - k^2 tr(\mathbf{D}^t \mathbf{J}) + \det(\mathbf{J}) \quad (1.11)$$

y  $\mathbf{D}^t$  es una matriz auxiliar definida como  $\mathbf{D}^t = \mathbf{D}^{-1} \det(\mathbf{D})$ .

En este punto enunciaremos las condiciones postuladas por Turing en [Turing, 1952]. La primera dice que en ausencia de fenómenos difusivos los autovalores del sistema ( $\Lambda_{\pm}^0$ ) deben ser reales y negativos, con el fin de que la dinámica temporal esté gobernada por un punto fijo estable, lo cual implica que:

$$\det(\mathbf{J}) > 0 \quad (1.12)$$

$$tr(\mathbf{J}) < 0 \quad (1.13)$$

Sin embargo, en una segunda condición se indica que al incorporar los fenómenos difusivos la estabilidad del sistema ha de ser modificada y derivar en un estado de equilibrio inestable. Lo cual se traduce en que los autovalores para el problema global ( $\Lambda_{\pm}^{ND}$ ) han de ser también reales pero positivos. Por lo tanto, dado que  $tr(\mathbf{D})$  es mayor o igual que cero por definición de transporte difusivo, se tiene que:

$$P(k^2) < 0 \quad (1.14)$$

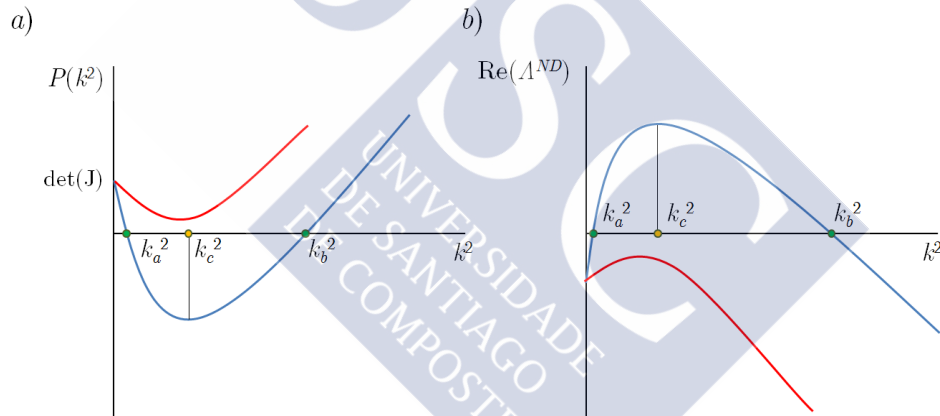
En esta situación, y al ser el polinomio de Turing una función cuadrática en  $k^2$ , se verifica que existe un número de onda cuadrático,  $k_c^2$ , semi-definido positivo que minimiza dicho polinomio:

$$k_c^2 = \frac{tr(\mathbf{D}^t \mathbf{J})}{2 \det(\mathbf{D})} \geq 0 \quad (1.15)$$

De este análisis concluimos, de un lado, que el polinomio de Turing ha de ser una función cóncava, con dominio positivo y recorrido negativo

acotado (ver Fig. 1.9(a)). Por otra parte, cabe decir que el número de onda crítico,  $k_c^2$ , maximiza el autovalor del problema global,  $\Lambda_{\pm}^{ND}$ , esto es introduce la mayor perturbación en el sistema, y por lo tanto de entre todos los números de onda posibles que verifican la Ecuación (1.4) este es el dominante (ver Fig. 1.9(b)) y será el que determine la longitud de onda macroscópica del patrón.

El conjunto de ecuaciones (1.12)-(1.15), se conocen en la bibliografía bajo el nombre de condiciones de Turing [Yang & Epstein, 2000; Neubert *et al.*, 2002], y garantizan que el sistema evolucione a través una bifurcación de Turing. Físicamente, estas condiciones se traducen en una relación de autocatálisis entre las especies de activador e inhibidor, así como una diferencia sustancial entre sus coeficientes de difusión, concretamente el inhibidor debe difundir entorno a un orden de magnitud más rápido que el activador.



**Figura 1.9:** (a) Polinomio de Turing,  $P(k^2)$ , y (b) parte real del autovalor,  $\Lambda_{ND}$ , frente al número de onda al cuadrado  $k^2$ .  $[k_a^2, k_b^2]$  intervalo de números de onda que satisfacen las condiciones de Turing.  $k_c^2$  número de onda más probable.

## Capítulo 2

# Métodos Experimentales y Modelización Numérica

**Resumen.** *En este capítulo describiremos los protocolos, técnicas experimentales y modelos numéricos que se han utilizado a lo largo de esta Tesis. La primera sección se centra en la descripción del sistema químico empleado en nuestros experimentos, esto es el sistema BZ-AOT, así como también en el montaje experimental requerido por las perturbaciones mecánicas que sobre él se efectúan. Dichas perturbaciones, adelantamos, consisten, de un lado, en una modulación periódica del campo gravitatorio, y de otro, en la introducción de una asimetría inducida por el efecto de un campo de fuerzas centrífugas. Ya en la segunda parte, nos centramos en la modelización numérica del sistema BZ-AOT y en los métodos numéricos empleados en su simulación.*

### 2.1 Introducción

Los sistemas químicos de reacción-difusión constituyen el caldo de cultivo para el estudio de la formación de estructuras espacio-temporales complejas fuera del equilibrio [Kapral & Showalter, 1995]. Desde el descubrimiento de los primeros patrones, en la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ), compuestos por trenes de ondas químicas circulares y espirales [Zhabotinsky, 1964a; Winfree, 1972], han pasado ya varias décadas; y sin embargo el interés que despiertan tales fenómenos no ha parado de crecer desde entonces. Con el paso de los años, nuevos tipos de estructuras “exóticas” han sido descubiertas, tal es el caso, de la reacción BZ en geles de rutenio, la cual presenta sensibilidad a la luz visible [Yoshida *et al.*, 1999], o de la reacción clorito-yoduro-ácido malónico (CIMA), donde fueron observados por primera vez los patrones de Turing [Casets *et al.* 1990].

Sin embargo, ninguno de estos sistemas ha logrado presentar una diversidad de estructuras tan rica (ver Fig. 2.6) como la observada cuando la reacción BZ es integrada en un solvente no polar mediante el surfactante aerosol-OT (BZ-AOT) [Esptein & Vanag, 2005]. Este sistema está compuesto por una microemulsión de micelas nanométricas, en cuyo interior transcurre la reacción BZ. Las micelas difunden y se mezclan a través de la fase oleica. La principal característica de este sistema consiste en la posibilidad de controlar la difusividad de las micelas, y con ello el tipo de estructura que se vaya a formar, sin más que modificando la cantidad de surfactante en la mezcla [Vanag, 2004]. Además, debido a su relativa complejidad experimental, al ser éste un sistema cerrado, es posible modificar el transporte difusivo también mediante perturbaciones externas, como por ejemplo, en los estudios de Carballido-Landeira *et al.* mediante gradientes de temperatura y campos eléctricos, introduciendo una direccionalidad dentro del sistema químico.

Así pues, en la sección siguiente se procederá a describir las características del sistema BZ-AOT. En primer lugar, a lo largo de la Sección 2.2.1, se describirá el mecanismo de activación e inhibición que gobierna la reacción de Belousov-Zhabotinsky; y posteriormente, en las Secciones 2.2.2 y 2.2.3 se entrará en el detalle de las propiedades de las microemulsiones de aerosol-OT y del sistema compartimentado completo (BZ-AOT). Más adelante en la Sección 2.3, se presenta el modelo de reacción-difusión adecuado para la descripción de la inestabilidad de Turing en sistemas BZ-AOT, así como los métodos numéricos necesarios para su resolución. Y finalmente, en la Sección 2.4, se describe el reactor químico en donde tendrá lugar la reacción BZ-AOT, y el tipo de campos externos a los que ha sido sometido, los cuales consisten en: por un lado, una modulación armónica de la intensidad del campo gravitatorio, y por otro, un campo de fuerzas centrífugas axial al reactor.

## **2.2 La Reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) en Microemulsión**

### **2.2.1 Introducción a la Reacción de Belousov-Zhabotinsky**

Si bien hoy en día la reacción de Belousov-Zhabotinsky constituye un re-



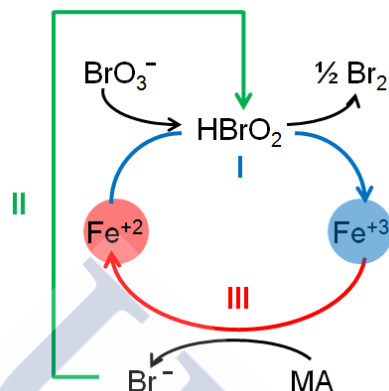
ferente dentro del campo de los sistemas químicos oscilantes, su aceptación, hace ya un par de décadas, suscitó cierta controversia entre la comunidad científica del momento. Tal fue así que las observaciones relacionadas a principios de los años 50 por un biofísico de la U.R.S.S, Boris P. Belousov, en relación a cierto comportamiento oscilante entre dos estados  $\text{Ce}^{4+}$  (amarillo) y  $\text{Ce}^{3+}$  (incolore) presentes en una solución constituida por bromato, cerio, ácido sulfúrico y cítrico principalmente, no acabaron sino formando parte de una colección de artículos menores recogidos en una conferencia de medicina [Belousov, 1959]. Este primer descrédito en los trabajos de Belousov fue debido, principalmente, al poco conocimiento que se tenía sobre los procesos químicos que estaban teniendo lugar; ya que *a priori* parecían incompatibles con la Segunda Ley de la Termodinámica [Winfree, 1984].

Diez años más tarde, un estudiante de doctorado, Anatol M. Zhabotinsky, siguiendo las observaciones de Belousov, da un paso más, modificando algunos de los reactivos que aparecían en la receta original para mejorar los cambios de color y presenta un estudio para la cinética de la reacción oscilante. Las aportaciones de Zhabotinsky tuvieron una gran aceptación [Zhabotinsky, 1964], sentando las bases de lo que hoy se conoce como reacción de Belousov-Zhabotinsky (o reacción BZ).

En 1972 tres investigadores de la Universidad de Oregon (USA), Field, Körös y Noyes, ofrecen la primera descripción detallada de las relaciones entre el total de especies involucradas en la reacción BZ, esto es el modelo FKN [Field *et al.*, 1972]. La complejidad de esta reacción involucra a más de treinta especies químicas diferentes que surgen en varios procesos intermedios. Con todo, el mecanismo fundamental de este modelo consiste en la bromación y oxidación de una sustancia orgánica (ácido malónico, generalmente) mediante iones bromato, catalizada a través de la oxidación-reducción de una pareja de iones metálicos, entre los más comunes figuran:  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ . Este mecanismo puede dividirse a su vez en tres subprocesos elementales que aparecen representados esquemáticamente en la Figura 2.1:

- Oxidación autocatalítica del ion metálico mediante el ácido bromoso ( $\text{HBrO}_2$ ).
- La reacción ácido bromoso ( $\text{HBrO}_2$ ) a partir de ion bromo ( $\text{Br}^-$ ).

- Reducción catalítica del ion metálico mediante ácido malónico (MA) con la consecuente producción de ión bromo ( $\text{Br}^-$ ).



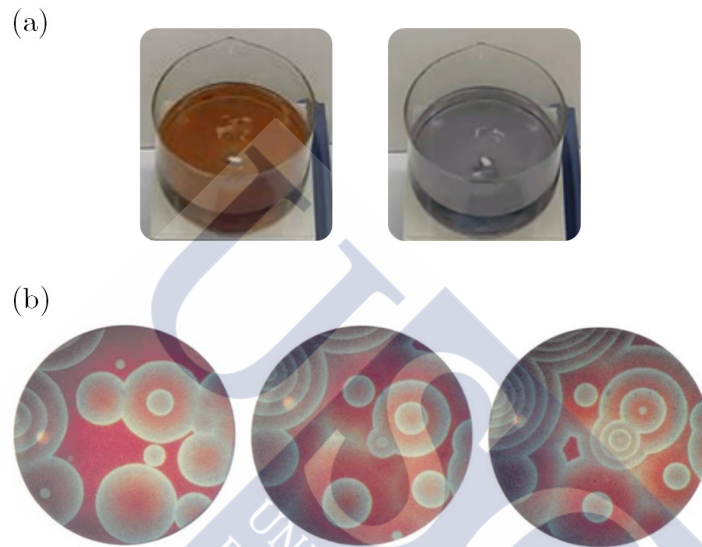
**Figura 2.1:** Esquema del mecanismo de la reacción BZ. (I) La producción autocatalítica del ácido bromoso ( $\text{HBrO}_2$ ) activa el proceso de oxidación del ión metálico desde el estado  $\text{Fe}^{2+}$  (color rojo) a  $\text{Fe}^{3+}$  (color azul tenue). (II) La reacción entre  $\text{Br}^-$  y  $\text{HBrO}_2$  inhibe la oxidación del ión metálico. (III) La presencia del ácido malónico reduce el ión metálico volviendo al estado original y produce más  $\text{Br}^-$  para que tenga lugar el proceso de inhibición.

Los procesos I y III actúan de manera cíclica generando oscilaciones en el color de la reacción, de tal forma que si el estado del ion metálico es reducido u oxidado la coloración será roja o azul tenue, respectivamente. El  $\text{Br}^-$  generado en el curso del proceso III actúa como un fuerte inhibidor del proceso I ya que reacciona con  $\text{HBrO}_2$  mediante II.

Con el fin de elucidar este mecanismo supongamos que la reacción se encuentra con todo el ion metálico en el estado  $\text{Fe}^{2+}$ . En este caso, la reacción con el  $\text{HBrO}_2$  activa el proceso de oxidación del metal que pasa al estado  $\text{Fe}^{3+}$ . Una vez que la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  tiene un valor alto la reacción con el MA libera suficiente  $\text{Br}^-$  como para frenar la oxidación, a la vez que devuelve el ion metálico a su estado original completando el ciclo de oscilación.

En la Figura 2.2 se muestran las oscilaciones de la reacción BZ en dos sistemas diferentes: en un tanque de reacción sometido a una agitación continua y en un plato Petri en reposo. Para el primero, vemos como la reacción BZ modifica homogéneamente y en fase el estado de oxidación del catalizador debido a la agitación inducida (ver Fig. 2.2(a)). Sin em-

bargo, en el plato Petri en reposo los fenómenos de difusión combinados con inhomogeneidades espaciales provocan que el sistema presente ciertos dominios que oscilan desfasados, lo que se traduce en las ondas químicas e color [Zhabotinsky & Zaikin, 1973; Zhabotinsky, 1991] que se propagan a lo largo del reactor (ver Fig. 2.2(b)).



**Figura 2.2:** Imágenes del comportamiento oscilante de la reacción de Belousov-Zhabotinsky. (a) Oscilaciones en fase en un tanque agitado. (b) Autoondas en un disco reactor delgado en reposo [Sagués & Epstein, 2003].

Propiedad	Ondas	Autoondas
Conservación de la Energía	+	-
Conservación de la Amplitud	-	+
Aniquilación	-	+
Interferencia	+	-
Reflexión	+	-

**Tabla 2.1.** Propiedades de las ondas y las autoondas [Krinsky, 1984b].

Estas ondas son denominadas autoondas por presentar propiedades no comunes con las ondas mecánicas convencionales (ver Tabla 2.1), tales como la no atenuación o la aniquilación. Estas y otras propiedades pue-

den verse en detalle en [Kapral & Showalter, 1995]. Por otro lado, la reacción de Belousov-Zhabotinsky en tanques agitados, a parte de su ya comentada periodicidad temporal [Sagués & Epstein, 2003], ha sido estudiada también por presentar un comportamiento caótico [Petrov *et al.*].

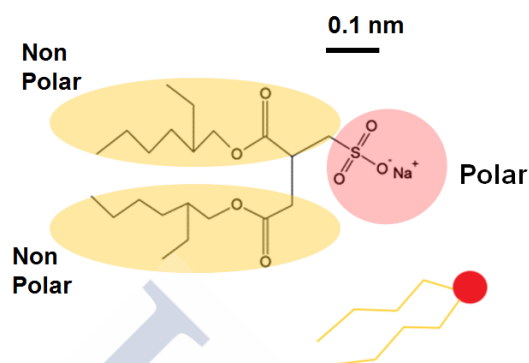
### 2.2.2 Microemulsiones de Aerosol-OT

Las microemulsiones son mezclas homogéneas, isotrópicas, transparentes y termodinámicamente estables, que están compuestas por dos fases líquidas inmiscibles (una acuosa y otra oleica) estabilizadas mediante una monocapa de tensioactivo o surfactante anfifílico [Hoar & Shulman, 1943; Danielsson & Lindman, 1981]. Las moléculas anfifílicas, también llamadas anfipáticas, son aquellas moléculas que poseen un extremo hidrofílico que es soluble en sustancias polares y otro hidrófobo que lo es en apolares.

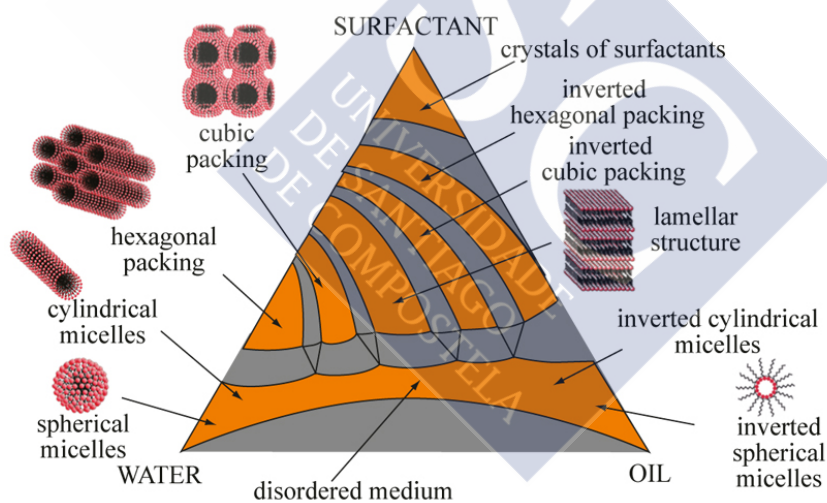
En el presente trabajo, se utiliza a modo de surfactante la molécula de aerosol-OT (AOT) [Nave *et al.*, 2000], esto es, el anión sodio bis(2-etilhexil) sulfosuccinato. Como se ve en la Figura 2.3 dicha molécula consta de una cabeza polar formada por el anión  $\text{SO}_3^{-2}$  y dos ramas apolares compuestas de cadenas carbonadas. Este surfactante, además, tiene la característica de estabilizar la interfase agua-aceite a temperatura ambiente lo cual simplifica notablemente los procedimientos experimentales.

Debido a la polaridad del surfactante, en una microemulsión pueden formarse diferentes estructuras según cuál sea la proporción en que se encuentren sus componentes [Chevalier & Zemb, 1990]. En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de fases cualitativo de las posibles configuraciones morfológicas que se pueden dar en una microemulsión; cabe decir que para un sistema particular no todas las configuraciones aquí mostradas son plausibles. Con todo y a pesar de la gran diversidad de estructuras, estas se pueden clasificar en tres grandes grupos: estructuras directas, si la cantidad de agua es mayor que la de aceite, estructuras inversas si ocurre lo contrario y estructuras bicontinuas cuando sendas cantidades de agua y aceite son comparables. El hecho de que la concentración de surfactante sea baja favorece la formación de agrupaciones esféricas aisladas, llamadas micelas, que pueden ser directas o inversas; por el contrario si ésta es alta se forman estructuras altamente conexas (canales de cilindros, láminas, etc.), se dice entonces que el sistema se encuentra en

el régimen de percolación [Paschalis *et al.*, 1995].



**Figura 2.3:** Estructura de la molécula de aerosol-OT. La parte polar está compuesta por el anión  $\text{SO}_3^{-2}$  y la parte apolar por cadenas carbonadas.



**Figure 2.4:** Diagrama de fases de las estructuras que aparecen en los sistemas agua-surfactante-aceite [Larson, 1989]. Cada vértice representa el 100% de un componente particular y los lados las mezclas binarias de ambos.

Anticipamos ya que la configuración de trabajo elegida en los estudios que integran esta memoria es la de micelas inversas constituidas mediante un sistema tricomponente formado por: una solución acuosa (reacción

BZ), aerosol-OT a modo de surfactante y octano como solvente no polar. Si bien las razones de elegir dicho sistema se verán en la siguiente sección, procedemos aquí a la descripción de alguna de sus principales características<sup>5</sup>. Las moléculas de AOT que conforman la micela orientan su parte polar hacia el interior de la micela donde se halla la solución acuosa, mientras que la parte apolar señala a la fase oleica, tal y como se indica en el esquema de la Figura 2.5.

El radio del núcleo acuoso de la micela puede estimarse a partir de la siguiente relación empírica [Struis & Eicke, 1991]:

$$R_w = \frac{3\omega_0}{0.596 - 0.468 \exp(-0.401\sqrt{\omega_0})} V_0 \quad (2.1)$$

donde  $\omega_0$  es la relación entre los moles de  $\text{H}_2\text{O}$  y de AOT y  $V_0$  es el volumen de la molécula de agua. El término del denominador representa el área por molécula de surfactante, que según Struis & Eicke depende a su vez de  $\omega_0$ . Nótese como el tamaño de las micelas no depende de la fracción volúmica de octano. Una estimación más grosera del radio acuoso, sugerida por Vladimir. K. Vanag en [Vanag, 2004], es  $R_w = 0.17\omega_0$  (nm), esta es una buena aproximación para el estudio de las estructuras espacio-temporales comentadas en la sección siguiente. Así pues, el radio total de la micela (ver Fig. 2.5) o radio hidrodinámico ( $R_h$ ), está formado por el radio del núcleo acuoso más la longitud de la molécula de AOT (1.1 nm), esto se conoce con el nombre de fase dispersa.

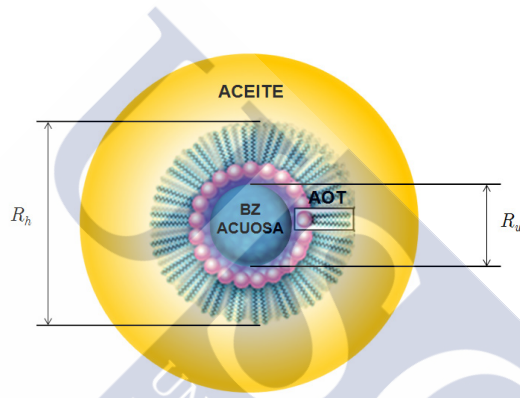
Por lo tanto, la cantidad de moléculas de agua frente a las de AOT determina el tamaño de las micelas; incluso si la proporción de surfactante es suficientemente elevada las micelas se unirán entre sí para formar agrupaciones conexas. Para caracterizar tal fenómeno se utiliza la fracción volúmica de la fase dispersa [Villar-Álvarez *et al.*, 2011],  $\phi_D$ , que puede obtenerse a partir de la fracción volúmica de agua,  $\phi_W = V_{water}/V_{Total}$ , según la expresión [Vanag, 2004]:

---

<sup>5</sup> Un estudio detallado de las propiedades físico-químicas del aerosol-OT en solventes no polares puede verse en [Tapas & Maitra, 1995].

$$\phi_D \approx \phi_W \left( 1 + \frac{21.6}{\omega_0} \right) \quad (2.2)$$

De este modo, por encima de un cierto valor umbral de la fracción volumétrica de la fase dispersa,  $\phi_p$ , el sistema entra en el régimen de percolación [Bhattacharya *et al.*, 1985], es decir, la topología de las micelas se deforma hasta constituir canales que aumentan el grado de conectividad de la microemulsión como ya ha sido comentado anteriormente.



**Figura 2.5:** Esquema de una micela esférica inversa en la interfase agua-aceite. La zona polar de la molécula de AOT se orienta hacia la fase acuosa (BZ) mientras que la zona apolar apunta a la fase oleica (octano).

Si el valor de la fase dispersa es menor que dicho valor umbral ( $\phi_D \ll \phi_p$ ) la microemulsión estará compuesta por micelas esféricas de tipo inverso que se mueven e interaccionan entre sí en el seno de la fase oleica. El coeficiente de difusión de estas micelas puede estimarse a partir de la relación de Stokes-Einstein [Einstein, 1905]:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (2.3)$$

donde  $k_B$  representa la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $\eta$  la viscosidad del solvente y  $R_h$  el radio hidrodinámico. La difusividad de las micelas sólo dependerá de la temperatura de la muestra y de su radio.

Por el contrario, cuando la fracción volúmica de la fase dispersa alcanza el umbral de percolación ( $\phi_D \approx \phi_P$ ) las micelas se transforman en estructuras bicontinuas (ver Fig. 2.4). En este régimen las propiedades de la microemulsión difieren notablemente con respecto al sistema de micelas aisladas, como por ejemplo, la conductividad eléctrica que aumenta en torno a cuatro órdenes de magnitud [Feldman *et al.*, 1996].

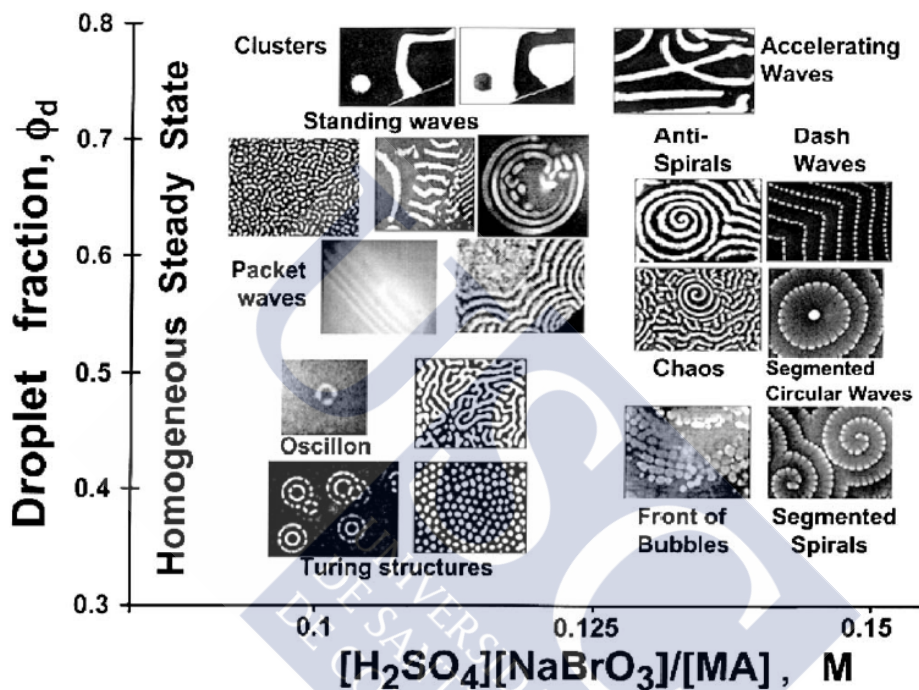
### 2.2.3 El Sistema Compartimentado BZ-AOT

Durante la década de los ochenta las propiedades de las microemulsiones AOT [Langevin, 1988] y de las reacción químicas oscilantes [Field & Burger, 1985] eran ya bien conocidas; y ambos eran dos temas de actualidad científica, con lo que su puesta en común no se hizo esperar. En el año 1988 dos científicos de la India, Balasubramanian & Rodley, viendo el interés biológico que presentaban las estructuras formadas en los osciladores químicos, deciden dar un paso más, encapsulando la reacción de Belousov-Zhabotinsky en una microemulsión de micelas inversas. Este conglomerado supone un acercamiento sustancial entre las reacciones químicas oscilantes y los organismos vivos, ya que la parte activa de muchos procesos que tienen lugar en la Naturaleza se encuentra confinada en celdas.

Cuando introducimos la reacción BZ en el seno de una microemulsión de AOT, debido a que todos los reactivos son polares, esta se aglutinará en la fase acuosa. Así pues, los componentes polares de la reacción permanecerán en el interior de las micelas inversas. No obstante, con el transcurso del tiempo nuevos productos intermediarios son generados, algunos de los cuales presentan una polaridad nula, y por lo tanto, podrán difundir libremente por la fase oleica atravesando las micelas. Por lo tanto, existen dos mecanismos de difusión diferentes [Vanag, 2001], por un lado, tendremos la difusión de los intermediarios apolares cuyo coeficiente de difusión es del orden de  $10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s [Schwartz *et al.*, 1999], y por otro, el de las sustancias polares con un valor aproximado de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s (estos valores pueden ser un poco diferentes dependiendo del valor de la  $\phi_D$ ). Esta diferencia, en torno a dos órdenes de magnitud, es debida fundamentalmente a que el movimiento de todos los compuestos polares está restringido al movimiento global de las micelas, y con ello su difusión a través de la fase oleica. Aún así, se podría pensar que en el inte-



rior de las micelas los compuestos polares podrían tener cierta libertad para difundir, sin embargo, si atendemos a la magnitud del radio de las micelas (un par de nanómetros) inmediatamente se ve que este efecto es del todo despreciable.



**Figura 2.6:** Esquema resumen de los patrones encontrados en el sistema BZ-AOT [Epstein & Vanag, 2005] para diferentes concentraciones de los reactivos y fracción volúmica de la fase dispersa.

El intercambio de materiales entre micelas (mediante procesos de colisión, fusión y/o fisión) es imprescindible para garantizar el mecanismo oscilante de la reacción así como su extensión espacial. Los procesos de activación e inhibición descritos por modelo de FKN ahora han de ser separados en dos grupos dependiendo de las difusividades de las especies [Vanag, 1996]. De esta forma, tenemos un par activador-inhibidor apo-

lar,<sup>6</sup> el  $\text{BrO}_2^-$  y el  $\text{Br}_2$ , que difunden rápidamente a través de la fase oleica; y otro par activador-inhibidor polar, el  $\text{HBrO}_2$  y el  $\text{Br}^-$ , que difunden (vinculados a la micela) más lentamente a través de la susodicha fase.

El confinamiento de reacción BZ en microemulsiones AOT origina pues dos escalas difusivas diferentes las cuales pueden ser modificadas cambiando la fracción volúmica de la fase dispersa [Alonso *et al.*, 2011]. Esta propiedad, estudiada exhaustivamente por el grupo del profesor Irving. R. Epstein en la universidad de Brandeis (USA), es la clave de la gran diversidad de estructuras que el sistema BZ-AOT es capaz de exhibir: patrones de Turing [Vanag & Epstein, 2001a], espirales [Vanag & Epstein, 2001b], oscilones [Vanag & Epstein, 2004], ondas segmentadas [Vanag & Epstein, 2003; Rossi *et al.*, 2012], así como un largo *et cetera* que pueden verse en el diagrama de la Figura 2.6.

Una mención especial se merecen los patrones de Turing, al ser las estructuras estudiadas en esta memoria. Como ya fue comentado en el capítulo anterior, si bien desde el marco teórico de los sistemas de reacción-difusión, estas estructuras predichas teóricamente por Alan Turing en los años cincuenta [Turing, 1952] como un modelo para entender los mecanismos de la morfogénesis, constituyen, en sí mismo, un patrón de concentraciones estacionarias que evolucionan a través de un proceso de ruptura espontánea de simetría. La base del mecanismo de Turing reposa fundamentalmente en los procesos de competición y en las diferentes escalas difusivas presentes en dos especies del sistema. Estas propiedades tan particulares no fueron alcanzadas experimentalmente hasta cuarenta años después, cuando en el grupo del profesor Patrick De Kepper en Burdeos (Francia) se observan por primera vez los patrones de Turing [Castets *et al.*, 1990]. El sistema químico empleado en aquel momento fue la reacción de clorito-yoduro-ácido malónico (CIMA), que conseguía la diferencia entre las difusividades de las especies mediante el empleo de un gel que ralentizaba el movimiento del activador yoduro [Kepper, 1991].

La principal ventaja de utilizar la reacción BZ-AOT para obtener pa-

---

<sup>6</sup> Es importante no confundir los términos carácter iónico con carácter apolar. El radical  $\text{BrO}_2^-$  a pesar de ser un anión es apolar.

trones de Turing, en contraposición con el sistema CIMA, es que permite su estudio en un sistema cerrado, ya que la diferencia entre las difusividades del activador e inhibidor reside en la propia idiosincrasia del sistema, al ser éste una microemulsión. De esta manera, es relativamente sencillo inducir diferentes perturbaciones en el sistema mediante la aplicación de campos externos, evitando la complejidad intrínseca presente en los sistemas abiertos. La respuesta de estos y otros patrones a campos eléctricos y/o gradientes de temperatura ha sido estudiada ya por Carballido-Landeira *et al.* dejando así abierta la posibilidad de aplicar otros campos externos, como por ejemplo, fuerzas centrífugas o modulaciones en la gravedad de los cuales se ocupa la presente memoria.

En la Figura 2.7 vemos diferentes configuraciones que pueden adoptar los patrones de Turing en el sistema BZ-AOT. Desde un punto de vista topológico tendremos patrones directos o reversos si el fondo es oscuro o claro, respectivamente. En cuanto a su morfología destacamos tres tipos principales de estructuras, puntos (*spots*) típicamente en configuración hexagonal (ver Fig. 1.8(a)), bandas alineadas (*stripes*) y finalmente bandas desordenadas o laberintos; todos estos estados pueden presentarse como estados puros o bien en un estado mezcla. Un parámetro interesante que caracteriza estos patrones es la longitud de onda que representa una medida de la distancia promedio entre dos puntos y/o bandas individuales. Normalmente, en este tipo de sistemas la longitud de onda suele ser del orden de 100 micras, lo cual hace necesaria la utilización de sistemas ópticos para su visualización.



**Turing patterns**

**Figura 2.7:** Diferentes tipos de patrones de Turing en el sistema BZ-AOT [Vanag & Epstein, 2008]. (a) Estructuras inversas, puntos o manchas negras (*Black-Spots*), (b) laberintos y (c) estructuras directas, puntos o manchas blancas (*White-Spots*).

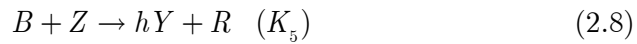
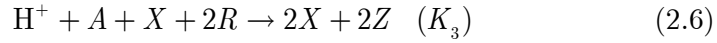
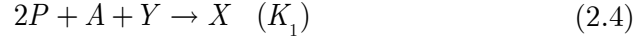
## 2.3 Modelización Numérica

La reacción de Belousov-Zhabotinsky en microemulsiones de aerosol-OT (BZ-AOT) es tan compleja que no existe un modelo químico genérico que responda a toda la gama de estructuras presentadas en la sección anterior. El modelo de Field-Körös-Noyes (Sec. 2.1.1) describe la química de la reacción de Belousov-Zhabotinsky en medio acuoso satisfactoriamente, con todo involucra un gran número de variables. Nuevos modelos más sencillos, tales como el *Brusselator* [Tyson, 1973] o el *Oregonator* [Field & Noyes, 1974], fueron propuestos para abordar la reacción BZ computacionalmente. El modelo del *Oregonator* es capaz de reproducir cualitativamente los regímenes oscilatorio, biestable y excitable de la reacción de BZ, siendo mucho más realista que el modelo del *Brusselator*. Sin embargo, estos modelos no tienen en cuenta el mecanismo de activación-inhibición de las especies de intermediarios apolares ( $\text{Br}_2$  y  $\text{BrO}_2^-$ ) que difunden a través de la fase oleica.

### 2.3.1 El Modelo de *Oregonator* de Dos Variables

Así pues, partiendo de uno de estos modelos clásicos, concretamente del *Oregonator*, Vladimir K. Vanag incorpora una serie de reacciones químicas que dan cuenta del comportamiento difusivo de los intermediarios apolares [Vanag, 2004]. Este modelo reduce la fenomenología del sistema BZ-AOT al comportamiento de las especies:  $\text{HBrO}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{BrO}_2^-$ , aún así un modelo de cuatro variables resulta todavía arduo de resolver numéricamente. Por lo tanto, Kaminaga *et al.* desarrollan un nuevo tipo de modelo *Oregonator* todavía más sencillo indicado para patrones de Turing, reduciendo el número de variables a sólo dos [Kaminaga *et al.*, 2005]. Cabe decir aquí, que el empleo de un modelo de reacción sencillo, con pocas variables, es fundamental para luego abarcar computacionalmente la ecuación de transporte revisitada para los campos externos aplicados en esta memoria.

Este tipo de modelo de dos variables tiene la particularidad de añadir un término fenomenológico que corta el comportamiento autocatalítico de la reacción cuando la concentración de catalizador en su estado oxidado es comparable a su concentración total. Las ecuaciones químicas en las que se basa el modelo son las siguientes [Vanag, 2004]:



donde  $P = H^+$ ,  $A = BrO_3^-$ ,  $B$  representa una mezcla entre los ácidos malónico y bromo-malónico,  $X = HBrO_2$  (activador),  $Y = Br^-$  (inhibidor),  $h$  es un coeficiente estequiométrico,  $R = [Fe(phen)_3]^{2+}$  y  $Z = [Fe(phen)_3]^{3+}$  son los estados reducido y oxidado del catalizador, respectivamente, cuya concentración total se denota por  $C_0 = [R] + [Z]$ . Aplicando la ley de acción de masas sobre (2.4)-(2.8) obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d[X]}{dt} = K_1[A][Y][P]^2 - K_2[P][X][Y] - K_3[P][A][X][R]^2 - K_4 2[X]^2 \quad (2.9)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -K_1[P]^2[A][X] - K_3[P][A][X][R]^2 \quad (2.10)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -K_1[P]^2[A][Y] - K_2[P][X][Y] + K_5 h[B][Z] \quad (2.11)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -K_5[B][R] \quad (2.12)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -K_3 2[P][A][X][R]^2 + K_5[B][Z] \quad (2.13)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = K_3 2[P][A][X][R]^2 - K_5[B][Z] \quad (2.14)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = -K_1 2[P]^2[A][Y] - K_2[P][X][Y] - K_3[P][A][X][R]^2 \quad (2.15)$$

En muchas ocasiones usando el principio de esclavitud (*slaving principle*, en la literatura) [Haken, 1993; Haken, 1996] el número de variables de un sistema como el nuestro puede ser reducido considerablemente. Dicho principio se basa en despreciar las variables que convergen muy rá-

pidamente hacia el estado estacionario y por tanto tienen poca influencia en la dinámica global. Siguiendo dicho principio en [Kaminaga *et al.*, 2005] reducen el número de variables a únicamente dos ( $X$  e  $Z$ ), que dan cuenta de las concentraciones de activador y el estado oxidado del catalizador metálico. Para ello, es necesario introducir el siguiente conjunto de variables adimensionales:

$$\begin{aligned} [X] &= k_3 x / (2k_4), & [Y] &= k_3 y / k_2, \\ [Z] &= k_3^2 z / k_4 k_5, & t &= \tau / k_5, \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde  $k_1 = K_1[\text{H}^+]^2[A]$ ,  $k_2 = K_2[\text{H}^+]$ ,  $k_3 = K_3[P][A]$ ,  $k_4 = K_4$  y  $k_5 = K_5[B]$  conforman las nuevas constantes de reacción. Y definiendo los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned} f &= 2h, & q &= \frac{2k_4 k_1}{k_2 k_3}, & \mu &= \frac{k_3^2}{C_0 k_4 k_5}, \\ \kappa &= \frac{c}{C_0}, & \varepsilon &= \frac{k_5}{k_3}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

es posible transformar el conjunto de ecuaciones (2.9)-(2.15) que dan cuenta de la cinética de la reacción en el siguiente sistema adimensional de ecuaciones diferenciales, conocido como el modelo de *Oregonator* de dos variables:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{fz(q-x)}{q+x} + \frac{x(1-\mu z)}{1-\mu z + \kappa} - x^2 \right] \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = \frac{x(1-\mu z)}{1-\mu z + \kappa} - z \quad (2.19)$$

donde  $x$  y  $z$  representan las concentraciones adimensionales del activador y el catalizador oxidado, respectivamente. De acuerdo con [Kaminaga, 2006], la concentración del catalizador oxidado ( $z$ ) responde de manera lineal a la del inhibidor ( $y$ ), y por lo tanto asume su papel [Keener & Tyson, 1986; Vanag & Epstein, 2002], así pues, de aquí en adelante sin pérdida de generalidad nos referiremos a él como inhibidor de la reacción.

Este modelo de reacción (Ecs. (2.18)-(2.19)), no está completo hasta que se incluye el comportamiento difusivo en el sistema. Como ya ha sido comentado en la sección anterior, el coeficiente de difusión del inhibidor es dos órdenes de magnitud mayor que el del activador cuando el sistema está aislado. Sin embargo, como se detallará más adelante en el capítulo 4, estos coeficientes pueden variar con la presencia de campos externos modificando la dinámica del sistema.

En función del tipo de perturbación externa aplicada, resulta adecuado trabajar con un tipo de patrón u otro. Por ejemplo, para los estudios realizados con modulación de la gravedad empleamos la configuración hexagonal  $H_0$ , y para la aplicación de una fuerza centrífuga empleamos una configuración de laberintos, sendos patrones pueden verse en la Figura 1.8(a). El conjunto de parámetros numéricos que ofrecen dichos regímenes puede verse en la Tabla 2.2.

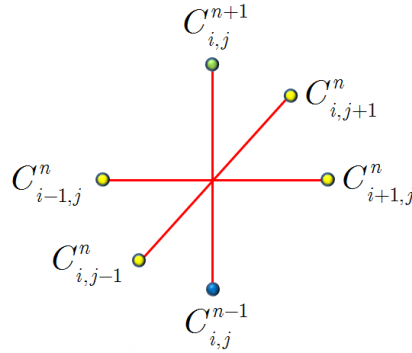
	$f$	$\mu$	$q$	$\varepsilon$	$\kappa$
Moludación de la gravedad	1.85	10	0.004	0.02	0.4
Fuerza centrífuga	1.2	190	0.001	0.01	0.08

**Tabla 2.2.** Valores de los parámetros del modelo numérico.

Es importante indicar que este modelo aun siendo capaz de reproducir toda la gama de estructuras de Turing, su acuerdo con la realidad no deja de ser cualitativo. Nuevas modificaciones son desarrolladas para mejorar su verosimilitud o dar cabida otros estudios, como por ejemplo una modificación desarrollada en [Kaminaga, 2006] para incorporar la influencia de la luz sobre dichos patrones.

### 2.3.2 Integración Numérica

La resolución numérica de las ecuaciones completas de reacción-difusión (Ecs. (1.3), (2.18)-(2.19)) se realiza aplicando un método de integración por diferencias finitas, concretamente el método de *DuFort-Frankel* [William, 1977]. Éste es un método totalmente explícito incondicionalmente estable en ausencia de términos de reacción [Strikwerda, 1989] a tres niveles temporales y centrado espacialmente (ver Fig. 2.8) indicado para la resolución de ecuaciones diferenciales parabólicas.



**Figura 2.8:** Esquema de nodos para el método de *DuFort-Frankel*.

La razón de elegir de este método es que, como todo método explícito, su implementación numérica es más sencilla que la de cualquier esquema implícito o semimplícito; y además, al ser incondicionalmente estable nos permite utilizar pasos temporales mayores que los de cualquier otro método explícito cuya estabilidad es restringida [Fletcher, 1988]. Por lo tanto, la discretización por diferencias finitas de la Ecuación (1.3), en ausencia de flujos convectivos resulta:

$$\begin{aligned} \frac{C_{i,j}^{n+1} - C_{i,j}^{n-1}}{2k} = & F_C + \xi(x, y, t) \frac{C_{i-1,j}^n + C_{i,j-1}^n - C_{i+1,j}^n - C_{i,j+1}^n}{2h} + \\ & + D_C \frac{C_{i-1,j}^n + C_{i,j-1}^n - 2(C_{i,j}^{n-1} + C_{i,j}^{n+1}) + C_{i+1,j}^n + C_{i,j+1}^n}{h^2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

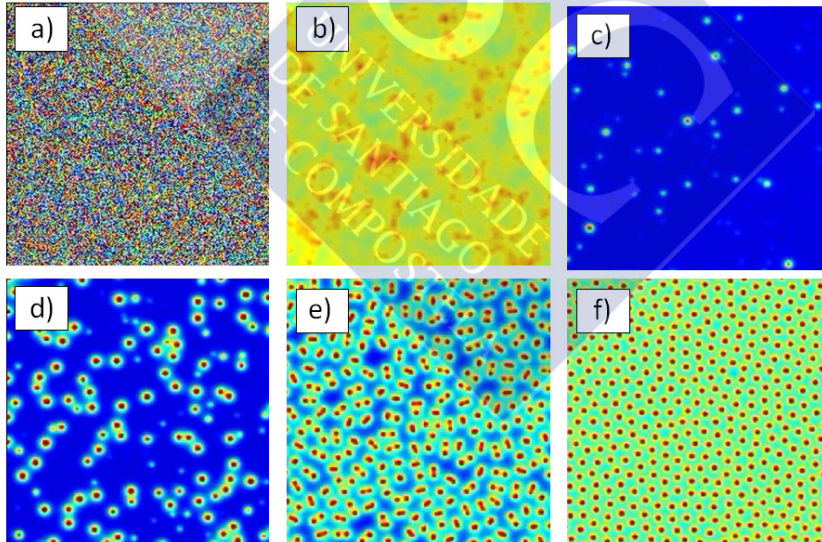
donde  $C_{i,j}^n$  representa el valor de la concentración de la especie química a considerar en el nodo de malla espacial  $(i, j)$  para el instante de tiempo  $n$ ,  $k$  es el paso de tiempo temporal,  $h$  el paso de tiempo espacial y  $D_C$  el coeficiente de difusión de la especie en cuestión. La función  $\xi(x, y, t)$  con  $x = ih$ ,  $y = jh$  y  $t = nk$ , da cuenta de las inhomogeneidades de los procesos difusivos, de manera que en el estudio de modulación de la gravedad (ver Cap. 5) su valor es nulo, pero para el caso del campo externo de fuerzas centrífugas (ver Cap. 6) su valor depende fuertemente de la distancia al centro de rotación.  $F_C$  se corresponde con el término de reacción asociado a cada especie química (Ecs. (2.18)-(2.19)), que en nuestro caso dependiendo de si se trata del activador o inhibidor toma la siguiente forma:



$$F_X = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{fz_{i,j}^n (q - x_{i,j}^n)}{q + x_{i,j}^n} + \frac{x_{i,j}^n (1 - \mu z_{i,j}^n)}{1 - \mu z_{i,j}^n + \kappa} - (x_{i,j}^n)^2 \right] \quad (2.21)$$

$$F_Z = \frac{x_{i,j}^n (1 - \mu z_{i,j}^n)}{1 - \mu z_{i,j}^n + \kappa} - z_{i,j}^n \quad (2.22)$$

El dominio computacional está compuesto típicamente por una malla cuadrada de  $300 \times 300$  nodos cuyo paso espacial ha sido variado entre 0.1 y 0.3 u. e. (unidades espaciales adimensionales), y el paso temporal entre 0.0001 y 0.005 u. t. (unidades temporales adimensionales). El número de máximo de iteraciones temporales alcanzado fue del orden de  $10^8$  procesos por simulación numérica. La condición inicial, elegida en ambas especies para iniciar el mecanismo de Turing, consiste en un ruido uniforme aleatorio entorno al 10% del valor de los puntos fijos. Para las condiciones de contorno se utilizan condiciones de tipo Neumann con un valor de flujo nulo.



**Figura 2.9:** Evolución temporal del modelo numérico (2.20), para el rango de parámetros de la Tabla 2.2 (Gravedad). (a) Condición inicial ruido aleatorio. (b) Primeras excitaciones. (c)-(e) Ruptura de la simetría, formación de singularidades. (f) Estado estacionario, patrón de Turing hexagonal.

Los diferentes estadios de la simulación numérica del esquema de integración (2.20), desde la condición inicial de ruido aleatorio hasta el estado estacionario final del patrón de Turing bien desarrollado, pueden verse en la siguiente figura:

## 2.4 Descripción de los Procedimientos Experimentales

Los montajes experimentales desarrollados en esta memoria se dividen en dos piezas fundamentales, por un lado el reactor cerrado donde se aloja el sistema BZ-AOT, y por otro, el mecanismo externo que introduce la perturbación sobre el sistema, que en un caso consistirá en una modulación de la aceleración de la gravedad y en otro en la aplicación de un campo axial de fuerzas centrífugas.

### 2.4.1 La Unidad Básica de Reacción

El procedimiento para la elaboración de la reacción BZ-AOT entraña una serie de pasos en los que ha de hacerse hincapié. Para generar la reacción se parte inicialmente de dos microemulsiones inertes (ver Tabla 2.3), denotadas por  $ME_1$  y  $ME_2$ , con idénticas propiedades: ratio molar ( $\omega_0 = 18$ ), fracción volúmica fase dispersa ( $\phi_D = 0.72$ ) y radio hidrodinámico ( $R_h \sim 3$  nm).<sup>7</sup> La microemulsión  $ME_1$ , está compuesta por una solución acuosa de ácido malónico (MA) y sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) integrada en el seno de una fase oleica mediante la disolución del surfactante AOT en octano ( $C_8H_{18}$ ). Para la microemulsión  $ME_2$  se emplea una solución acuosa de bromato de sodio ( $NaBrO_3$ ) y ferroína ( $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ) disuelta en la misma fase oleica.

La incorporación de los reactivos en sus respectivas microemulsiones ( $ME_1$  y  $ME_2$ ) inicialmente no origina una microemulsión como tal, sino que ha de someterse a un proceso de agitación (en torno a 15 min.) hasta que la mezcla se vuelve transparente, siendo totalmente incolora para  $ME_1$  y manteniendo una tonalidad rojiza para  $ME_2$  (ver Fig. 2.10(a)).

---

<sup>7</sup> La preparación de todos los reactivos que conforman las microemulsiones  $ME_1$  y  $ME_2$  puede verse en detalle en el Apéndice F.

Posteriormente, ambas son combinadas en igual proporción junto con una adecuada cantidad de octano (microemulsión activa), que determinarán la estructura final del patrón (ver Fig. 2.10(b)), a la temperatura ambiente de  $21 \pm 2$  °C. La mezcla activa de ME<sub>1</sub>, ME<sub>2</sub> y octano ha de ser también agitada para lograr su homogeneización, a partir de ahí, las micelas de una y otra microemulsión comenzarán a difundir e interactuar a través de la fase oleica, vía procesos de colisión, fisión y/o fusión, propiciando el intercambio entre los compuestos intramicelares y disparando así el mecanismo de la reacción.

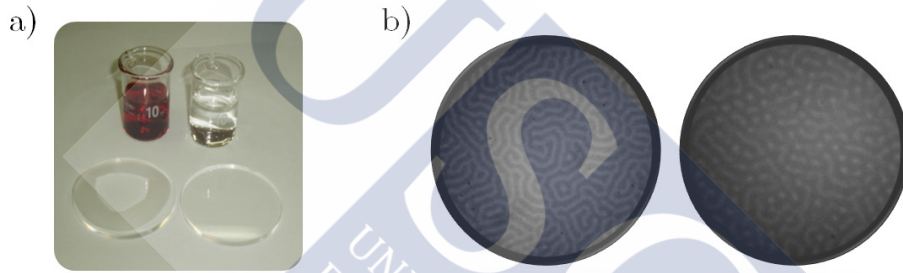
Una pequeña porción de esta microemulsión activa, esto es el sistema BZ-AOT, es encapsulada en un reactor cilíndrico cerrado herméticamente cuyo esquema puede verse la Figura 2.11. El cuerpo de dicho reactor consta de los siguientes elementos:

- Dos discos de vidrio óptico de 50 mm de diámetro por 3 mm de grosor. Los discos constan de una película de antirreflejante para reducir los efectos de reflexión de la luz mejorando la calidad de la imagen.
- Una membrana de politetrafluoroetileno (teflón) en forma de anillo cuyos diámetros externo e interno son 50 mm y 35 mm, respectivamente, y de un grosor de 80  $\mu\text{m}$ . La membrana permite la encapsulación de la reacción BZ-AOT en un recinto cuasibidimensional.

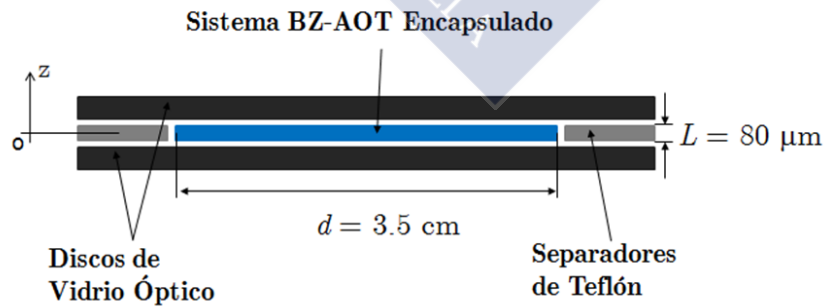
El procedimiento para encapsular la microemulsión consiste primeramente en situar concéntricamente la membrana de teflón sobre uno de los discos de vidrio, entonces se derrama un volumen de unos 150  $\mu\text{L}$  de microemulsión activa (superior al volumen del reactor) en el centro del disco. Después, situamos el otro disco sobre la configuración anterior y presionamos suavemente evitando la formación de burbujas de aire. Para sellar herméticamente el sistema se recubren los bordes exteriores del encapsulado con cinta elástica de teflón que evita tanto la evaporación de los compuestos más volátiles como el octano como la entrada de aire en el sistema. Finalmente, el reactor está listo para su observación libre o en presencia de algún campo externo.

ME <sub>1</sub>	ME <sub>2</sub>
0.75 ml MA (2M)	0.98 ml NaBrO <sub>3</sub> (1M)
1.00 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M)	1.00 ml [Fe(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (25 mM)
6.00 ml AOT (1.5M en oct.)	6.00 ml AOT (1.5M en oct.)
1.25 ml H <sub>2</sub> O	1.02 ml H <sub>2</sub> O

**Tabla 2.3:** Composición química de las microemulsiones ME<sub>1</sub> y ME<sub>2</sub>. La preparación de estos compuestos puede verse en el Apéndice E.



**Figura 2.10:** (a) Imagen tomada en laboratorio del reactor y las microemulsiones ME<sub>1</sub> (incolora) y ME<sub>2</sub> (rojiza). (b) Imágenes experimentales de las estructuras de Turing (tamaño 1 mm). Patrón de Turing puramente laberíntico (izq.). Proporciones ME<sub>1</sub> (1) : ME<sub>2</sub> (1) : Octano (1). Patrón de Turing en configuración hexagonal con irregularidades de puntos y manchas blancas (dcha.). Proporciones ME<sub>1</sub> (1) : ME<sub>2</sub> (1) : Octano (2).



**Figura 2.11:** Esquema de la sección axial del reactor cilíndrico.

Es importante indicar que al ser este un sistema cerrado no es posible la renovación de los reactivos y por consiguiente los patrones que en él se forman tienen un tiempo de vida característico no superior a 1 hora [Epstein & Vanag, 2005]. La geometría quasi-bidimensional del reactor posibilita la observación de estructuras de Turing bidimensionales como las presentadas en la Figura 2.10(b). Cabe decir, que estas imágenes se presentan tal y como son observadas directamente con el equipo de adquisición de imagen, presentando gradientes de luz y un bajo contraste que dificultan su análisis, por lo que han de ser tratadas digitalmente para mejorar su calidad.<sup>8</sup>

### 2.4.2 Montaje para Modulación de la Gravedad

El montaje experimental desarrollado para inducir una modulación armónica de la intensidad del campo gravitatorio que actúa sobre el encapsulado BZ-AOT puede verse en la Figura 2.12. Dicha perturbación consistirá en una vibración mecánica de tipo sinusoidal aplicada verticalmente, o sea, en la dirección del campo gravitatorio, sobre el reactor quasi-bidimensional. Así pues, el campo externo toma el mismo valor en todos los puntos del sistema BZ-AOT, en otras palabras es homogéneo e isótropo.

De esta manera, las partes fundamentales del esqueleto experimental son, el vibrador (VB), y el reactor (RE) que contiene la reacción BZ-AOT. El resto de elementos se clasifican en un primer grupo, de cuantificación y selección del tipo de perturbación, compuestos por el oscilador o generador de funciones (OR), el acelerómetro (AC) y el osciloscopio (OC); y en un segundo grupo, de observación y estudio de la respuesta del sistema BZ-AOT al tipo de perturbación, estos son, la cámara (CCD), la matriz de diodos LED (BL) y los difusores de luz (DF).

El vibrador electromagnético (TIRAvib S511 GmBH) está conectado a un amplificador de potencia (TIRAvib BAA 120 GmBH), que alcanza una fuerza pico sinusoidal de 75 N, y ofrece una aceleración angular máxima de  $50g$  ( $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ) y una amplitud,  $A$ , de hasta 10 mm para un

---

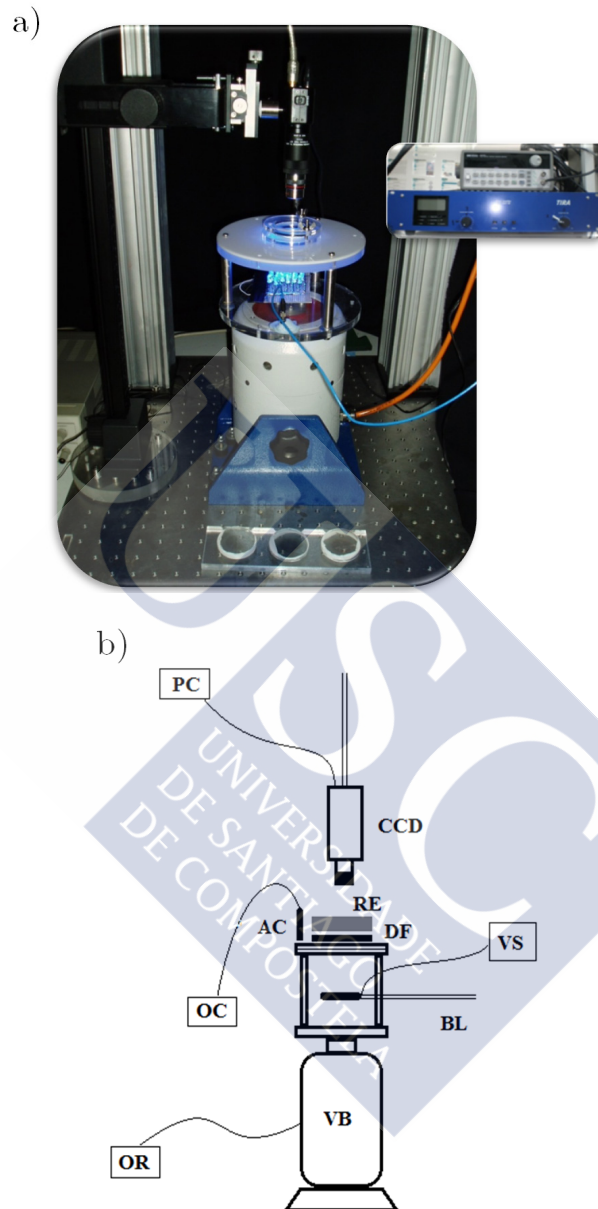
<sup>8</sup> En el Apéndice D puede verse como se ha realizado dicho tratamiento mediante una serie de filtros proporcionados en el paquete de software MATLAB R2010a.

rango de frecuencias de 2 a 7000 Hz. Si bien, en el desarrollo de los experimentos el umbral de frecuencia aplicada,  $f$ , fue de 150 Hz, en cuyo caso la velocidad característica máxima alcanzada fue 1.4 m/s, con  $v = 2\pi fA$ . El tipo de señal seleccionado para la vibración se obtiene a partir de un generador de funciones (HP-33120A), con toda la señal real a que se ve sometido el reactor se recoge mediante un acelerómetro piezoeléctrico (PCB piezotronics M353B18) y un acondicionador de señal en potencia (PCB piezotronics 480C02) que amplifica dicha señal antes de ser recogida en el osciloscopio.

El anclaje del reactor al vibrador (ver Fig. 2.12(b)) se realiza por medio de una cabeza cilíndrica hueca, cuya tapa inferior va atornillada al vibrador. La tapa superior consta de un disco difusor translúcido y otro de metacrilato blanco para homogeneizar el fondo de luz, sobre los cuales se acopla el reactor.

La evolución de la reacción BZ-AOT sometida a tal perturbación vertical, es capturada mediante un dispositivo de adquisición de imágenes. Para maximizar el contraste se empleó un sistema de iluminación monocromático consistente en una matriz de diodos LED azules (BL) de alta intensidad, diseñada *ad hoc* para el experimento. La luz procedente de los diodos es dispersada y homogeneizada mediante un conjunto de difusores (DF) antes de atravesar el reactor. La imagen del patrón de Turing formada en el reactor es amplificada con un objetivo acromático (DIN 4x Edmund Optics) antes de ser captada por la cámara CCD (Guppy AVT), posteriormente dichas imágenes son procesadas y analizadas en el ordenador (PC).

El protocolo de actuación experimental consiste en la observación de dos muestras químicamente idénticas, tal que una de ellas es sometida a la modulación de la gravedad y la otra se deja evolucionar en reposo. Esta dicotomía se realiza para un amplio barrido de frecuencias y amplitudes, durante intervalos de 40 minutos de observación. Por último, indicar que la temperatura del laboratorio se mantiene a  $21 \pm 2$  °C mediante climatización.



**Figura 2.12:** Montaje experimental para modulación de la gravedad. (a) Imagen en laboratorio del montaje. (b) Esquema del montaje: vibrador (VB), acelerómetro (AC), osciloscopio (OC), oscilador de frecuencias (OR), matriz de diodos LED azules (BL), fuente de alimentación (VS), difusores de luz (DF), unidad de reacción (RE), cámara (CCD) y ordenador (PC).

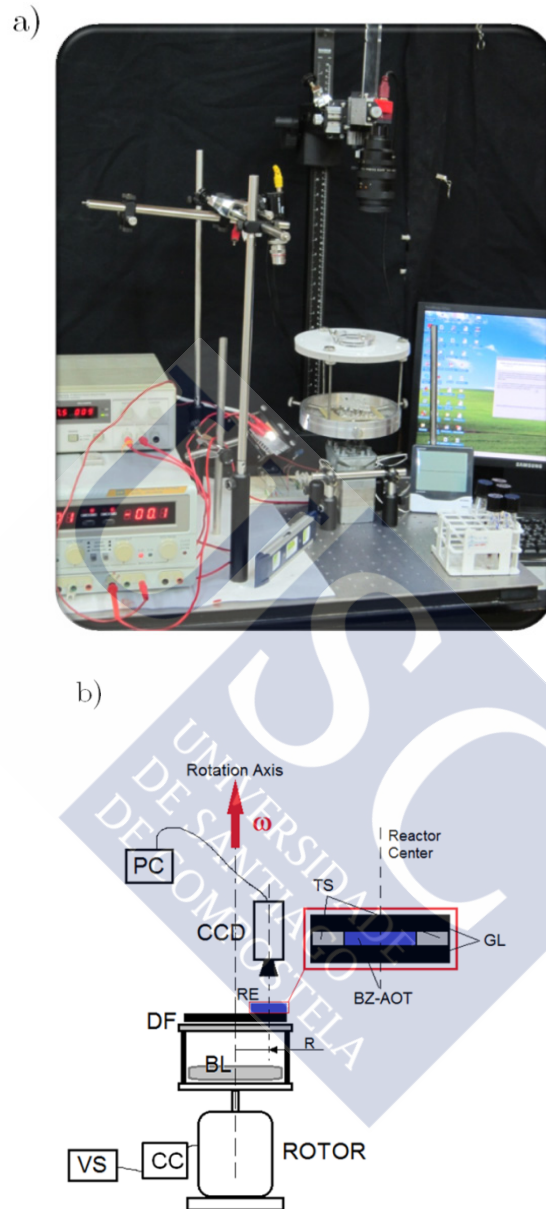
### 2.4.3 Montaje para Movimiento Rotacional

La aplicación de un movimiento rotatorio circular uniforme sobre el sistema BZ-AOT se consigue situando el reactor en un campo de velocidades angulares normal a la superficie del mismo (ver Fig. 2.13). La perturbación resultante consiste en una fuerza centrífuga que actúa de manera axial sobre las estructuras de Turing formadas en el reactor. A diferencia del caso anterior, el valor del campo de fuerzas depende fuertemente de la distancia al centro de rotación, lo cual introduce una anisotropía e inhomogeneidad en el sistema.

Los elementos principales de este anclaje son el rotor y el reactor (RE) donde se aloja la reacción BZ-AOT. El valor del campo de velocidades angulares se regula a través de una fuente de alimentación continua Instek-GPS-3030D (VS) y un circuito auxiliar (CC) que divide la señal en cinco componentes diferentes a la entrada del rotor. Dicho circuito fue implementado en laboratorio sobre una regleta de 400 puntos a partir de constituyentes elementales (resistencias y potenciómetros). Para la iluminación del reactor se emplean una matriz de diodos LED-SLA560BD2T azules (BL) alimentada por una batería diseñada *ad hoc* para el experimento y un conjunto de difusores de luz Edmund Optics 83-416 (DF). Por último, la respuesta del sistema BZ-AOT a la perturbación se captura con un equipo análogo al presentado en la sección anterior que consta de una cámara CCD (Guppy AVT) conectada a un ordenador (PC).

El anclaje del reactor al rotor es análogo al detallado en la sección anterior, con la singularidad de que permite situarlo a diferentes distancias del eje de rotación, entre 0 y 20 cm. El rotor (Brushless 24V DC 80039601) presenta un rango óptimo de trabajo entre 5 y 350 rpm, generando un torque de 0.6 a 12 Nm. La entrada del rotor consta de 5 canales que permiten seleccionar el rango de velocidades y el sentido de giro:





**Figura 2.13:** Montaje experimental para movimiento rotacional. (a) Imagen en laboratorio del montaje. (b) Esquema: el rotor se controla mediante una fuente de alimentación (VS) y un circuito auxiliar (CC) que permite la selección de la velocidad angular,  $\omega$ . BL es una matriz de diodos LED azules de alta intensidad y de DF un conjunto que difusores que constituyen el sistema de iluminación. El centro del reactor (ver Fig. 2.11) dista una distancia  $R$  variable del eje de rotación.

- Canal 1: conectado a voltaje fijo de 0V.
- Canal 2: conectado a voltaje fijo de 24 V.
- Canal 3: regulador velocidad, conectado entre 0 y 10V mediante potenciómetro.
- Canal 4: sentido de giro, a 0 V horario y a 12 V antihorario.
- Canal 5: selector en marcha/parado, siempre encendido mediante puente a canal 2.

El protocolo experimental consiste, de nuevo, en la comparación de dos muestras idénticas una sometida al campo de fuerzas centrífugas y otra dejada evolucionar libremente en reposo. El procedimiento se realiza, repetidas veces barriendo un amplio rango de velocidades angulares y radios, comprendidos en un intervalo de velocidades características ( $v = \omega R$ ) de 0 a 7 m/s. La temperatura del laboratorio fue mantenida también a  $21 \pm 2$  °C.



## Capítulo 3

# Caracterización Morfológica de Patrones de Turing

**Resumen.** Las estructuras de Turing se presentan en la Naturaleza bajo diferentes configuraciones espaciales, como estados puros de puntos ( $H_0$  o  $H_\pi$ ) y bandas o estados mezcla combinaciones de los dos anteriores. Las herramientas tradicionales para la caracterización de estos patrones, basadas principalmente análisis mediante transformadas de Fourier, presentan importantes limitaciones para discriminar entre muchas de las estructuras señaladas anteriormente. Así pues, en este capítulo<sup>†</sup> propondremos un método alternativo, que mediante un único parámetro,  $\Gamma$ , permite diferenciar unívocamente las morfologías presentes en las estructuras de Turing. El método ha sido validado sobre patrones estacionarios obtenidos por resolución numérica del modelo de Oregonator de dos variables, sobre patrones obtenidos experimentalmente en un sistema CDIMA con una dinámica temporal oscilante, y finalmente sobre patrones observados directamente en la Naturaleza.

<sup>†</sup>Basado en [Guiu-Souto *et al.*, 2012].

### 3.1 Introducción

Los patrones de Turing bidimensionales aparecen espontáneamente bajo tres configuraciones espaciales bien diferenciadas [Dufiet & Boissonade, 1992; Kaminaga *et al.*, 2006], conocidas tradicionalmente como hexágonos  $H_0$  (puntos blancos),  $H_\pi$  (puntos negros) y bandas de laberintos (ver Fig. 1.8). Sin embargo, atendiendo a su topología es posible clasificar toda esta gama de estructuras en tan solo dos estados puros, puntos y bandas blancas (estados directos), y sus respectivos estados opuestos, puntos y bandas negras (ver Fig.3.2). Entre los estados puros anteriores existe todo un continuo de estructuras combinación de puntos y bandas en diferente proporción, estos serán denominados en adelante como esta-

dos mezcla.

Hasta el momento, el procedimiento estándar para caracterizar este tipo de estructuras ha sido el empleo de transformadas de Fourier [Bracewell, 1986], las cuales proporcionan de manera cuantitativa información sobre la longitud de onda y la ordenación espacial del patrón. Con todo, esta técnica es incapaz de discriminar, por ejemplo, entre un estado puro de puntos blancos  $H_0$  (ver Fig.3.2(a)) y su opuesto (ver Fig. 3.2(d)). Además, para el caso de patrones formados por estados mezcla tampoco es posible conocer la proporción de un estado puro frente al otro. Esta cuestión toma una dimensión mayor cuando el patrón está sometido a una dinámica temporal tal que transita de un estado a su opuesto con cierta periodicidad [Ouyang & Swinney, 1991, Míguez *et al.*, 2004], en cuyo caso no se dispone de una herramienta consistente para caracterizar dicha transición. Surge así la necesidad de un método complementario que permita, por un lado, identificar el tipo de estructura en todo momento, y por otro, en caso de ser un estado mezcla, cuantificar la proporción de los estados puros implicados.

Con el fin de abordar este problema, se introducen un conjunto de variables morfológicas que describen la geometría y la topología de las estructuras de Turing. Algunas de estas variables, como por ejemplo, el área, el perímetro y la característica de Euler, pertenecen al grupo de los funcionales de Minkowski [Minkowski, 1903]. Estos funcionales son bien conocidos en áreas como la Geometría Integral [Serra, 1982], o la Topología [Adler & Taylor, 2011]; además, constituyen una herramienta fundamental para analizar, entre otros, los mapas del fondo cósmico de microondas [Schmalzing & Górski, 1998] o la geometría de las estructuras formadas en sistemas en microemulsión [Likos *et al.*, 1995]. Así pues, a partir de estas variables morfológicas, se pueden cuantificar las propiedades de cada estructura y consecuentemente obtener una parametrización de la misma.

La definición formal de funcional de Minkowski se presenta en la siguiente sección, junto con el conjunto de variables morfológicas empleadas en el estudio. La Sección 3.3 recoge los resultados de aplicar los funcionales en tres escenarios diferentes. El primer estudio, Sección 3.3.1, se centra en caracterizar la morfología de los patrones de Turing estacionarios, a través de un parámetro de control que mide el ratio entre las di-

fusividades de las especies de activador e inhibidor. El segundo estudio, Sección 3.3.2, aplica los funcionales a la caracterización de la transición periódica entre un patrón de puntos hexagonal  $H_0$  y su opuesto  $H_\pi$ , obtenido experimentalmente en el sistema químico CDIMA. Y finalmente, la potencia del método se evalúa también sobre patrones del mundo real observados en las pieles de diferentes animales y peces.

## 3.2 Funcionales de Minkowski

Originariamente los funcionales de Minkowski fueron introducidos para abordar ciertas cuestiones en el ámbito de la Geometría Estocástica [Minkowski, 1911], aunque pronto esta familia de variables morfológicas fueron trasladadas al campo de la Geometría Integral [Hadwiger, 1957], y ya más recientemente mediante Mecke *et al.* se formulan en términos de descriptores de estructuras espacio-temporales. Formalmente un funcional de Minkowski se define como sigue:

*Definición.* Sea  $X$  un espacio vectorial topológico real o complejo y  $S$  un conjunto absorbente de  $X$  con  $\bigcup_{\lambda > 0} \lambda S \supseteq X$  y  $\lambda S = \{\lambda s : s \in S\}$ , entonces se define el funcional de Minkowski  $M : X \rightarrow \mathbb{R}^+$  como  $M(s) = \inf \{\lambda > 0 : s \in \lambda S\}$  [Thompson, 1996].

Así pues, un ejemplo trivial de funcional de Minkowski es la norma de un vector,  $M(x) = \|x\|$ . Si bien, los funcionales empleados más usualmente en estudios morfológicos sobre sistemas de reacción-difusión para imágenes discretas binarias<sup>9</sup> son: el área, el perímetro y la característica de Euler [Mecke, 1996].

El primer funcional para describir los patrones de Turing, previamente binarizados (ver Fig. 3.1), es el área,  $A_w$ , definida según:

$$A_w = \sum_i n_{w,i} \quad (3.1)$$

<sup>9</sup> La caracterización de las estructuras de Turing mediante funcionales de Minkowski requiere la conversión de las imágenes en color o en escalas de grises a imágenes binarias (blanco y negro). Los procedimientos aplicados para obtener dicha conversión pueden verse en el Apéndice D.

que al tratarse de una imagen binaria se corresponderá con el número total de píxeles blancos,  $n_{w,i}$ ; análogamente podría definirse un área para la cantidad de píxeles negros,  $n_{b,i}$ , pero conocida la dimensión de la imagen ambas son equivalentes. El segundo funcional cuantifica la longitud de total de la frontera entre las regiones blancas y negras, esto es perímetro,  $B$ .

Un último funcional es la característica de Euler,  $E$ , que ofrece información acerca de la topología del patrón, más concretamente acerca de la conectividad entre las regiones del mismo tipo blancas, o bien, negras. En la literatura [Mecke, 1996] existen dos formas de cuantificar la conectividad, la primera calcula la característica de Euler como,

$$E_1 = \frac{\sum_i n_{w,i} - \sum_i n_{b,i}}{\sum_i n_{w,i} + \sum_i n_{b,i}} \quad (3.2)$$

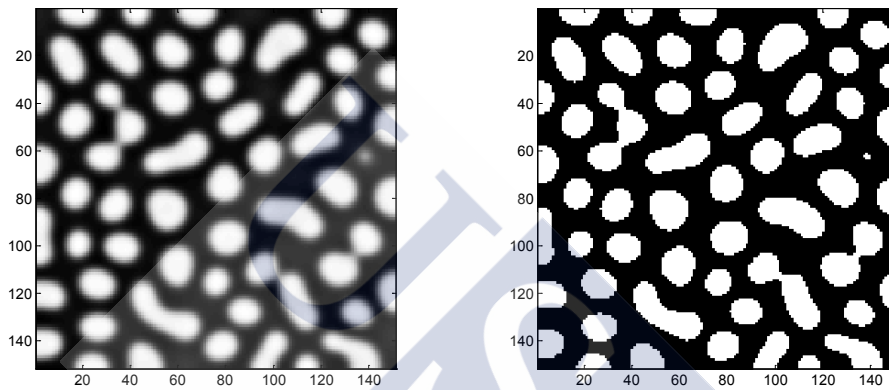
de acuerdo con esta definición la característica de Euler toma un valor positivo si domina el área de las regiones blancas frente a las negras y *vice versa*. Se introduce aquí el concepto de patrón directo (Fig. 1.8(a) izq.) y patrón inverso (Fig. 1(a) dcha.) según  $E_1$  tome un valor negativo o positivo, o en otras palabras según domine el área negra o la blanca, respectivamente. La otra definición de la característica de Euler es:

$$E_2 = \sum_i e_w C_{w,i} + \sum_i e_b C_{b,i} \quad (3.3)$$

que cuantifica el número total de clústeres blancos,  $C_{w,i}$ , y negros,  $C_{b,i}$ , asociándoles respectivamente los pesos  $e_w = +1$  y  $e_b = -1$ . Así, por ejemplo, un patrón que presente un valor negativo de  $E_2$  significa que está constituido en su mayor parte por clústeres negros (o agujeros).

Además de los funcionales de Minkowski, en el presente estudio, se ha utilizado otra variable morfológica la excentricidad media por clúster blanco ( $\varepsilon^w$ ) o negro ( $\varepsilon^b$ ). El valor de  $\varepsilon$  se obtiene a partir del cálculo de los momentos centrales de segundo orden de la distribución de píxeles [Haralick & Sharipo, 1992; Flusser, 2000]. Esta variable toma un valor cercano a 0 para clústeres esféricos (o cuadrados ver [Flusser, 2000]) y próximo a 1 para clústeres alargados.

En el Apéndice E se presenta el código (desarrollado en MATLAB R2010a) para la cuantificación de los funcionales de Minkowski a partir de una imagen cualquiera de un patrón de Turing. Y también, los detalles del cálculo de la excentricidad de un clúster formado por una distribución de píxeles. Así mismo, se incluyen los algoritmos para la binarización y la eliminación de gradientes de luz de imágenes experimentales.



**Figura 3.1:** Transformación de una imagen de un patrón de Turing directo en escala de grises (izq.) a una imagen binaria en blanco y negro (dcha.), a través del algoritmo de Otsu [Otsu, 1979]. Dimensión de la imagen  $N = 150 \times 150$  píxeles<sup>2</sup>.

### 3.3 Resultados

En esta sección se aplicará el conjunto de variables morfológicas detalladas anteriormente a la caracterización de las estructuras de Turing en diferentes escenarios. Primeramente, el análisis se focaliza en la descripción de estructuras estacionarias obtenidas a partir de un modelo numérico que exhibe diferentes configuraciones en función del ratio entre las difusividades del activador e inhibidor. En segundo lugar, se utilizarán los funcionales para caracterizar la evolución de un patrón de Turing cuya dinámica temporal oscila entre un estado hexagonal de puntos blancos ( $H_0$ ) y su opuesto ( $H_\pi$ ). Finalmente, comprobaremos la veracidad del método aplicándolo a patrones del mundo real presentes en las pieles de diferentes animales.

#### 3.3.1 Estudio de Patrones Estacionarios

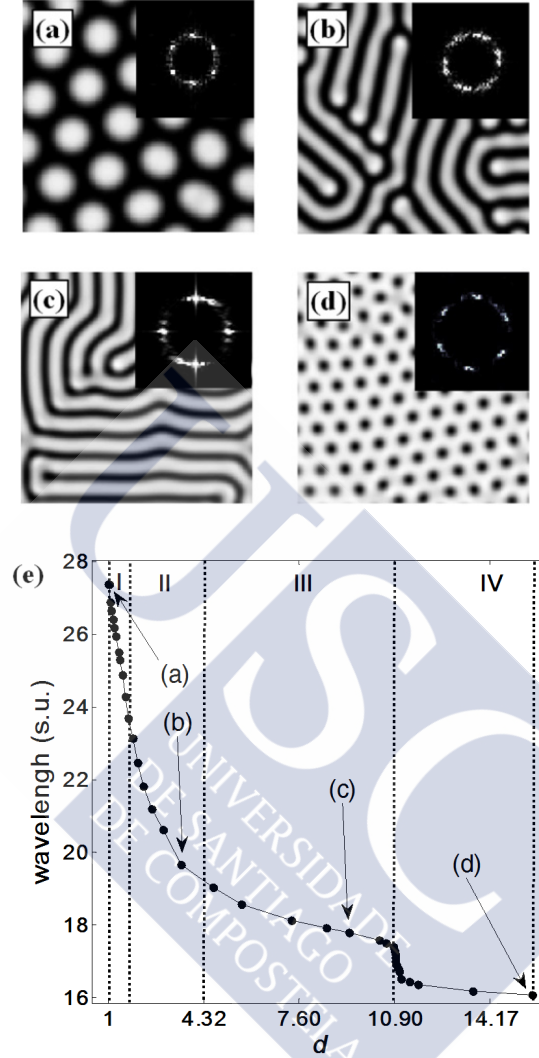
El modelo numérico de Kaminaga *et al.*, Ecs. (2.18)-(2.19), presenta dife-

rentes configuraciones de patrones de Turing en función del valor del ratio entre los coeficientes de difusión de activador e inhibidor,  $d = D_1/D_2$ , como puede verse en la Figura 3.2. Así pues, distinguimos dos estados de hexágonos y bandas blancas (Figs. 3.2(a) y 3.2(b), patrones directos) y dos estados de hexágonos y bandas negras (Figs. 3.2(c) y 3.2(d), patrones inversos). Además el hecho de modificar el ratio de difusividades introduce en el sistema una disminución de la longitud de onda del patrón [Ouyang *et al.*, 1994], con un perfil de decaimiento exponencial (Fig. 3.2(e)).

De esta manera, en función del parámetro de control  $d$  el sistema experimenta una transición pasando por diferentes regiones donde domina un tipo de patrón u otro. En particular, para  $d = 1-1.83$  (región I) se observan patrones hexagonales directos, y para  $d = 1.83-4.32$  una estructura laberíntica de bandas también directa (región II). Si continuamos incrementando el ratio entre los coeficientes de difusión,  $d = 4.32-10.9$ , los laberintos aumentan su conectividad y se transforman en estructuras reversas (región III). Por encima de  $d = 10.9$  el patrón experimenta una transición abrupta hacia el estado inverso de puntos negros, el cual es totalmente conexo (región V), hasta que el sistema abandona el régimen de Turing para valores de  $d$  superiores a 15.46.

Ha de notarse, que la transición entre un estado puro de hexágonos a otro de bandas laberínticas transcurre mediante un estado mezcla de los dos anteriores. Sin embargo, la cuantificación del tamaño de estas regiones no puede ser determinada a partir del estudio de la transformada de Fourier de los patrones, ya que como se ve en la Figura 3.2 esta técnica tiene serias dificultades para discernir, por ejemplo, entre hexágonos directos o inversos.





**Figura 3.2:** Simulaciones numéricas de las Ecs. (2.17)-(2.20) para el conjunto de parámetros de Tabla 2.2 (fuerza centrífuga). Parámetro de control  $d = D_1/D_2$ . Malla mapeada de  $300 \times 300$  nodos con paso espacial de  $0.1$  u. e. Condición inicial de ruido aleatorio y de flujo nulo en la frontera. (a) y (d) Patrón hexagonal directo ( $H_0$ ) ( $d = 1$ ) e inverso ( $H_\pi$ ) ( $d = 15.46$ ), respectivamente. (b) y (c) Patrón laberíntico directo ( $d = 3.82$ ) e inverso ( $d = 9.40$ ), respectivamente. Regiones I ( $d = 1-1.83$ ), II ( $d = 1.83-4.32$ ), III ( $d = 4.32-10.90$ ) y IV ( $d = 10.90-15.46$ ), se corresponden con configuraciones en que predominan los estados de hexágonos blancos, laberintos directos, laberintos inversos y hexágonos negros, respectivamente. (e) Dependencia de la longitud de onda de los patrones con el parámetro  $d$ .

La transición morfológica experimentada por los patrones de Turing (ver Fig. 3.2) en función del ratio entre las difusividades de activador e inhibidor,  $d$ , es analizada en términos de los funcionales de Minkowski. Se ofrece una descripción alternativa al estudio mediante transformadas de Fourier, y también un método para cuantificar la proporción de estados puros que integran el patrón de Turing.

En primer lugar, se presenta el valor de funcional área  $A_w$ , el cual, como se ve en la Figura 3.3(a) experimenta un incremento conforme el ratio entre difusividades,  $d$ , se hace mayor. Ello es debido a que la transición entre estados directos e inversos conlleva un aumento de la conectividad del patrón, tal es así que para el caso extremo de los hexágonos inversos tenemos un único clúster (blanco) que comprende el 81.33 % del área del dominio total; y sin embargo para el caso de los hexágonos directos tenemos un valor inferior al 30 %. El área blanca está relacionada con la conectividad del patrón, sin embargo, no es un buen indicador para determinar la transición entre tipos de patrones diferentes.

En las Figuras 3.3(b) y 3.3(c), se muestran el número de clústeres blancos,  $C_w$ , y el área media por clúster,  $\langle A_w \rangle = A_w / C_w$ , junto con su desviación estándar. A valores bajos de  $d$  (región I) el patrón mantiene su estado de hexágonos  $H_0$ , en cambio su longitud de onda experimenta un decremento abrupto, lo que se traduce en un mayor número de clústeres blancos dentro del dominio. Sin embargo, por encima de cierto valor (región II) la conectividad del patrón aumenta para formar estructuras más conexas como los estados de bandas laberínticas, y ello implica una disminución sustancial del número de clústeres (de 100 a 40 clústeres), aun estando presente el efecto de la disminución en su longitud de onda. A valores altos de  $d$  el patrón entra en las regiones inversas (III y IV) y experimenta un decremento abrupto en  $C_w$  ( $d = 10.9$ ), pasando de 10 clústeres a solo 1 clúster blanco totalmente conexo. El área media por clúster,  $\langle A_w \rangle$ , refleja un crecimiento, de un par de órdenes de magnitud, conforme aumenta el parámetro de control, lo cual está relacionado con el hecho de que los clústeres se fusionan para formar estructuras mayores aumentando así su conectividad. A lo largo de la región I observamos como el valor del  $\langle A_w \rangle$  y su incertidumbre son mínimos, debido a que la distribución de clústeres es hexagonal directa y aproximadamente uniforme. Pero a medida que comienzan a tomar partido los estados mezcla,

(regiones II y III) el valor de la incertidumbre crece significativamente, hasta alcanzar el punto de transición entre un patrón laberíntico reverso y otro de hexágonos negros ( $d = 10.90$ ). A partir de este punto, en adelante  $P_{\text{III-IV}}$ , solamente se tiene un clúster blanco, y por lo tanto, la incertidumbre de la distribución es nula; sin embargo lo más relevante aquí es que el funcional  $\langle A_w \rangle$  presenta un escalón que caracteriza el punto de transición.

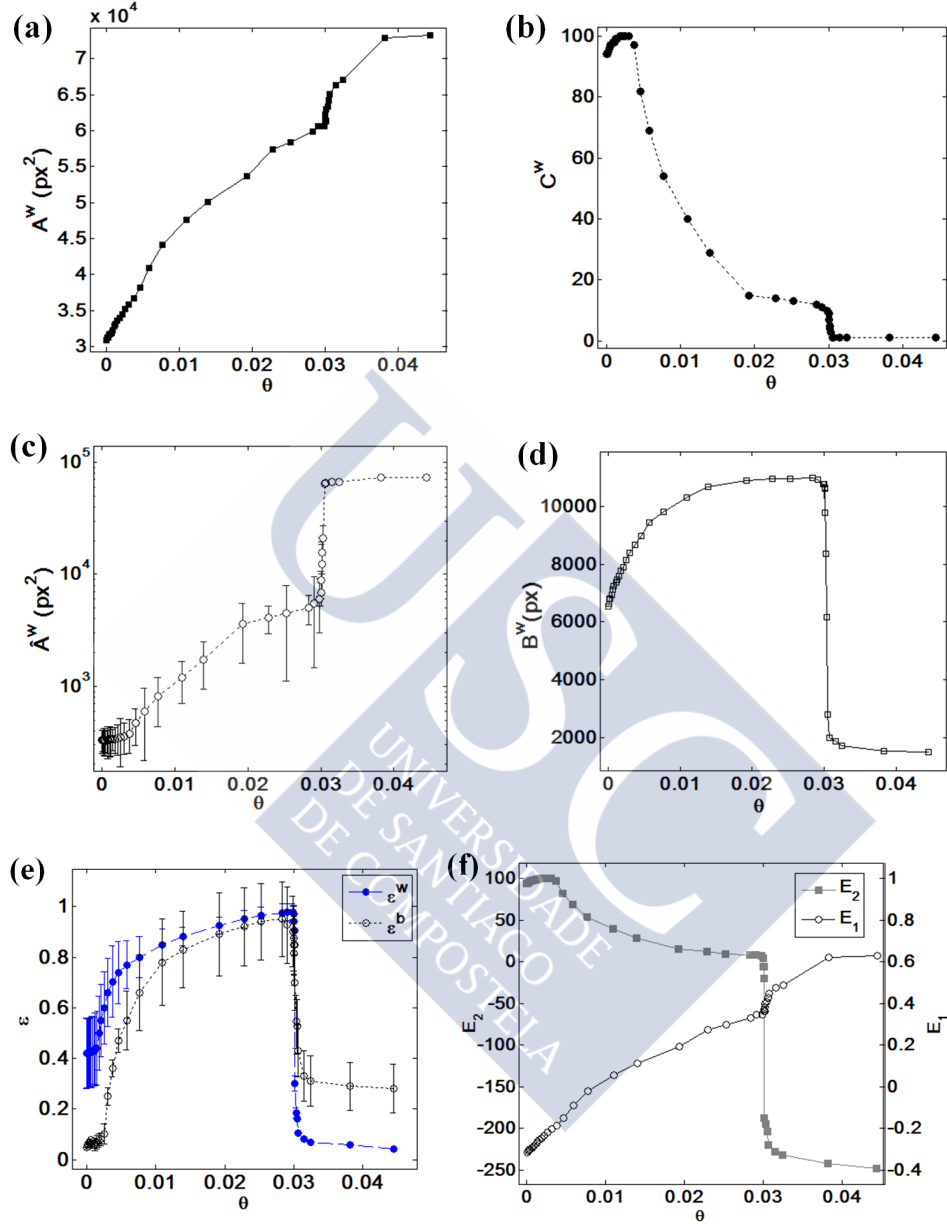
La Figura 3.3(d) muestra la longitud total de la frontera entre regiones directas e inversas,  $B$ , que presenta un comportamiento mucho más sensible al punto de transición  $P_{\text{III-IV}}$ . Nótese como justo por encima de  $d = 10.90$  el funcional decae abruptamente (en torno al 90 % de su valor) marcando la transición,  $P_{\text{III-IV}}$ , entre laberintos reversos y hexágonos negros. El hecho de que esta curva no sea simétrica se debe fundamentalmente a dos razones: primero, que como la longitud de onda sufre un decrecimiento exponencial, entonces el perímetro de los hexágonos blancos es mayor que el de los negros; y según, la respuesta de la morfología del patrón a cambios en la difusividad tampoco es lineal.

Las últimas variables analizadas son las excentricidades,  $\varepsilon_w$  y  $\varepsilon_b$ , y las características de Euler,  $E_1$  y  $E_2$ . Las excentricidades son valores medios de las distribuciones de clústeres blancos o negros, y por lo tanto, llevan asociadas sus respectivas incertidumbres (ver Fig. 3.3(e)). Esta variable guarda cierta relación con  $B$ , nótese que ambas tienen un perfil similar, ya que en general cuanto más alargado es un clúster mayor es su perímetro y también su excentricidad.

En la Figura 3.3(e), se muestra como a tasas de difusividad baja, esto ocurre en la región I,  $\varepsilon_w$  es aproximadamente igual a 0.4, lo cual indica que nuestra distribución de clústeres blancos tiene una simetría similar a la esférica, con ciertas irregularidades, véase la incertidumbre en torno al 40 %, debido una proporción de clústeres que presentan deformaciones laberínticas, esto es, un estado mezcla. Si incrementamos  $d$  desde 1.83 a 3.49 se observa como la  $\varepsilon_w$  presenta un crecimiento lineal con el ratio de difusividades, hasta alcanzar un valor cercano al 0.8. Este incremento está relacionado con el incremento de estados laberínticos. Así pues, el punto  $d = 1.83$ , en adelante  $P_{\text{I-II}}$ , constituye una transición entre los patrones hexagonales directos y las estructuras laberínticas. Por encima de  $d = 3.49$  el dominio de las estructuras laberínticas es total y  $\varepsilon_w$  toma va-

lores cada vez más cercanos a la unidad, a la vez que la incertidumbre se hace menor. Cuando el parámetro de control es tal que el sistema entra en el régimen de hexágonos inversos, punto de transición  $P_{\text{III-IV}}$ , de tal manera que en todo el dominio existe solo un clúster cuadrado blanco con un número determinado de agujeros negros, la excentricidad  $\varepsilon_w$  cae bruscamente a 0.1. Obsérvese que este valor es menor que el observado para el caso de hexágonos blancos, ello se debe a que el momento central de segundo orden de la elipse asociada a una distribución cuadrada es análogo al de una circunferencia, es decir, cercano a 0. Además, para elucidar, más si cabe, las transiciones en  $P_{\text{I-II}}$  y  $P_{\text{III-IV}}$  se analiza la excentricidad de los clústeres negros,  $\varepsilon_b$  (ver Fig. 3.3(e)). Para valores bajos de forzamiento, el valor de  $\varepsilon_b$  es cercano a 0 (debido a la presencia de un único clúster negro en el dominio), conforme el ratio  $d$  aumenta su valor tiende a la 1 (régimen de laberintos) para luego decaer abruptamente de nuevo a  $\varepsilon_b = 0.34$  (región de hexágonos negros  $\text{H}_\pi$ ).

Las características de Euler,  $E_1$  y  $E_2$ , se muestran en la Figura 3.3(f). Como se ven en la figura los hexágonos directos o punto blancos (región I) presentan una baja conectividad con  $E_2 = 100$ , ello se debe a que los clústeres se distribuyen por el dominio de manera aislada, unos de otros. Además,  $E_1$  presenta un valor negativo lo cual indica que el área negra domina sobre la blanca, esto es, estamos en la región de patrones directos. A valores intermedios del ratio de difusividades ( $d = 4.32$ )  $E_1$  alcanza un valor nulo, en este punto el área total de los patrones blancos y negros es la misma, por lo tanto este punto, en adelante  $P_{\text{II-III}}$ , marca la transición entre estructuras directas e inversas. Además, a  $d = 10.92$  el  $E_2$  toma también un valor nulo, esto indica que el número de clústeres blancos desconectados es 0, o dicho de otro modo, el patrón cambia del régimen de laberintos inversos al régimen de hexágonos inversos (punto de transición  $P_{\text{III-IV}}$ ). Nótese como este funcional toma un valor negativo elevado ( $E_2 = -200$ ), reflejo de una superficie totalmente conexa con un número finito de agujeros negros. Al igual que en otros casos, el hecho de que este funcional no tenga un perfil simétrico se debe a la disminución de la longitud de onda en el sistema.



**Figura 3.3:** Variaciones de las variables morfológicas con el cociente entre la difusividad de las especies de activador e inhibidor,  $d = D_1/D_2$ . (a) El área blanca,  $A_w$ . (b) El número de clústeres blancos  $C_w$ . (c) El área media por clúster,  $\langle A_w \rangle$ . (d) La longitud de la frontera entre regiones blancas y negras o perímetro,  $B$ . La excentricidad de los clústeres blancos y negros ( $\epsilon_w$  y  $\epsilon_b$ ) con sus respectivas incertidumbres. (f) Las características de Euler,  $E_1$  y  $E_2$ .

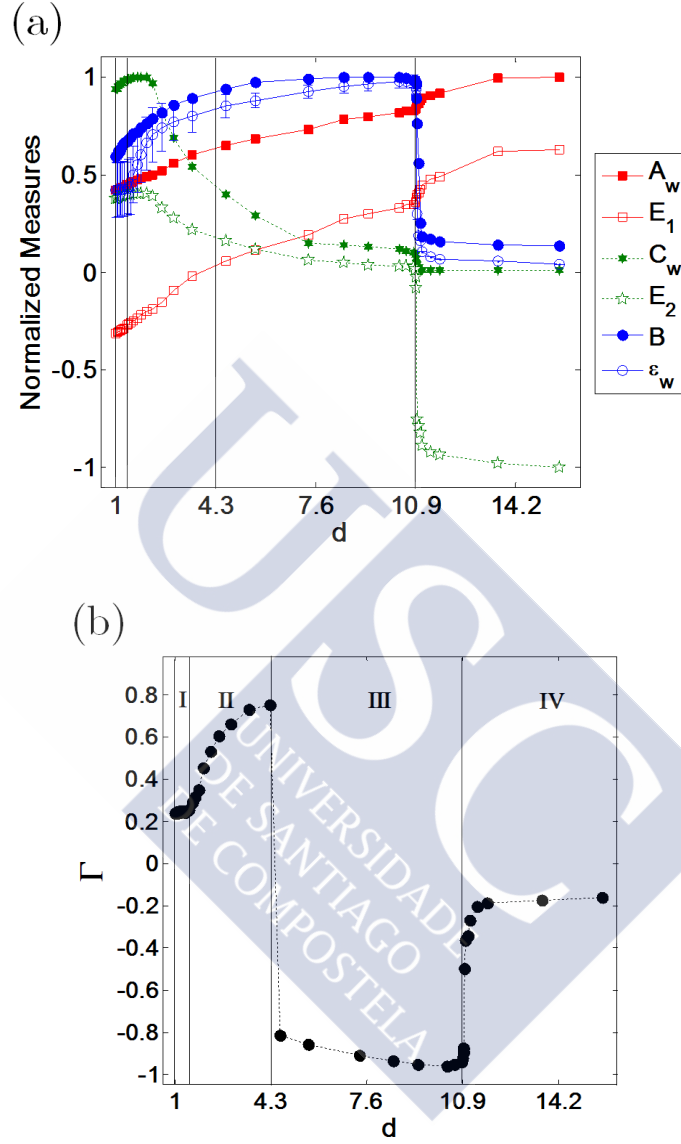
Todo el análisis anterior permite la caracterización completa de las transiciones entre patrones (puntos  $P_{\text{I-II}}$ ,  $P_{\text{II-III}}$  y  $P_{\text{III-IV}}$ ), sin embargo, es obvio que la información extraída a partir de todos los funcionales es redundante y en general ardua de tratar. Así pues, es necesario poner en común todos los funcionales y realizar una comparativa, con el fin de obtener un rasgo o característica común que permita mediante un único parámetro, combinación de todos o algunos de los anteriores, caracterizar unívocamente toda la gama de patrones observada.

La Figura 3.4(a) muestra una comparativa de todas las variables morfológicas anteriores, previamente normalizadas. Como se observa, existen fuertes correlaciones entre diferentes pares de variables como son  $A_w$  con  $E_1$ ,  $C_w$  con  $E_2$  y  $B$  con  $\varepsilon_w$ . De aquí concluimos que para realizar una descripción completa de las transiciones morfológicas, experimentadas por los patrones de Turing, no es necesario el empleo de todo el conjunto de funcionales. En este marco se introduce el parámetro  $\Gamma$  combinación de sólo dos variables morfológicas:

$$\Gamma = -\langle \varepsilon \rangle \text{sgn}(E_1) \quad (3.4)$$

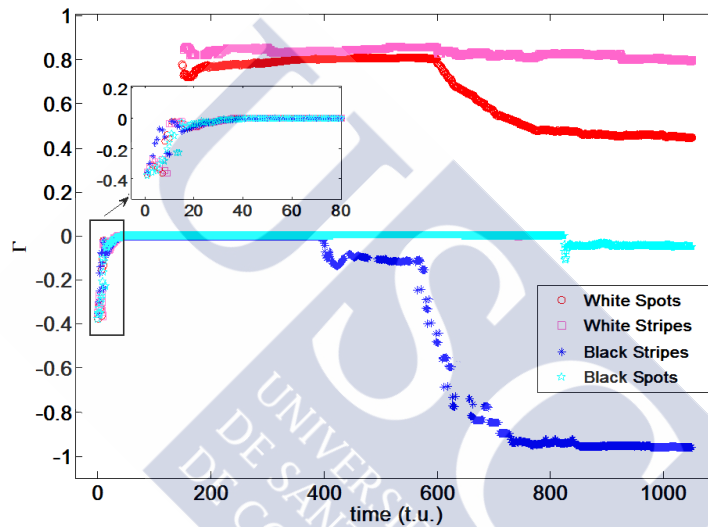
donde  $\langle \varepsilon \rangle$  es la excentricidad promedio entre  $\varepsilon_w$  y  $\varepsilon_b$ . Con este aparentemente simple parámetro se pueden distinguir entre clústeres redondos ( $\langle \varepsilon \rangle = 0$ ) o alargados tipo laberinto ( $\langle \varepsilon \rangle = 1$ ), e incluso cuantificar numéricamente los estados mezcla ( $0 < \langle \varepsilon \rangle < 1$ ); además la incorporación del signo de  $E_1$  permite identificar si se trata de un patrón directo o inverso. Dado que el parámetro, está normalizado entre  $-1$  y  $1$ , su valor es proporcional a la proporción de estados puros que integran el patrón.

De acuerdo con esto, el parámetro  $\Gamma$  es capaz de distinguir todos los patrones presentados en la Figura 3.2, discriminado cuatro regiones bien diferenciadas (I, II, III y IV) como se muestra en la Figura 3.4(b). En la región I y II  $\Gamma > 0$  indicando la presencia de estructuras directas, es decir, hexágonos o bandas blancas. Además, en el pequeño valor de  $\Gamma$  ( $\sim 0.2$ ) uniforme a lo largo de la región I indica que está compuesta en su mayor parte por clústeres circulares. Sin embargo, conforme entramos en la región II ( $P_{\text{I-II}}$ ) el parámetro crece abruptamente hasta un valor de 0.8, lo que quiere decir que el patrón ha transitado hasta la configuración de bandas laberínticas blancas.



**Figura 3.4:** (a) Comparativa entre todas las variables morfológicas normalizadas por su valor máximo absoluto.  $|A_w|_{\max} = 7.32 \times 10^4$  pixeles<sup>2</sup>,  $|B|_{\max} = 1.09 \times 10^4$  pixeles,  $|C_w|_{\max} = 100$ ,  $|E_2|_{\max} = 248$ , el resto funcionales están normalizados por definición. (b) Caracterización de las transiciones entre patrones de Turing en función del ratio de difusividades  $d = D_1/D_2$ . El parámetro  $\Gamma$  discrimina entre cuatro configuraciones distintas. Las regiones I (IV) y II (III) se corresponden con patrones directos (inversos) hexagonales y bandas blancas (negras), respectivamente.

En torno a  $d = 4.32$ ,  $\Gamma$  cambia de signo señalando una transición de estados directos a inversos ( $P_{II-III}$ ), en esta situación el patrón evoluciona cara un laberinto de bandas negras. Finalmente, la última transición ocurre para  $d = 10.43$  ( $P_{III-IV}$ ) donde el patrón pasa de un estado laberíntico a otro de hexágonos inversos; nótese como en este punto el parámetro  $\Gamma$  sufre de nuevo una transición abrupta de  $-0.9$  a  $-0.2$  debido al bajo valor de la excentricidad en estas estructuras, como ya ha sido comentado.



**Figura 3.5:** Caracterización del estado transitorio de los patrones de Turing presentados en la Figura 3.2 (a)-(d). *White Spots* o hexágonos blancos ( $H_0$ ),  $d = 1$  ('○' rojo). *White Stripes* o bandas blancas laberínticas,  $d = 3.82$  ('□' rosa). *Black Stripes* o bandas negras laberínticas  $d = 1.83$  ('\*' azul). *Black Spots* o hexágonos negros ( $H_\pi$ ),  $d = 14.46$  ('★' turquesa).

El parámetro  $\Gamma$  puede aplicarse también para caracterizar el transitorio en la simulación numérica de los patrones presentados en la Figura 3.2, esto es, su evolución desde la condición inicial (ruido aleatorio) hasta el estado estacionario de patrón de Turing bien definido. Como se muestra en la Figura 3.5 el parámetro  $\Gamma$  es capaz de describir el momento a partir del cual el patrón alcanza el estado estacionario en el tiempo, acotando así el transitorio. La condición inicial es idéntica para todas las estructuras, pero conforme transcurre el tiempo las curvas correspondientes a cada patrón sufren una bifurcación separándose unas de otras de

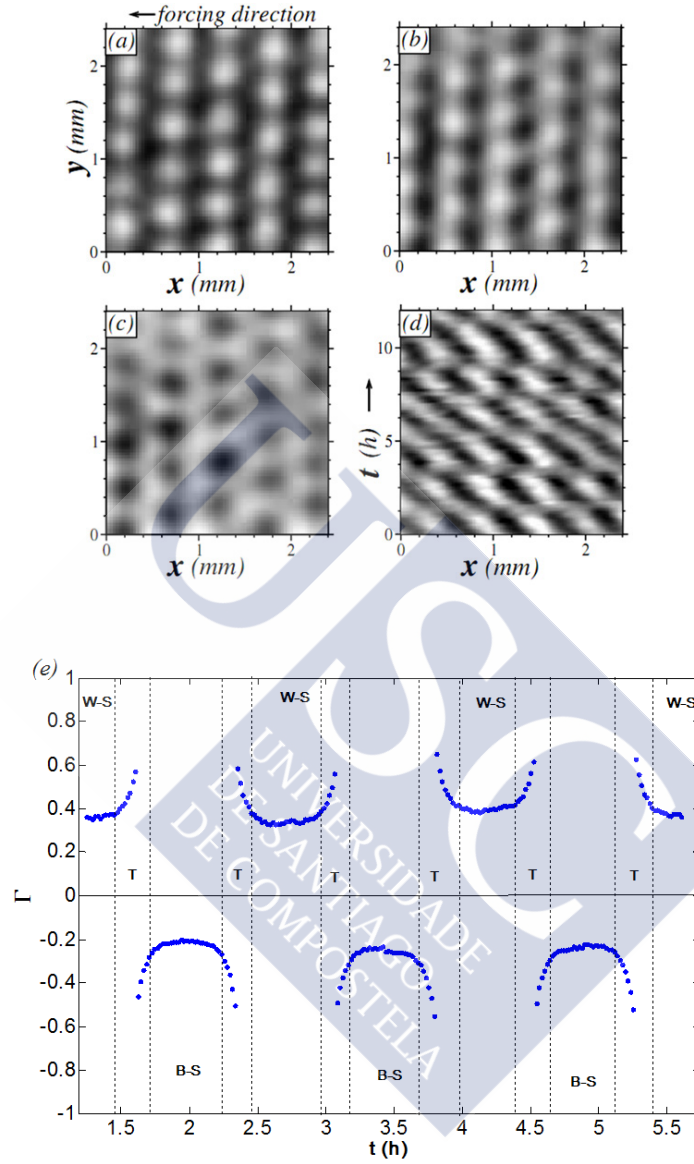


para su configuración final estacionaria. Obsérvese como las estructuras inversas presentan una excursión temporal más suave que las directas, las cuales sufren una caída abrupta que señala el final del régimen transitorio. En coherencia con los resultados mostrados en la Figura 3.4(b) el parámetro  $\Gamma$  diferencia entre los puntos hexagonales, los laberintos y sus inversos dibujando en el tiempo cuatro soluciones asintóticas diferentes.

### 3.3.2 Estudio de Patrones con Dinámica Temporal

Con el fin de enfatizar la versatilidad del parámetro  $\Gamma$ , en esta sección se utiliza para caracterizar un sistema que presenta una dinámica temporal intrínseca, tal que no alcanza una configuración estacionaria final sino que presenta oscilaciones periódicas entre dos configuraciones morfológicas bien definidas. El sistema en cuestión se corresponde con la reacción química CDIMA [Kepper *et al.*, 1991; Rudovics *et al.*, 1999] sometida a campos de luz externos [Míguez, *et al.*, 2004].

Este sistema presenta una oscilación periódica entre dos patrones de Turing de tipo hexagonal. Básicamente, la formación del patrón se lleva a cabo por procedimientos de ruptura de simetría, análogos a los vistos en el Capítulo 1. En la Figura 3.6 se muestran imágenes experimentales correspondientes a la transición morfológica experimentada por el sistema. Se observan dos estados puros de hexágonos, blancos (Fig. 3.6(a)) y negros (Fig. 3.6(c)). La transición del estado directo al inverso se efectúa en un breve período de tiempo a través de un estado mezcla de bandas (Fig. 3.6(b)), lo cual dificulta su caracterización. La dinámica temporal se muestra mediante un diagrama espacio-temporal en la Figura 3.6(d), donde se observa el carácter oscilante de la estructura. La caracterización morfológica del patrón mediante  $\Gamma$  permite determinar el tipo de estructura presente en cada instante de tiempo (Fig. 3.6(e)). Nótese que el funcional salta de la región positiva a la negativa en cada transición del estado directo (W-S) al inverso (B-S); dicho tránsito a través del estado mezcla (T), cambia la paridad de la estructura. Además, el parámetro  $\Gamma$  permite obtener de manera exacta el período de la oscilación (0.72 horas).



**Figura 3.6:** Evolución temporal de la reacción CDIMA sometida a perturbaciones de externas mediante campos de luz (por cortesía del Dr. Míguez). (a) Hexágonos blancos  $H_0$  (W-S). (b) Estado mezcla de transición (T). (c) Hexágonos negros  $H_\pi$  (B-S). (d) Diagrama espacio-temporal de las transiciones periódicas entre las estructuras (a)-(c), con el tiempo en horas. (e) Caracterización morfológica mediante  $L$  de la dinámica temporal oscilante (tiempo en horas) del sistema.

### 3.3.3 Aplicación sobre Patrones en la Naturaleza

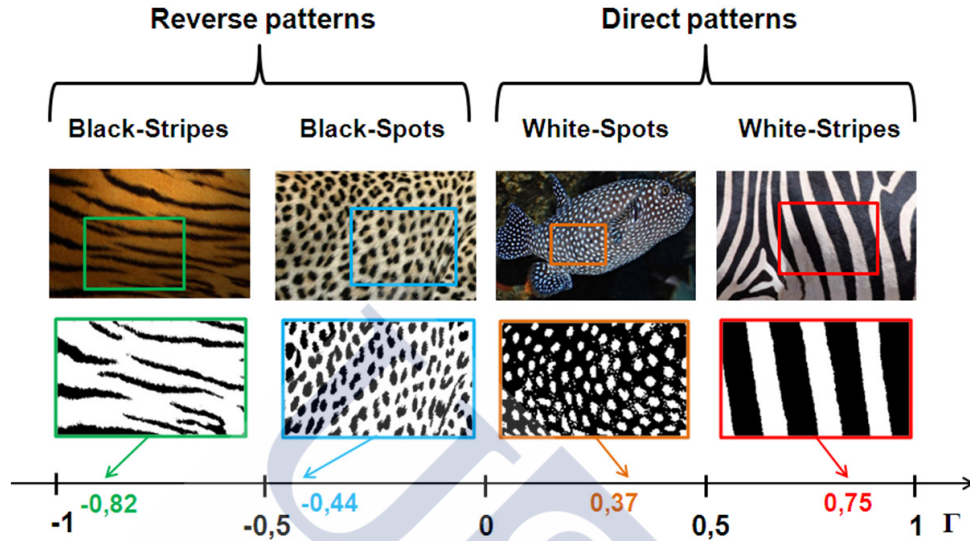
El parámetro  $\Gamma$  es también útil para caracterizar estructuras con mayor grado de complejidad que la que presentan los patrones de Turing obtenidos en sistemas tales como las reacciones BZ-AOT o CDIMA. Así pues, siguiendo los procedimientos descritos a lo largo de este capítulo, en esta sección se realiza una caracterización morfológica en términos de  $\Gamma$  de patrones existentes en las pieles de diferentes animales y peces, las cuatro especies tomadas como prototipo son: el tigre (*Panthera tigris*), el leopardo (*Panthera pardus*), el ancistrus (*Ancistrus triradiatus*) y la cebra (*Equus quagga*). En la Figura 3.7 se pueden ver las imágenes correspondientes a los patrones de piel de las especies anteriores, con su correspondiente binarización. El cálculo de  $\Gamma$  indica que el patrón de piel del tigre sigue una estructura inversa, con un valor de  $\Gamma = -0.82$ ; esta cercanía a la unidad remarca el carácter alargado de sus clústeres. Para el caso del leopardo,  $\Gamma = -0.44$ , el valor negativo indica que se trata de un patrón de piel también inverso, sin embargo, su magnitud es intermedia, por lo que el patrón estará formado principalmente por hexágonos negros con ciertas irregularidades. Finalmente, las especies ancistrus y cebra, con  $\Gamma = 0.37$  y  $0.75$ , están formadas por patrones directos, que en el caso del pez su bajo valor indica que se trata de un estado de hexágonos blancos mayoritariamente, y por el contrario para el caso de la cebra tenemos un estado de bandas blancas bien definidas.

Estos resultados están en concordancia con los resultados anteriores, y enfatizan la versatilidad de este parámetro a la hora de caracterizar morfológicamente cualquier tipo de estructura.

## 3.4 Discusión y Conclusiones

La caracterización morfológica de las transiciones experimentadas por las estructuras espacio-temporales es un tema interesante en diversas disciplinas, en particular para el caso de la Dinámica no Lineal, donde dicha caracterización es fundamental para un buen entendimiento de los mecanismos de formación de patrones como la inestabilidad de Turing. En este trabajo, se han considerado diferentes escenarios en los que las técnicas tradicionales de caracterización, como la transformada de Fourier, presentan limitaciones importantes, no siendo posible determinar de una manera cuantitativa el tipo de estructura ni las posibles transiciones ex-

perimentadas por el patrón.



**Figura 3.7:** Caracterización morfológica de patrones en el mundo natural. En la primera fila se presentan patrones correspondientes a cuatro especies: tigre, leopardo, pez ancistrus y cebra. La segunda columna corresponde con las imágenes anteriores transformadas en blanco y negro mediante el algoritmo de Otsu [Otsu, 1979]. El tigre y el leopardo presentan patrones con estructuras inversas (con  $\Gamma = -0.82$  y  $-0.44$ , respectivamente), mientras el ancistrus y la cebra están formados por patrones directos (con  $\Gamma = 0.37$  y  $0.75$ , respectivamente). Los términos: *Direct (Reverse) patterns*, *Black (White) Stripes (Spots)*, se refieren a patrones directos (inversos), bandas (hexágonos) negros (blancos), respectivamente.

Así pues, para resolver esta limitación, se propone una caracterización de los patrones de Turing, fundamentada en los funcionales de Minkowski (área, característica de Euler, etc.). Estos funcionales permiten la caracterización completa de la estructura desde un punto de vista puramente geométrico y topológico. Además, es posible definir un parámetro ( $\Gamma$ ) por composición de los anteriores, que unívocamente discrimina cualquier tipo de estructura, ofreciendo a la vez una medida de la proporción de estados puros que componen el patrón.

El análisis se aplica sobre diferentes escenarios. En un primer caso se aplican los funcionales a la transición experimentada por los patrones de Turing en función del ratio entre las difusividades de activador e inhibidor. Dicha transición se simula a partir del modelo (2.18)-(2.20). Se ob-

serva como los funcionales responden de manera sensible a los cambios en la morfología del patrón, permitiendo discriminar diferentes estados de hexágonos y laberintos. Además, existe una correlación entre algunos de ellos, que permite reducir el número de variables necesarias para la caracterización del problema a sólo dos,  $E_1$  y  $\langle \varepsilon \rangle$ . En este punto, se define el parámetro  $\Gamma$ , composición de los dos anteriores, que unívocamente asocia un valor normalizado entre  $-1$  y  $1$  a cada tipo de estructura. Además, según Mecke *et al.* las transiciones experimentadas por estos funcionales (ver Fig. 3.4) formalmente podrían entenderse como una transición de fase morfológica que caracteriza el tipo de sistema, en analogía con las transiciones de fase termodinámicas [Kondepudi, 2008]. Desde este punto de vista las transiciones  $P_{I-II}$  y  $P_{III-IV}$  serían transiciones de primer orden, mientras que la transición  $P_{II-III}$  sería de segundo orden.

Finalmente, con el fin de testear la versatilidad del parámetro  $\Gamma$  se aplica a otros sistemas con morfologías y dinámicas diferentes. El caso de los patrones de Turing desarrollados en la reacción CDIMA sometida a campos de luz se observa una dinámica temporal periódica que se detalla en la Figura 3.6. El parámetro  $\Gamma$  ofrece una descripción de los estados morfológicos por los que pasa el sistema y además permite la cuantificación precisa del período de la oscilación. Por otro lado, el estudio realizado sobre los exóticos patrones que configuran las pieles de muchas especies en la Naturaleza, permite la clasificación unívoca de sus morfologías en una escala definida por el parámetro  $\Gamma$ .

Concluyendo, este método de caracterización a partir de los funcionales de Minkowski, resulta efectivo en diferentes contextos, desde patrones con dinámica estacionaria o temporal hasta patrones en la Naturaleza. A tenor de la universalidad de los resultados anteriores, el parámetro  $\Gamma$  resulta susceptible de ser aplicado en otros sistemas que formen estructuras espacio-temporales, tanto para la caracterización del tipo de geometría de los patrones como para la determinación de las posibles transiciones entre uno u otros estados morfológicos.



## Capítulo 4

# Modelización del Transporte Difusivo Inducido por Campos Externos

**Resumen.** *La presencia de campos externos sobre un fluido reactivo como la reacción BZ-AOT, puede originar modificaciones en los mecanismos de transporte. En el presente capítulo<sup>†</sup>, se caracterizará el régimen del transporte en el sistema BZ-AOT, mediante la determinación del espesor de la capa límite, para las dos perturbaciones detalladas en los capítulos anteriores. En ambos casos es posible realizar una descripción mediante el formalismo de la Mecánica Estadística de las colectividades canónicas con el fin de obtener diferentes observables mesoscópicos, como el momento cuadrático medio de las partículas del sistema o incluso sus coeficientes de difusión. Además, la energía extra suministrada sobre sistema puede ser entendida en términos del teorema de equipartición.*

<sup>†</sup> Basado en [Guiu-Souto *et al.*, 2011] y [Guiu-Souto *et al.*, 2013b].

### 4.1 Introducción. Régimen de Capa Límite

Como se ha visto a lo largo de los capítulos anteriores el fenómeno de autoorganización, y particularmente la inestabilidad de Turing, está gobernado por la teoría de la Dinámica no Lineal de los sistemas de reacción-convección-difusión (Ec. (1.2)), siendo altamente sensibles a cambios en el transporte difusivo.

La introducción de campos externos en un sistema fluido, similar al sistema BZ-AOT, puede generar un transporte convectivo comparable o incluso que domine sobre los procesos difusivos. Véase el caso de la inestabilidad de Faraday [Kameke *et al.*, 2012] inducida por la aplicación de un movimiento oscilatorio normal a la superficie de un sistema fluido

cuasi-bidimensional, el cual, dicho sea de paso, guarda una gran analogía con el experimento de modulación de la gravedad desarrollado en la presente memoria (ver Sec. 2.4). Otro ejemplo es la inestabilidad de Rayleigh-Bénard [Getling, 1998] donde la convección se debe a un acoplo entre la densidad del fluido y un gradiente de temperaturas; o la inestabilidad de digitación viscosa [Homsy, 1987; Gérard & Wit, 2009] generada por la interacción de la viscosidad del fluido con el campo de velocidades a través de la ley de Darcy [Darcy, 1856]. Así pues, en todos estos casos el tipo de estructura final surge exclusivamente por el efecto de la convección. Sin embargo, existen también perturbaciones externas que solamente afectan al transporte difusivo, y donde la teoría de reacción-difusión es totalmente válida, como es el caso de gradientes de temperatura o campos eléctricos aplicados sobre los sistemas BZ y BZ-AOT [Muñuzuri *et al.*, 1996; McIlwaine *et al.*, 2009; Carballido-Landeira *et al.*, 2010], o también el del empleo campos de luz en sistemas CDIMA [Peña *et al.*, 2003; Míguez *et al.*, 2006].

En este punto surge la cuestión de si los campos externos aplicados en esta memoria al sistema fluido BZ-AOT son lo suficientemente intensos como para generar un transporte por convección importante. Cabe decir, que dada la novedad de la utilización de este tipo de forzamientos mecánicos (por modulación de gravedad y por fuerzas centrífugas) en medios activos tales como la reacción BZ-AOT o similares, no existen precedentes en la literatura con los que comparar y poder dar una respuesta sencilla a esta cuestión.

Por lo tanto, para determinar el tipo de régimen en el que se encuentra nuestro sistema calculamos el espesor de la capa límite del fluido presente en el reactor (ver Fig. 2.11). Para determinar dicho espesor partimos del modelo de Blasius de capa límite [Blasius, 1908], el cual es válido para fluidos que se encuentran en régimen laminar, incompresibles y con geometría de disco plano. La condición de flujo incompresible es plausible en un sistema en fase líquida como el BZ-AOT, y las dimensiones del reactor químico también garantizan la aproximación de capa delgada. Si bien, para verificar que el flujo es laminar ha de calcularse previamente el número de Reynolds característico del fluido:



$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \quad (4.1)$$

donde  $\rho$  y  $\mu$  son la densidad y la viscosidad dinámica del fluido y  $u$  y  $L$  son una velocidad y una longitud características del sistema. Según los cálculos realizados en el Apéndice A, el número de Reynolds de nuestro fluido está acotado entre 14 y 100, con lo cual el flujo puede ser considerado laminar, verificándose así la tercera condición para el modelo de Blasius. De esta forma el espesor de capa límite,  $\delta$ , de nuestro fluido puede ser calculado mediante:

$$\delta = 4.91 \sqrt{\frac{\mu x}{\rho u}} \quad (4.2)$$

donde  $x$  es la dimensión característica longitudinal del sistema, esto es el diámetro del reactor. De este modo, se obtiene un espesor de capa límite del orden de 10 mm (ver Apéndice A), que resulta unas cien veces superior al espesor del reactor (80  $\mu\text{m}$ ). Esto indica que el fluido se encuentra totalmente en régimen de capa límite [Kundu & Cohen, 2002]. Y por lo tanto, los fenómenos de convección son despreciables en nuestro sistema, de modo que el mecanismo de transporte es debido puramente los procesos difusivos (Ec. (1.3)).

Según [Haken, 1984], el comportamiento de un sistema fluido se puede describir de manera diferente según cuál sea la escala de aproximación. A nivel microscópico, se trataría con el movimiento de cada átomo o molécula individualmente. A nivel mesoscópico, se consideraría una región que contenga suficientes moléculas como para poder definir, concentraciones, densidades, temperaturas, etc. pero tal que ninguna propiedad macroscópica pueda ser vista. Y por último, a nivel macroscópico es en el que aparecería el fenómeno de autoorganización y la formación de estructuras espacio-temporales como por ejemplo los patrones de Turing. En este marco, Haken asume que la transición del nivel microscópico al macroscópico se consigue a través de la mecánica estadística clásica capaz de obtener observables extrapolables al nivel mesoscópico, donde rigen las ecuaciones que gobiernan desde la cinética de las especies en una reacción química (reacción-difusión), hasta la hidrodinámica del fluido

[Acheson, 1990]. Estos modelos de ecuaciones contienen, pues, la no linealidad necesaria para que ocurran los mecanismos de ruptura de simetría responsables del fenómeno de la autoorganización, originando una estructura espacio-temporal macroscópica.

Por lo tanto, es plausible pensar que la energía extra aportada al sistema por los campos externos ha de repercutir de algún modo en los mecanismos de transporte. Además, dado que los fenómenos convectivos son despreciables en nuestro sistema, por consideraciones de capa límite, la energía extra contribuirá principalmente a los mecanismos de transporte difusivo. Así pues, para el estudio de los coeficientes de difusión en el sistema se plantea un tratamiento mecánico-estadístico desde el punto de las colisiones entre partículas a nivel microscópico. Posteriormente, dicha influencia será trasladada al nivel de las ecuaciones de reacción-difusión (mesoscópico) viendo las modificaciones que se generan en la autoorganización macroscópica, lo cual será desarrollado en los Capítulos 5 y 6.

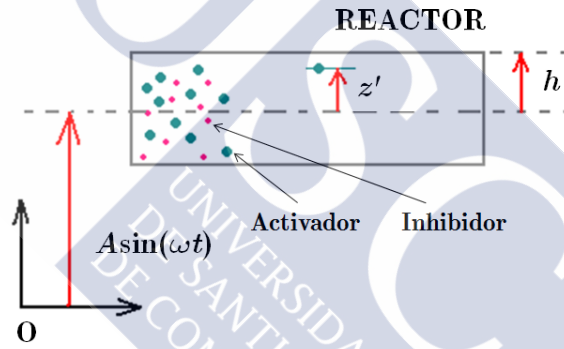
Así pues, en el presente capítulo para la determinación de las propiedades de las partículas u observables (momento, recorrido libre medio,...) se realizará mediante los procedimientos de la mecánica estadística en el marco de la colectividad canónica [Tolman, 1938]. Se desarrollarán dos estudios paralelos con el fin de entender cómo afectan a las difusividades de las especies de activador e inhibidor dos forzamientos externos de naturaleza bien distinta. De un lado, en la Sección 4.2, una perturbación homogénea que consiste en una modulación periódica de la intensidad del campo gravitatorio; y de otro, en la Sección 4.3, una fuerza centrífuga que introduce una anisotropía en el sistema. Con el fin de entender cómo se distribuye la energía extra asociada a estos campos entre los grados de libertad del sistema, en la Sección 4.5, se realiza un estudio de la equipartición de la energía.

## 4.2 Modulación del Campo Gravitatorio. Difusión Homogénea

La aplicación de una modulación periódica de la intensidad del campo gravitatorio normal al sistema cuasi-bidimensional BZ-AOT (ver Fig. 2.12) introduce una perturbación homogénea en todo punto del medio químico. La respuesta del sistema frente a tal perturbación, será estudiada en términos de las principales especies que gobiernan el comporta-

miento global de la reacción, estas son, el activador y el inhibidor. Como ya ha sido comentado a lo largo de la Sección 2.2, las difusividades de estas especies son diferentes, ya que el activador se asume solidario al movimiento de la micela, y por lo tanto, su coeficiente de difusión resulta dos órdenes de magnitud menor que el del inhibidor, en ausencia de campos externos.

El primer paso, para ver cómo influye el campo externo en las difusividades anteriores, es caracterizar el movimiento de las especies. Así pues, se establece como sistema de referencia del estudio el laboratorio, de tal manera que la posición de cada partícula se obtiene a partir de la composición vectorial del movimiento de oscilación vertical debido a la perturbación, más el movimiento de las fluctuaciones térmicas en el interior del reactor. Véase el esquema en la siguiente figura:



**Figura 4.1:** Esquema del sistema de referencia en laboratorio (O) para modulación del campo gravitatorio. La caja representa el reactor en cuyo interior se encuentran las partículas de activador e inhibidor.  $A$  y  $\omega$  son la amplitud y la frecuencia angular de la perturbación,  $h$  es el semiespesor del reactor y  $z'$  es la coordenada vertical del movimiento térmico de las partículas.

Por lo tanto, el vector posición resultante, de acuerdo con este sistema de referencia es:

$$\mathbf{r} = x \hat{\mathbf{x}} + y \hat{\mathbf{y}} + z \hat{\mathbf{z}} = x' \hat{\mathbf{x}} + y' \hat{\mathbf{y}} + (z' + A \sin(\omega t)) \hat{\mathbf{z}} \quad (4.3)$$

donde  $x'$ ,  $y'$  y  $z'$  representan la posición de la partícula en el interior del reactor debida a fluctuaciones térmicas,  $A$  y  $\omega$  la amplitud y frecuencia de la modulación, respectivamente. Obsérvese también que en general se

puede aproximar  $z \sim A \sin(\omega t)$ , pues  $A \sin(\omega t) \gg z'$  salvo en un cierto intervalo de tiempo de medida finita. Por lo tanto, la componente vertical de la aceleración del sistema aparece modulada de la siguiente forma:

$$\ddot{z} \hat{\mathbf{z}} = -g_0 \hat{\mathbf{z}} - \omega^2 A \sin(\omega t) \hat{\mathbf{z}} \quad (4.4)$$

donde  $g_0$  es el valor de la aceleración de la gravedad. Así pues, a tenor de esta expresión se ve que el tipo de perturbación aplicada constituye una modulación armónica, con periodicidad temporal, de la intensidad del campo gravitatorio.

Una vez caracterizado el movimiento queda determinada también la energía del sistema. De modo que el hamiltoniano para una partícula cualquiera en el reactor, ignorando las contribuciones asociadas al potencial gravitatorio<sup>10</sup>, es:

$$H_{grav} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + p_z \omega \sqrt{A^2 - z^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \quad (4.5)$$

donde  $m$  es la masa de la partícula (activador o inhibidor),  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  con  $p_x = m \dot{x}$  (análogo para  $y, z$ ). El primer término del hamiltoniano representa la contribución de las velocidades asociadas al movimiento errático térmico, el segundo término da cuenta del acoplo entre la perturbación y movimiento libre de las partículas y el último término representa la energía asociada al movimiento armónico. Este hamiltoniano supone una corrección al hamiltoniano de un gas ideal de partículas aisladas [Diu *et al.*, 1989].

El hamiltoniano del sistema contiene toda la información necesaria para aplicar los procedimientos de la Mecánica Estadística [Landau & Lifshitz, 1988]. Por lo tanto, la función de partición canónica (nótese que es factorizable) para una partícula del sistema es:

<sup>10</sup>La energía potencial gravitatoria sufre una variación poco significativa y por lo tanto se puede despreciar, pues los cambios en la posición vertical del reactor son inferiores a 1 cm.

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{h^3} \int_{\Omega} d\Omega_Q d\Omega_P \exp(-\beta H_{grav}) = \\
&= \frac{S}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \int_{-A}^A dz \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2 z^2}{2}\right)
\end{aligned} \tag{4.6}$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $S$  la superficie del reactor químico donde se aloja la reacción BZ-AOT. Por otro lado,  $\Omega$  es el espacio de posiciones y momentos generalizados, tales que  $\Omega = \Omega_Q \times \Omega_P \rightarrow V \times \mathbb{R}^3$ , con  $(x, y, z) \in V$ , tal que  $(x, y) \subset S$  y  $z \subset [-A, A]$ ,  $d\Omega_Q = dx dy dz$  y  $d\Omega_P = dp_x dp_y dp_z$ . Atendiendo a la expresión anterior, se ve que el integrando es semidefinido positivo, o sea que  $Z$  es también positiva, de manera que al aumentar la amplitud de forzamiento,  $A$ , o la frecuencia de oscilación,  $\omega$ , la función de partición aumenta de manera monótona. Esto indica que el número de microestados compatibles con el macroestado dado es mayor, debido al aporte de energía extra en el sistema.

Además, es posible encontrar una expresión analítica de  $Z$  en serie de potencias (ver Apéndice B.1) obteniéndose así:

$$Z = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta m \omega^2 A^2)^n}{2^n (2n+1)n!} \tag{4.7}$$

donde  $V = 2AS$  es el volumen del espacio de fases de posiciones de las coordenadas generalizadas. De una manera similar<sup>11</sup> puede calcularse también la expresión de otro observable, el momento cuadrático medio:

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle \approx \frac{m}{\beta} \left( 3 + \frac{1}{2} \beta m \omega^2 A^2 \right) \tag{4.8}$$

cuando el forzamiento es cero, éste coincide con el momento de las partículas de un gas ideal libre. En el cálculo de esta expresión analítica se ha supuesto que  $\beta m \omega^2 A^2 \ll 1$ , lo cual es cierto para nuestras condiciones

<sup>11</sup>Véase el Apéndice B.2 para un mayor detalle en los cálculos.

experimentales (véase el Apéndice B.1). Para esta aproximación el orden de la teoría es  $O(\omega^2 A^2)$ . Esta asunción, en otras palabras, quiere decir que la contribución de la perturbación es significativamente menor que la debida a fluctuaciones térmicas, pues en definitiva  $m\omega^2 A^2 \ll k_B T$ . Es importante indicar también, que a pesar de que el aporte de energía extra se produce sobre la dirección del eje  $z$ , los mecanismos de colisión molecular la distribuyen, a través de los grados de libertad internos, por todo el volumen, originando un aumento global del momento lineal cuadrático medio.

Para calcular los coeficientes de difusión de las partículas del reactor, es necesario estimar dos observables más: el número de colisiones,  $B$ , y el recorrido libre medio  $l_{mean}$  [Huang, 1987]. Como su nombre indica el número de colisiones,  $B$ , da cuenta el número de colisiones que ocurren por unidad de tiempo y volumen en un punto del espacio. Con el fin de simplificar los cálculos y poder obtener una expresión manejable, se han considerado las colisiones entre especies del mismo tipo, esto es, activador-activador (1-1) e inhibidor-inhibidor (2-2). La contribución debida a las colisiones tipo 1-2 ha sido despreciada en el cálculo de  $B$ . La razón se debe a que el inhibidor puede difundir a través de la micela, sin casi interaccionar, debido a su carácter apolar [Vanag, 2004].

De este modo, el número de colisiones que resulta es:

$$B = \int_{\mathbb{R}^6} n_a f(\mathbf{p}_a) d\Omega_{p,a} n_b f(\mathbf{p}_b) d\Omega_{p,b} \sigma \left| \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} - \frac{\mathbf{p}_b}{m_b} \right| \approx \frac{6n^2 \sigma}{\sqrt{\beta m (3 + \frac{1}{2} \beta m \omega^2 A^2)}} \quad (4.9)$$

donde  $a$  y  $b$  son los subíndices que etiquetan a dos partículas indistinguibles del mismo tipo (activador o inhibidor), susceptibles de colisionar, por lo tanto,  $m = m_a = m_b$ . La sección eficaz total de colisión se denota por  $\sigma$  y el número de partículas por unidad de volumen como  $n$  ( $= n_a = n_b$ ). El término  $f(\mathbf{p}_i) d\Omega_{p,i}$  representa la función de densidad de probabilidad de momento de la partícula  $i = a, b$ . El desarrollo de los cálculos realizados para la determinación de este observable puede verse en el Apéndice B.2.

La expresión de la distancia promedio que recorren dichas partículas

entre dos colisiones sucesivas, o recorrido libre medio, será:

$$l_{mean} = \frac{n}{2B} \langle \mathbf{v} \rangle \approx \frac{1}{12n\sigma} \left( 3 + \frac{1}{2} \beta m \omega^2 A^2 \right) \quad (4.10)$$

donde  $\langle \mathbf{v} \rangle = \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle} / m$ . Obsérvese como dicha distancia es directamente proporcional a la magnitud de la perturbación.

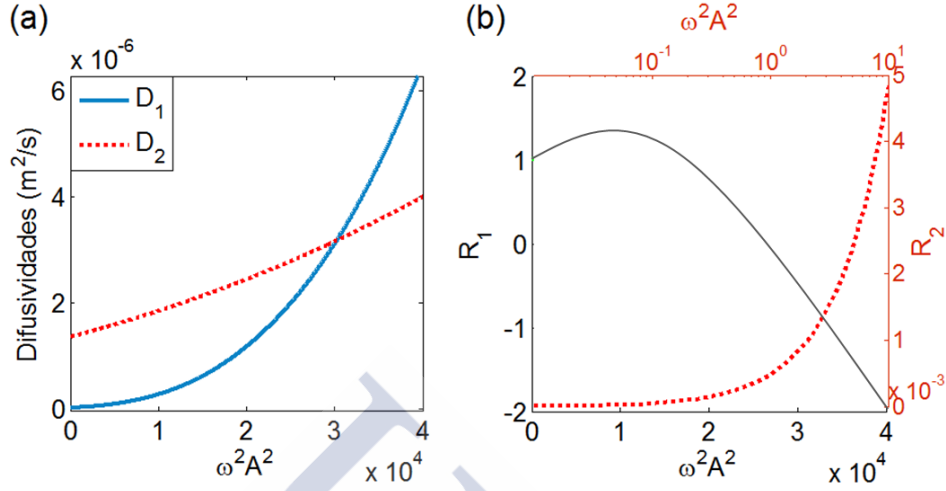
Finalmente, se presenta el valor para los coeficientes de difusión [Huang, 1987] de cada especie:

$$D_i = \frac{\langle \mathbf{v} \rangle l_{mean}}{2} \approx \frac{D_i^0(\beta, m_i)}{3\sqrt{3}} \left( 3 + \frac{1}{2} \beta m_i \omega^2 A^2 \right)^{3/2} \quad (4.11)$$

donde el índice  $i = 1, 2$  hace referencia a las especies de activador e inhibidor, respectivamente.  $D_i^0(\beta, m_i)$  representa el coeficiente de difusión de las partículas libres, en ausencia de perturbación:

$$D_i^0(\beta, m_i) = \frac{1}{8n\sigma_i} \sqrt{\frac{3}{\beta m_i}} \quad (4.12)$$

Como se muestra en la Figura 4.2 en ausencia de forzamiento ( $\omega^2 A^2 = 0$ ) los coeficientes de difusión decrecen conforme aumenta la masa de la partícula. Esto justifica el hecho de que el coeficiente de difusión libre del activador,  $D_1^0$ , sea mucho menor que el del inhibidor,  $D_2^0$ , pues  $m_1 \gg m_2$  (ver Apéndice B.1). Sin embargo, conforme aumenta el forzamiento, los coeficientes de difusión de la especie más pesada experimentan un crecimiento más rápido que el de la especie ligera, llegando a un punto en el cual la tendencia se invierte, difundiendo más rápido las especies pesadas, como se ilustra en la Figura 4.2. Ello es debido a los grados de libertad que la perturbación introduce en el sistema,  $\frac{1}{2} \beta m \omega^2 A^2$ , de manera que las partículas con una masa mayor capturan mayor energía.



**Figura 4.2:** (a) Variación de la difusividad con la magnitud de la perturbación.  $D_1$  y  $D_2$  son los coeficientes de difusión de las especies de activador e inhibidor, respectivamente. (b) Ratios de difusividades ( $D_2, D_1$ ) con el forzamiento respecto de las difusividades libres ( $D_1^0, D_2^0$ ). La gráfica interior refleja el incremento de la difusividad con el ratio  $R_2$  para el rango de forzamientos experimentales,  $\omega^2 A^2 \in [0, 7] \text{ m}^2/\text{s}^2$ , donde la teoría ( $O(\omega^2 A^2)$ ) es válida.  $R_1 = (D_2 - D_1)/(D_2^0 - D_1^0)$  y  $R_2 = 1 - D_2 D_1^0 / D_1 D_2^0$ . El resto de parámetros utilizados son  $D_1^0 = 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$ ,  $D_2^0 = 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{s)}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $m_1 = 2500 \text{ uma}$  y  $m_2 = 159 \text{ uma}$ .

Para la caracterización de la variación relativa entre los coeficientes de difusión del activador e inhibidor se han definido dos ratios:

$$R_1 = \frac{D_2 - D_1}{D_2^0 - D_1^0}; \quad R_2 = 1 - \frac{D_2 / D_1}{D_2^0 / D_1^0} \quad (4.13)$$

$R_1$  da cuenta de la diferencia entre los coeficientes de difusión permitiendo caracterizar puntos de inversión en los que el activador comienza a difundir más rápido que el inhibidor.  $R_2$  permite cuantificar el incremento relativo entre los coeficientes de difusión ( $d = D_2/D_1$ ), respecto del estado libre. La caracterización de los anteriores ratios es importante ya que, como ha sido visto en la Sección 1.3, repercuten directamente en formación de los patrones de Turing.

Nótese que el punto de inversión ( $\omega^2 A^2 = 3 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ) en el cual el coeficiente del activador supera al del inhibidor (ver ratio  $R_1$  en Fig. 4.2(b)), está fuera del rango de validez de la teoría  $O(\omega^2 A^2)$ , puesto que



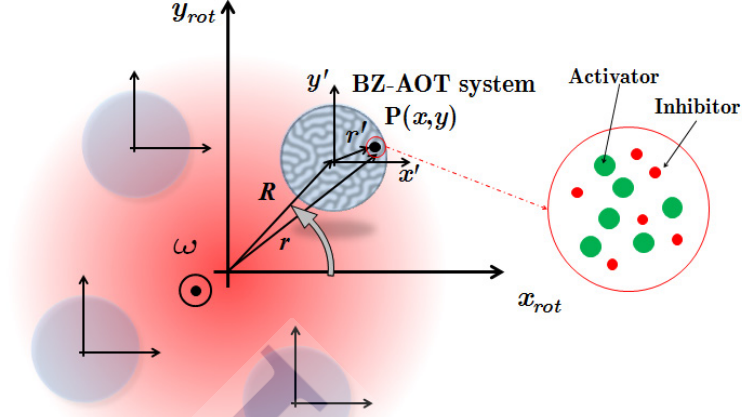
$\beta m_1 \omega^2 A^2 \sim 40$ . Si bien, la gráfica ilustra el mecanismo por el cual las especies más masivas experimentan un crecimiento mayor en su difusividad con la perturbación.

Lógicamente, el mecanismo actúa también en el rango  $\beta m_1 \omega^2 A^2 \ll 1$ , en el cual la teoría  $O(\omega^2 A^2)$  si es efectiva, aunque los cambios en los coeficientes de difusión son mucho menores. La sutil variación en las difusividades de activador e inhibidor dentro del rango de los forzamientos alcanzados en los experimentos ( $\omega^2 A^2 \in [0, 7] \text{ m}^2/\text{s}^2$ ) se puede ver a través del ratio  $R_2$  en la Figura. 4.2(b). Con todo, como se verá en los siguientes capítulos, debido a la no linealidad de nuestro sistema, pequeñas modificaciones en los coeficientes de difusión, como las mostradas en la Figura 4.2(b), son suficientes como para afectar a la autoorganización macroscópica de los patrones Turing.

### 4.3 Campo de Fuerzas Centrífugas. Difusión Anisótropa

La aplicación de un campo de fuerzas centrífugas axial sobre el sistema BZ-AOT (ver Sec. 2.2), guarda cierta similitud formal con el estudio de modulación del campo gravitatorio, si bien, en este caso la perturbación, al depender fuertemente de la distancia al eje de giro ( $R$ ), introduce una anisotropía en el sistema. Esto es, para una misma frecuencia de giro ( $\omega$ ) los puntos del sistema más alejados del eje de giro experimentarán una fuerza centrífuga mayor.

De manera similar al desarrollo realizado en la sección anterior, en primer lugar se caracteriza el movimiento al que están sometidas las especies activadora e inhibidora. Como se indica en el esquema de la Figura 4.3, el sistema BZ-AOT describe circunferencias de radio,  $R$ , con una frecuencia angular,  $\omega$ . Por lo tanto, el movimiento de las partículas de activador e inhibidor referenciado al laboratorio, estará compuesto por un movimiento circular uniforme más el movimiento debido a las fluctuaciones térmicas inherentes al sistema BZ-AOT.



**Figura 4.3:** Esquema del sistema de referencia adoptado para el estudio del campo de fuerzas centrífugas.  $\omega$  es la frecuencia angular del giro, y  $R$  la distancia desde el eje de giro al sistema BZ-AOT.

Entonces la posición de una partícula (activador o inhibidor) referida al sistema de referencia del laboratorio es:

$$\mathbf{r}(x, y, z) = \mathbf{R} + \mathbf{r}' = (x' + x_{rot}) \hat{\mathbf{x}} + (y' + y_{rot}) \hat{\mathbf{y}} + z' \hat{\mathbf{z}} \quad (4.14)$$

donde  $x_{rot} = R \cos(\omega t)$  y  $y_{rot} = R \sin(\omega t)$ . Las coordenadas  $(x', y', z')$  indican la posición de las partículas debida a fluctuaciones térmicas, con respecto al reactor. Nótese que el campo de velocidades tiene una componente térmica y otra de rotación:

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \mathbf{v}' + \mathbf{v}_{rot} = \\ &= (v'_x \hat{\mathbf{x}} + v'_y \hat{\mathbf{y}} + v'_z \hat{\mathbf{z}}) + \omega R (-\sin(\omega t) \hat{\mathbf{x}} + \cos(\omega t) \hat{\mathbf{y}}) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Por lo tanto, el hamiltoniano del sistema es:

$$H_{rot} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega R^2 + \omega (p_y x_{rot} - p_x y_{rot}) \quad (4.16)$$

donde  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  tal que  $p_x = m \partial_t x'$ ,  $R$  es la distancia al centro de rotación,  $\omega$  la frecuencia angular de giro, y  $m$  la masa de la partícula. El

primer y el segundo término del hamiltoniano representan, respectivamente, la energía cinética de las fluctuaciones térmicas y la debida al movimiento rotatorio. El último término es el momento angular de las partículas que surge del acoplamiento entre el movimiento de rotación y la velocidad térmica de las partículas.

Para estimar los coeficientes de difusión de las partículas sometidas a la influencia de este campo externo se procederá previamente al cálculo de ciertos observables mecánico-estadísticos (ver Apéndice B.3) análogos a los obtenidos en el estudio de modulación de la gravedad.

Así pues, el primero de estos observables es la función de partición canónica del sistema, que para el hamiltoniano (4.16) resulta, además factorizable. Entonces para una partícula dada:

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{\Omega} d\Omega_Q d\Omega_p \exp(-\beta H_{rot}) = \frac{S(R)}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (4.17)$$

donde  $S(R) = 2\pi R l_z$ , donde  $l_z$  es el espesor del reactor químico,  $d\Omega_Q = R d\varphi dz$  y  $d\Omega_p = dp_x dp_y dp_z$ . El espacio de fases, está restringido tal que  $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3$ ,  $z \in [0, l_z]$  y  $\varphi \in [0, 2\pi]$ .

El momento cuadrático medio puede obtenerse de manera analítica (ver Apéndice B.3) para el hamiltoniano de rotación (4.16):

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \left( \frac{m}{\beta} \right) \left[ 3 + \beta m \omega^2 R^2 \right] \quad (4.18)$$

Hasta ahora,  $Z$  y  $\langle \mathbf{p}^2 \rangle$  han sido obtenidos de manera exacta por lo que son válidos para todo orden  $O(\omega^2 R^2)$ . Véase como al aumentar tanto la frecuencia de la oscilación como la distancia al centro de giro, el momento de las partículas es mayor.

Para el cálculo de los coeficientes de difusión de las partículas sometidas a este campo externo, ha de estimarse previamente el número de colisiones,  $B$ , y el recorrido libre medio,  $l_{mean}$ . Nótese que al tratarse del mismo sistema químico que para el caso de modulación de la gravedad, la asunción de no interacción entre partículas de especies diferentes (activador-inhibidor) es válida también aquí. Así pues, el número de colisiones por unidad de tiempo y volumen entre partículas idénticas (clásicas)

de la misma especie es:

$$B \approx \frac{6n^2\sigma}{\sqrt{\beta m(3 + \beta m\omega^2 R^2)}} \quad (4.19)$$

donde se ha considerado la aproximación  $\beta m\omega^2 R^2 \ll 1$  (ver Apéndice B.3). Si bien, esta expresión es formalmente muy parecida a la obtenida con el forzamiento por vibración vertical (Ec. (4.9)), su significado físico es totalmente diferente, ya que en el primer caso el parámetro  $A$  representa una amplitud constante, sin embargo,  $R$  toma valores diferentes dependiendo de la posición al centro de giro, lo que introduce una anisotropía en el sistema.

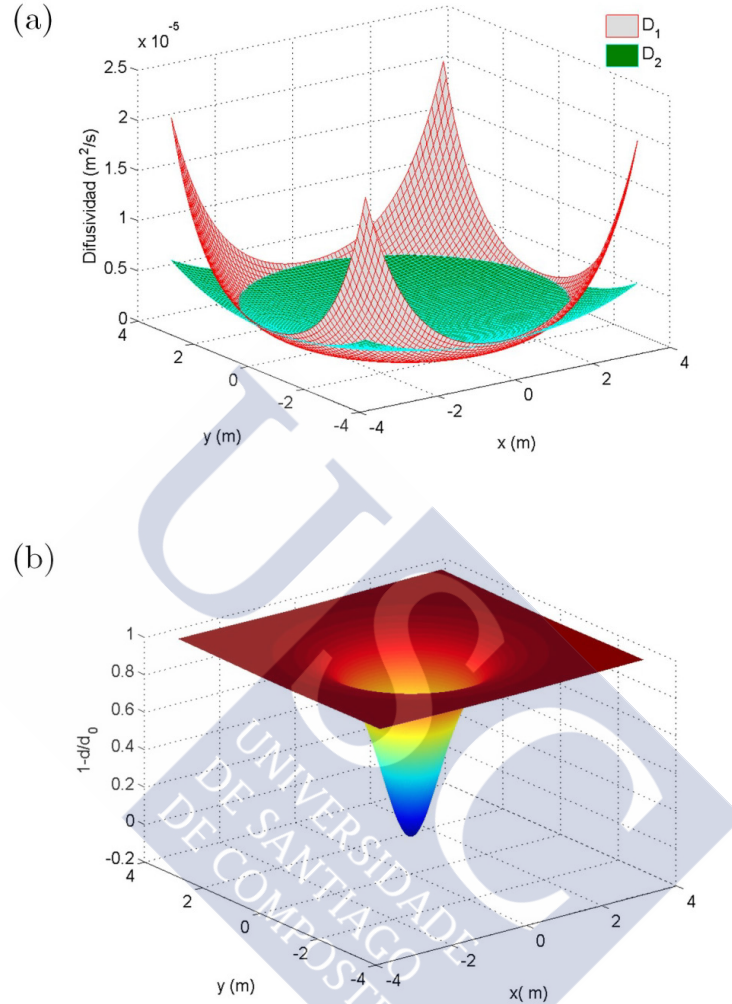
La expresión para el recorrido libre medio de una partícula en presencia de forzamiento ahora es:

$$l_{mean} = \frac{n}{2B} \langle \mathbf{v} \rangle \approx \frac{1}{12n\sigma} (3 + \beta m\omega^2 R^2) \quad (4.20)$$

Y los coeficientes de difusión para las especies químicas de activador e inhibidor resultan:

$$D_i = \frac{\langle \mathbf{v} \rangle l_{mean}}{2} \approx \frac{D_i^0(\beta, m_i)}{3\sqrt{3}} (3 + \beta m_i \omega^2 R^2)^{3/2} \quad (4.21)$$

donde nuevamente el índice  $i = 1, 2$  se refiere al activador y al inhibidor, respectivamente, y el coeficiente de difusión libre de forzamiento,  $D_i^0(\beta, m_i)$  es idéntico a (4.12). Ha de advertirse que el gran parecido entre ambos coeficientes de difusión, para gravedad y para rotación, se debe básicamente a que el forzamiento por rotación también es un movimiento armónico, y a primer orden de aproximación la distribución energética de los grados de libertad guarda una gran similitud, aunque ello será estudiado un poco más adelante, en la Sección 4.4. Si bien, existe una diferencia fundamental entre ambos casos, pues el coeficiente de difusión en presencia del campo de gravedad modulado es homogéneo e isótropo, mientras que para el campo de fuerzas centrífugas es inhomogéneo y anisótropo, al depender de la distancia al eje de rotación.



**Figura 4.4:** (a) Comparativa de la variación de los coeficientes de difusión de activador ( $D_1$ ) e inhibidor ( $D_2$ ) con el radio de giro  $R = \sqrt{x^2 + y^2}$ . (b) Variación del ratio de difusividades ( $1-d/d_0$ ) entre activador e inhibidor con  $R$ , siendo  $d = D_2/D_1$  y  $d_0 = D_2^0/D_1^0$ . Datos:  $D_1^0 = 10^{-9}$  (m<sup>2</sup>/s),  $D_2^0 = 10^{-7}$  (m<sup>2</sup>/s),  $T = 293$  K,  $\omega = 50$  rad/s,  $m_1 = 2500$  uma y  $m_2 = 159$  uma.

Finalmente, para visualizar como la difusión depende de la posición, en la Figura 4.4(a) se presenta un perfil de los coeficientes de difusión de activador ( $D_1$ ) e inhibidor ( $D_2$ ), obsérvese como conforme  $R$  aumenta el valor de los coeficientes también crece. Para posiciones cercanas al centro de rotación el valor de los coeficientes es parecido al caso libre, pero a

distancias relativamente grandes ( $R = 3$  m) ocurre también una inversión, y el coeficiente de difusión del activador supera al del inhibidor cuyo crecimiento es más lento. En la Figura 4.4(b) se presenta la variación del ratio de difusividades ( $d = D_2/D_1$ ) con respecto al caso libre de forzamiento,  $d_0 \sim 100$ . Se observa como justo en el centro de rotación la variación es nula, sin embargo, conforme nos separamos del eje de giro, el coeficiente de  $D_1$  comienza a crecer más rápido que el  $D_2$  y el ratio tiende a la unidad. La variación de este ratio es importante ya que está relacionado con la morfología de los patrones de Turing, como se ha visto en el Capítulo 3.

Al igual que ocurría con el estudio realizado para el forzamiento por modulación de la gravedad, la magnitud de los campos experimentales ( $\beta m \omega^2 R^2 \ll 1$ ) nunca alcanza el umbral de inversión, con todo, el mecanismo por el cual cambia el ratio de difusividad entre ambas especies es significativo también a forzamientos bajos, modificando el régimen de inestabilidad de Turing.

#### 4.4 Distribución de la Energía y Grados de Libertad

En mecánica estadística clásica el concepto de equipartición de la energía en un sistema en equilibrio térmico, atañe a la manera en que la energía se distribuye por igual entre los grados de libertad del sistema [Waterson, 1843; Boltzmann, 1876].

Siguiendo a [Huang, 1987] cada término armónico en el hamiltoniano del sistema contribuye con  $1/2k_B T$  al promedio de la energía total del sistema. El enunciado anterior se conoce como el teorema de equipartición de la energía:

$$\langle \Sigma \rangle = \frac{1}{2} f k_B T \quad (4.22)$$

donde  $f$  denota el número de grados de libertad del sistema,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Así pues, el teorema de equipartición relaciona la temperatura de un sistema con su energía media.

Para el caso de un gas ideal en ausencia de campos externos el mo-

mento cuadrático medio de las partículas verifica:

$$\langle \mathbf{p}_{free}^2 \rangle = 3 \frac{m}{\beta} \quad (4.23)$$

donde  $\beta = k_B T$ . Entonces la energía media del sistema será debida únicamente al movimiento de traslación de las partículas, de manera que:

$$\langle \Sigma_{free} \rangle = \frac{\langle \mathbf{p}_{free}^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2} k_B T \quad (4.24)$$

donde el número de grados de libertad son  $f_{free} = 3$ , correspondientes con las tres posibles traslaciones espaciales de una partícula libre. En este caso, toda la energía se debe puramente a fluctuaciones térmicas,  $E_T = k_B T$ .

En un sistema sometido a una modulación armónica de la gravedad (Ec. (3.3)), como la estudiada en la Sección 4.2. El momento de las partículas era tal que:

$$\langle \mathbf{p}_{grav}^2 \rangle \approx m \left( 3k_B T + \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \right) = m \left( f_{free} E_T + f_{grav} E_{grav} \right) \quad (4.25)$$

donde  $f_{free} = 3$ ,  $f_{grav} = 1$  y  $E_{grav} = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2$ . Nótese que el número de grados de libertad de este sistema se ha incrementado en una unidad ( $f_{grav} = 1$ ), con respecto al sistema libre, debido a la presencia de la perturbación (en la componente del eje  $z$ ) externa que aporta una energía a mayores en el sistema.

Entonces, la energía media resulta:

$$\langle \Sigma_{grav} \rangle = \frac{\langle \mathbf{p}_{grav}^2 \rangle}{2m} \approx \langle \Sigma_{free} \rangle + \frac{f_{grav}}{2} E_{grav} \quad (4.26)$$

Finalmente, para el caso del sistema sometido a un movimiento de rotación armónico el momento era:

$$\langle \mathbf{p}_{rot}^2 \rangle \approx m \left( 3k_B T + m \omega^2 R^2 \right) = m \left( f_{free} E_T + f_{rot} E_{rot} \right) \quad (4.27)$$

donde  $f_{free} = 3$ ,  $f_{rot} = 2$  y  $E_{rot} = \frac{1}{2}m\omega^2 R^2$ . En este caso, el número de grados de libertad del sistema aumenta en dos unidades ( $f_{rot} = 2$ ), puesto que el movimiento de rotación introduce dos grados de libertad nuevos ( $x_{rot}$ ,  $y_{rot}$ ) en el plano horizontal. Y de manera análoga al caso anterior, la energía media del sistema se puede escribir como:

$$\langle \Sigma_{rot} \rangle = \frac{\langle \mathbf{p}_{rot}^2 \rangle}{2m} \approx \langle \Sigma_{free} \rangle + \frac{f_{rot}}{2} E_{rot} \quad (4.28)$$

## 4.5 Discusión y Conclusiones

En este capítulo, se ha estudiado el tipo de transporte existente en nuestro sistema así como las contribuciones debidas a los campos externos aplicados. La magnitud de dichos campos junto con las características del sistema son tales que el transporte en el sistema está gobernado únicamente por fenómenos difusivos. Estimaciones de la dimensión de la capa límite del sistema respaldan esta hipótesis.

Así pues, dado que el transporte es puramente difusivo, se puede aplicar el formalismo de la mecánica estadística para estimar la influencia de los campos externos sobre los coeficientes de difusión de las especies que gobiernan la dinámica del sistema, éstas son, activador e inhibidor.

Se realizan dos estudios paralelos, en primer lugar, el efecto de una modulación armónica de la intensidad del campo gravitatorio normal al sistema, y en segundo lugar, el efecto de un campo de fuerzas centrífugas axial al sistema.

Para el caso de modulación de la gravedad, se observa que los coeficientes de difusión son isótropos y homogéneos, si bien, su valor depende de la amplitud y de la frecuencia de la perturbación. Además, se dilucida el mecanismo por el cual la partículas con mayor masa (activador), capturan más energía, y experimentan una mayor tasa de crecimiento en sus coeficientes de difusión (ver Fig. 4.2). Ello, se contrapone con el resultado obtenido para un sistema libre de forzamiento en el que la difusividad (Ec.( 4.12)) es inversamente proporcional a las masas de las partículas.

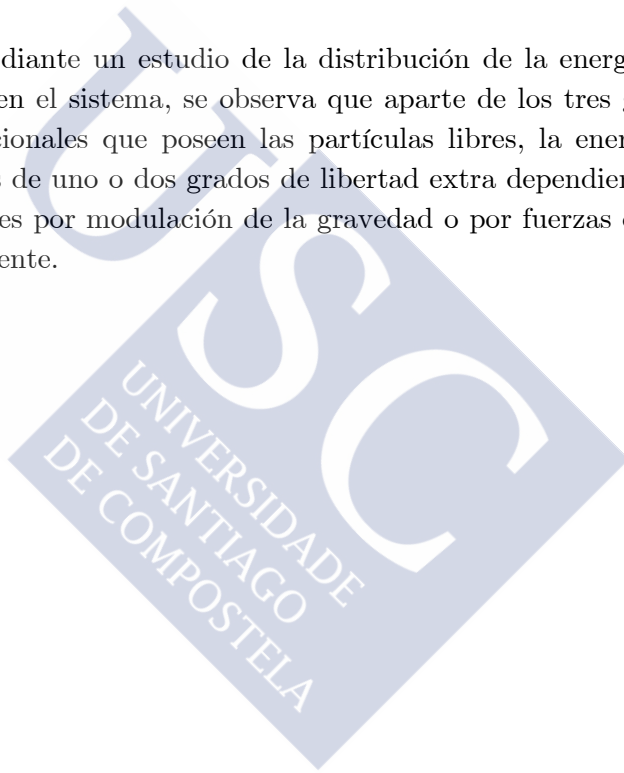
Cuando se aplica un campo de fuerzas centrífugas, al igual que en el caso anterior, las difusividades de las partículas de activador experimentan una tasa de crecimiento mayor conforme la magnitud del forzamiento aumenta. Si bien, para esta perturbación los coeficientes de difusión



dependen de la posición, (ver Fig. 4.4), y por lo tanto no conservan la homogeneidad ni la isotropía espacial.

En los dos casos anteriores, se ha supuesto, en concordancia con valores experimentales, que la magnitud del forzamiento aplicado verificaba  $m\omega^2 A^2, m\omega^2 R^2 \ll k_B T$ . Ello quiere decir que la intensidad de las perturbaciones es mucho menor que la de las fluctuaciones térmicas. Sin embargo, la no linealidad del sistema conlleva que pequeñas variaciones en la difusividad de las especies, a nivel microscópico, originen cambios significativos en el patrón macroscópico, como se verá en los capítulos siguientes.

Finalmente, mediante un estudio de la distribución de la energía por grado de libertad en el sistema, se observa que aparte de los tres grados de libertad traslacionales que poseen las partículas libres, la energía se distribuye a través de uno o dos grados de libertad extra dependiendo de si la perturbación es por modulación de la gravedad o por fuerzas centrífugas, respectivamente.





## Capítulo 5

# Modulación de la Gravedad en Sistemas BZ-AOT

**Resumen.** *En este capítulo<sup>†</sup> se realiza un estudio, teórico y experimental, de la respuesta de la inestabilidad de Turing a la presencia de una perturbación externa consistente en una modulación armónica de la intensidad del campo gravitatorio. En capítulos anteriores se ha demostrado que la energía extra correspondiente a este forzamiento era capaz de modificar la difusividad a nivel microscópico, ahora dicha difusividad revisitada se incorporará en los modelos estándar de reacción-difusión para sistemas BZ-AOT, con el fin de observar los cambios a nivel macroscópico sobre los patrones de Turing. Los resultados teóricos procedentes de un análisis de estabilidad del modelo serán contrastados con simulaciones numéricas y con experimentos. El buen acuerdo entre la realidad experimental y el modelo mecánico-estadístico constituye un excelente test de validación de la teoría desarrollada.*

<sup>†</sup> Basado en [Guiu-Souto *et al.*, 2010] y [Guiu-Souto *et al.*, 2011].

### 5.1 Introducción

El efecto de vibraciones armónicas acopladas al campo gravitatorio, como las desarrolladas en esta memoria, ha sido estudiado especialmente en el ámbito de la inestabilidad de Faraday, véanse los trabajos de Fernández-García *et al.* y Kameke *et al.*, en los cuales el acoplo entre los fenómenos de convección y la reacción BZ da lugar, a fenómenos de superdifusión y a diferentes escalas de autoorganización. También este forzamiento se aplica en otros sistemas de diferente índole, como por ejemplo, en medios granulares [Laroche *et al.*, 1987], o celdas de conducción del calor [Bardan & Mojtabi, 2002]. Si bien, en todos estos sistemas, el campo externo genera un transporte de tipo convectivo que compite con los

procesos difusivos y determina el estado final del medio en cuestión.

Sin embargo, como hemos visto en el capítulo anterior, en nuestro sistema BZ-AOT los fenómenos convectivos se encuentran fuertemente suprimidos, debido al pequeño espesor de la capa límite. Por lo tanto, aún aplicándose el mismo tipo de perturbación, la dinámica de estos sistemas anteriores es completamente diferente a la que exhibe nuestro sistema BZ-AOT.

Hasta la fecha no existe bibliografía que relate la introducción de una perturbación análoga a la que origina la inestabilidad de Faraday en un sistema puramente difusivo, homogéneo e isótropo como el que se contempla en esta memoria. Si bien, es cierto que existen estudios sobre sistemas BZ-AOT en donde se aplican forzamientos capaces de alterar el estado de difusión del sistema, y consecuentemente la estructura final de los patrones de Turing, como por ejemplo, campos de temperatura variables [McIlwaine *et al.*, 2009; Carballido-Landeira *et al.*, 2010]. En este tipo de campos externos se ha encontrado que el patrón responde a la temperatura modificando su longitud de onda característica.

De acuerdo con las predicciones realizadas en el Capítulo 4, cabe esperar que al introducir una energía extra (modulación de la gravedad) sobre el sistema BZ-AOT en régimen de capa límite, se produzcan también cambios en la difusividad de las especies químicas, y ello modifique la estructura macroscópica de los patrones de Turing. En este sentido, en la Sección 5.2 se incluyen en el modelo de reacción-difusión los coeficientes de difusión revisitados para el caso del forzamiento por modulación de la gravedad, y posteriormente con el fin de estudiar cómo afecta la perturbación al régimen de la inestabilidad de Turing se realiza un análisis de estabilidad lineal del modelo completo (ver Sec. 5.2.1). Las observaciones procedentes del análisis teórico son contrastadas con simulaciones numéricas y resultados experimentales en la Sección 5.3.

## 5.2 Modificación del Modelo de Reacción-Difusión

En esta sección se incorporan los coeficientes de difusión obtenidos en el capítulo anterior, para el caso del forzamiento por modulación armónica de la intensidad de la gravedad, a un modelo de reacción-difusión (modelo del *Oregonator*, ver Sec. 2.3), que describa las características funda-

mentales de sistema BZ-AOT. En este caso los coeficientes de difusión, son homogéneos e isotrópicos en todo punto del sistema (ver Ec. (4.11)), dependiendo únicamente del valor de la frecuencia,  $\omega$ , y la amplitud de la modulación,  $A$ . Así pues, el modelo de ecuaciones de reacción-difusión resultante es:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = F_1 + \frac{D_1^0}{3\sqrt{3}} \left( 3 + \frac{1}{2} \beta m_1 \omega^2 A^2 \right)^{3/2} \nabla^2 c_1 \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = F_2 + \frac{D_2^0}{3\sqrt{3}} \left( 3 + \frac{1}{2} \beta m_2 \omega^2 A^2 \right)^{3/2} \nabla^2 c_2 \quad (5.2)$$

donde  $c_1$  y  $c_2$  representan las concentraciones adimensionales de activador (1) e inhibidor (2);  $m_1$  y  $m_2$  son sus respectivas masas;  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Las funciones  $F_1$  y  $F_2$  se corresponden con los términos de reacción del modelo de Oregonator de dos variables (ver Sec. 2.3):

$$F_1 = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{fz(q - c_1)}{q + c_1} + \frac{c_1(1 - \mu c_2)}{1 - \mu c_2 + \kappa} - c_1^2 \right) \quad (5.3)$$

$$F_2 = \frac{c_1(1 - \mu c_2)}{1 - \mu c_2 + \kappa} \quad (5.4)$$

Los coeficientes de difusión en ausencia de forzamiento toman los siguientes valores adimensionales  $D_1^0 = 1$  y  $D_2^0 = 100$ , esta diferencia de dos órdenes de magnitud está en concordancia con las observaciones experimentales [Vanag, 2004]. Los valores de las constantes  $f$ ,  $q$ ,  $\mu$ ,  $\varepsilon$ , y  $\kappa$  pueden consultarse en la Tabla 2.2.

Obsérvese que a forzamiento nulo ( $\omega^2 A^2 = 0 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ), la especie inhibidora ( $c_2$ ) va a difundir más rápido que la activadora ( $c_1$ ). Sin embargo, de acuerdo con el mecanismo detallado en capítulo anterior, conforme el forzamiento se hace mayor esta diferencia en las difusividades se hace más pequeña, llegando al punto de que el activador comience incluso a difundir más rápido.

El modelo de ecuaciones se completa estableciendo el tipo de condiciones iniciales y de frontera:

$$c_1(\mathbf{r}, 0) = c_{1,0}(\mathbf{r}), c_2(\mathbf{r}, 0) = c_{2,0}(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla c_1|_{\partial V} = 0, \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla c_2|_{\partial V} = 0 \quad (5.6)$$

donde  $c_{1,0}(\mathbf{r})$  y  $c_{2,0}(\mathbf{r})$  son condiciones tipo Dirichlet, cuyo valor se compone de un ruido aleatorio uniforme, a lo largo de todo el dominio ( $V$ ), en torno al valor de los puntos fijos del sistema. Una configuración inicial de ruido aleatorio en las concentraciones de las especies se asemeja a las condiciones experimentales en que arranca la reacción química en el reactor, además, ya desde el punto de vista numérico, permite iniciar el mecanismo de la inestabilidad en un tiempo razonable. Por otro lado, al ser el nuestro un sistema cerrado no existen flujos entrantes y/o salientes, y la condiciones adecuadas para la frontera son de tipo Neumann o de flujo nulo, véase la Ecuación 5.6, donde  $\partial V$  representa la frontera del dominio y  $\hat{\mathbf{n}}$  un vector unitario normal a la misma.

### 5.2.1 Análisis de Estabilidad Lineal

Con el fin de entender cómo afecta la perturbación a la formación de patrones de Turing se realiza un análisis de estabilidad lineal (ver Sec. 1.3.1) del modelo de Ecuaciones (5.1)-(5.4). Dicho análisis permite determinar el rango de números de onda,  $k$ , para los cuales se verifican las condiciones de la inestabilidad de Turing (Ecs. (1.12)-(1.15)).

En la Figura 5.1 se presenta el autovalor,  $\Lambda_+$  (Ec. (1.10)), procedente del análisis de estabilidad lineal. Se observa como el conjunto de números de onda compatibles con las condiciones de Turing<sup>12</sup> disminuyen conforme la intensidad del forzamiento aumenta, esto es, a energías altas existen un menor número de números de ondas capaces de exhibir Turing que a bajas. Por ejemplo, para el autovalor a forzamiento cero el intervalo de números de onda donde aparece Turing es  $[0.1, 0.67]$ , sin embargo, conforme aumentamos el forzamiento a  $3 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , este intervalo se

<sup>12</sup>Estos eran aquellos  $k^2$  tales que  $\text{Re}[\Lambda(k^2)] > 0$ .

reduce casi a la mitad. Incluso, por encima de un cierto umbral del forzamiento ( $\omega^2 A^2 = 6.22 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ) no hay números de onda que ofrezcan un autovalor positivo, por lo que a partir de este valor la perturbación inhibe la formación de patrones de Turing.

Además, si atendemos al número de onda crítico,  $k_C$  (Ec. (1.15)), esto es, el que maximiza el valor del autovalor, se observa que la posición de dicho máximo se desplaza hacia números de onda menores según el forzamiento es más grande: en ausencia de campo externo  $k_C = 0.25$ , y a  $\omega^2 A^2 = 3 \text{ m}^2/\text{s}^2$  toma el valor  $k_C = 0.20$ . Esto tiene implicaciones directas sobre la estructura macroscópica, ya que el número de onda es inversamente proporcional a la longitud de onda de los patrones ( $\lambda = 2\pi/k_C$ ); y por lo tanto, a este nivel de análisis se infiere que la longitud de onda del sistema aumenta de manera creciente con la intensidad de la perturbación.

A partir del número de onda crítico,  $k_C$ , se puede derivar una expresión para evaluar el incremento relativo de la longitud de onda de un patrón sometido a la perturbación,  $\lambda$ , con respecto de la longitud de onda característica de un patrón en reposo,  $\lambda_0$ :

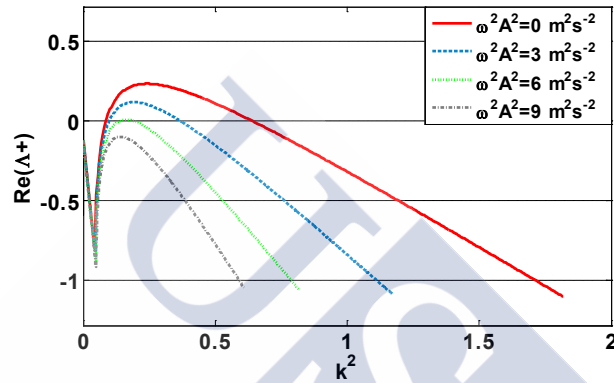
$$\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{\sqrt{D_2^0 J_{11}^0 + D_1^0 J_{22}^0} - 1}{\sqrt{D_2^0 \frac{J_{11}^0}{\Theta_1} + D_1^0 \frac{J_{22}^0}{\Theta_2}}} - 1 \quad (5.7)$$

donde  $D_1^0$  y  $D_2^0$  son los coeficientes de activador e inhibidor en ausencia de forzamiento.  $J_{11}^0$  y  $J_{22}^0$  son los elementos diagonales de la matriz jacobiana del sistema de ecuaciones (5.1)-(5.2) evaluada sobre los puntos fijos de dicho sistema (ver Sec. 1.3.1). El parámetro  $\Theta_{1,2}$  da cuenta de la magnitud de la perturbación, que viene dada por:

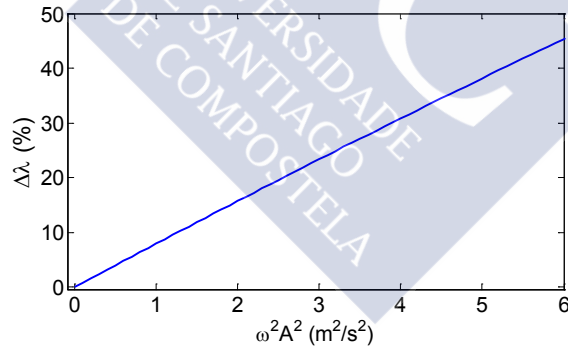
$$\Theta_{1,2} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \left( 3 + \frac{1}{2} \beta m_{1,2} \omega^2 A^2 \right)^{3/2} \quad (5.8)$$

El carácter adimensional de  $\Theta_{1,2}$  permite la comparación entre resultados teóricos, numéricos y experimentales. Además, dada su definición, se ve que en ausencia de forzamiento ( $\omega^2 A^2 = 0 \text{ m}^2/\text{s}^2$ )  $\Theta_{1,2} = 1$ , y por lo tanto  $\Delta\lambda = 0$ . Para forzamientos distintos de cero,  $\Theta_{1,2} > 1$  y consecuen-

temente el incremento  $\Delta\lambda > 1$ . En la Figura 5.2 se ve como la longitud de onda aumenta de manera lineal con el forzamiento aplicado, alcanzando un incremento máximo del 50%, con respecto de la longitud de onda del patrón libre, para valores cercanos al umbral de aniquilación ( $\omega^2 A^2 = 6,22 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ). En el rango de los forzamientos logrados experimentalmente, de 1 a  $2 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , el incremento se sitúa entre 8% y el 17%.



**Figura 5.1:** Parte real del autovalor  $A_+$  procedente del análisis de estabilidad lineal de las Ecs. (5.1)-(5.2), para diferentes valores del forzamiento.



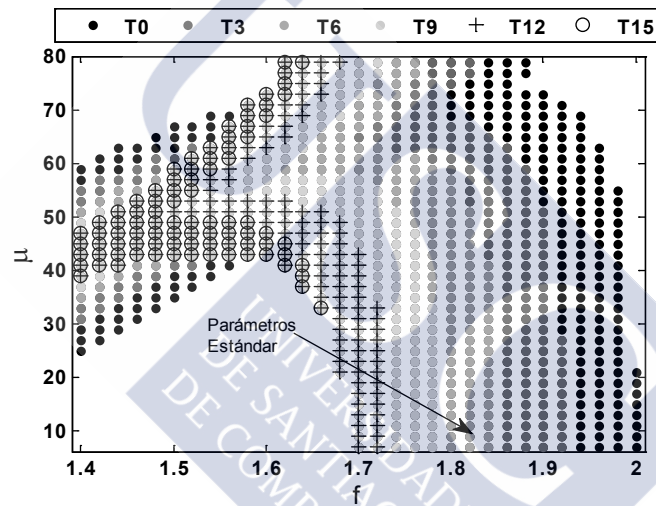
**Figura 5.2:** Incremento relativo de la longitud de onda ( $\Delta\lambda$ ) con el forzamiento.

Paralelamente al análisis de autovalores, se realiza también un estudio en el espacio de parámetros  $f$ - $\mu$ , relacionados con la cinética de las espe-



cies químicas, para ver el efecto que la perturbación sobre los términos de reacción. De este modo, en la Figura 5.3 se presenta un diagrama de fases<sup>13</sup>, para diferentes valores de  $f$  y  $\mu$  donde el sistema químico es capaz de exhibir patrones de Turing.

Al igual que sucedía con el rango de números de onda en la Figura 5.1, la región de parámetros  $(f, \mu)$  que exhiben Turing también disminuye conforme el forzamiento aumenta. Véase por ejemplo, la pequeña área que encierra la región T15, correspondiente con el forzamiento más alto ( $\omega^2 A^2 = 15 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ), y compárese con el gran área que encierra la región T0 correspondiente con el caso de forzamiento cero.



**Figura 5.3:** Diagrama de fases en el espacio de parámetros  $f$ - $\mu$  para diferentes intensidades del forzamiento. El resto de parámetros del modelo ( $q, \varepsilon, \kappa$ ) se mantienen constantes conforme los valores de la Tabla 2.2. El punto de “parámetros estándar” se corresponde con el conjunto de valores de  $f$  y  $\mu$  preestablecidos del modelo. Las regiones del diagrama donde está presente la inestabilidad de Turing, se denotan por T0, T3, T6, T9, T12 y T15, dependiendo del valor del forzamiento  $0 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ,  $3 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ,  $6 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ,  $9 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ,  $12 \text{ m}^2/\text{s}^2$  y  $15 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , respectivamente. Nótese que las estas regiones se solapan de la siguiente manera tal que  $T0 \supset T3 \supset T6 \supset T9 \supset T12 \supset T15$ .

<sup>13</sup>Dado el carácter no analítico de los términos de reacción (2.18)-(2.19), resulta necesario obtener el valor de los puntos fijos del sistema de manera numérica para cada punto  $(f, \mu)$ . Posteriormente, una vez determinados los puntos fijos, estos se incorporan al cálculo de las condiciones de Turing (1.12)-(1.15).

Nótese que la región T0 incluye a todas las demás, la T3 incluye a todas las de forzamiento superior (T6, T9,...) y así sucesivamente.

En el caso de los parámetros recomendados [Kaminaga *et al.*, 2005] para realizar el estudio numérico (“parámetros estándar”) recogidos en la Tabla 2.2, se observa como para el punto estándar (1.85, 10) del diagrama de fases el sistema es capaz de exhibir Turing hasta la región T6, equivalente a un forzamiento de  $6 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , lo cual es coherente con el umbral determinado en la Figura 5.1 a partir del análisis de estabilidad. Sin embargo, otros puntos como por ejemplo el (1.5, 45) es capaz de soportar todas las regiones del forzamiento desde la T0 hasta la T15. En esta región del diagrama de fases, los patrones de Turing son más estables a la perturbación. Por el contrario, para la región situada en las proximidades del punto (2, 10) se aniquila para cualquier valor de la perturbación. Las regiones en blanco corresponden a configuraciones en las que el sistema presenta otros regímenes diferentes al de Turing.

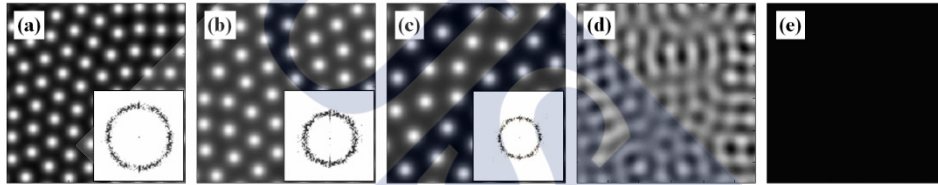
### 5.3 Resultados Numéricos y Experimentales

Las predicciones extraídas del análisis de estabilidad lineal se contrastan, por un lado, resolviendo numéricamente las ecuaciones del modelo de reacción-difusión de Kaminaga corregido para el forzamiento con modulación armónica de la gravedad (Ecs. (5.1)-(5.2)), de acuerdo con los métodos numéricos detallados en la Sección 2.3.2; y por otro, realizando una batería de experimentos en los cuales se somete el sistema químico BZ-AOT a dicha modulación; con todo, para un mayor detalle, tanto de los procedimientos experimentales como del protocolo de adquisición de datos, se recomienda consultar la Sección 2.4.2.

**Simulaciones numéricas.** La Figura 5.4 muestra simulaciones numéricas de los diferentes regímenes de la inestabilidad de Turing, en función de la magnitud del forzamiento. La Figura 5.4(a) muestra un patrón en reposo, esto es a forzamiento cero, en configuración hexagonal. En las Figuras 5.4(b) y 5.4(c) se muestran dos patrones a forzamientos de  $3 \text{ m}^2/\text{s}^2$  y  $6 \text{ m}^2/\text{s}^2$  también configuración hexagonal, mientras que la 5.4(d) se enseña un patrón en el umbral de la inestabilidad ( $\omega^2 A^2 = 6.2 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ) que no consigue desarrollarse totalmente. Por encima de dicho umbral de aniquilación (Fig. 5.4 (d)) tenemos un estado de concentración homogéneo, lo cual está en buen acuerdo con las predicciones del análisis de es-

tabilidad, puesto que todos los autovalores son estables.

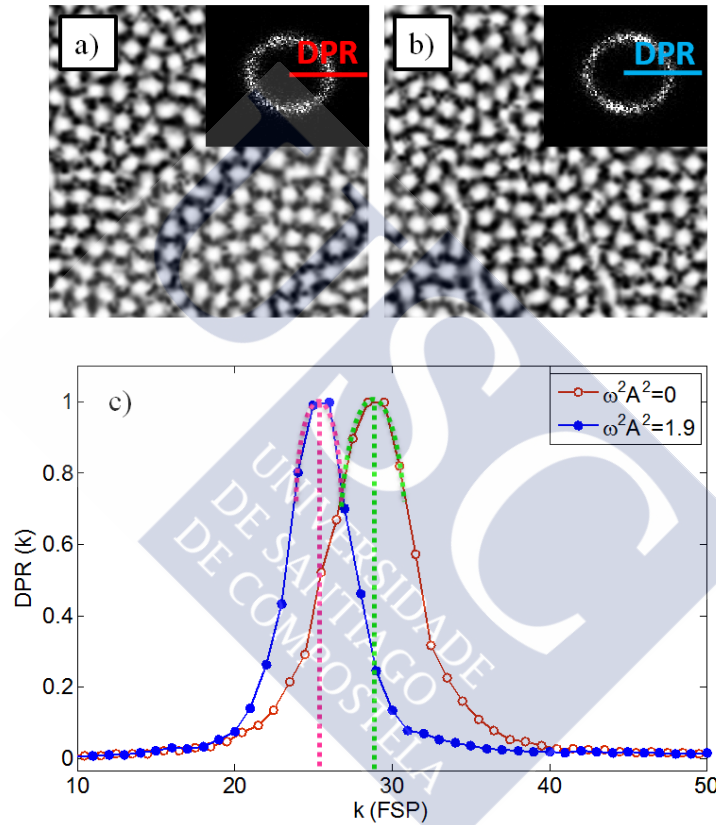
Atendiendo a las transformadas de Fourier incluidas en las Figuras 5.4(a)-(c), se observa como el número de onda disminuye considerablemente conforme el forzamiento aumenta, o en otras palabras, la longitud de onda de los patrones aumenta. Por ejemplo, la longitud de onda del patrón 5.4(b) ha experimentado un incremento relativo del 18% con respecto a la longitud de onda del patrón en reposo (Fig. 5.4(a)), y para el patrón 5.4(c) se obtiene un incremento entorno al 50 %. Cabe decir que las transformadas de Fourier no guardan una simetría hexagonal perfecta, sino que más bien conforman un anillo en el espacio de número de onda, debido a ciertas irregularidades espaciales o dislocaciones que presenta la estructura del patrón.



**Figura 5.4:** Patrones de Turing obtenidos por simulación numérica del modelo de Ecuaciones (5.1)-(5.2). Parámetros  $f$ ,  $g$ ,  $\mu$ ,  $\varepsilon$  y  $\kappa$  recogidos en Tabla 2.2 (Gravedad). (a) Patrón de Turing en reposo ( $\omega^2 A^2 = 0 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ). En (b) y (c) el sistema es forzado con una magnitud de  $\omega^2 A^2 = 3 \text{ m}^2/\text{s}^2$  y  $\omega^2 A^2 = 6 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , respectivamente. (d) Umbral de aniquilación ( $\omega^2 A^2 = 6.2 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ). (e) Patrón aniquilado totalmente ( $\omega^2 A^2 = 9 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ). (a)-(c) Incluyen transformadas de Fourier.

**Resultados experimentales.** La aplicación de una perturbación por modulación de la gravedad sobre el sistema químico BZ-AOT, en régimen de capa límite, provoca ciertas modificaciones en la estructura de los patrones de Turing. Como se muestra en la Figura 5.5, cuando se introduce la perturbación, el número de onda,  $k$ , experimenta un decremento. La Figura 5.5(a) se corresponde con el patrón de Turing desarrollado en ausencia de perturbación, mientras que la 5.5(b) hace referencia a un patrón que evoluciona en presencia de una perturbación de  $1.9 \text{ m}^2/\text{s}^2$ . Los puntos blancos observados en las imágenes experimentales se corresponden con la concentración del catalizador oxidado, mientras que el fondo negro con su estado reducido. Recordamos que la concentración del catalizador era proporcional a la del activador, el resto de especies de

la reacción no presentan diferencias aparentes en su pigmentación. En ambas figuras se incorpora la representación de los patrones en el espacio de Fourier, con el fin de estimar el valor del número de onda, nótese que la imagen en el espacio recíproco no se corresponde con una configuración hexagonal perfecta debido a las imperfecciones que presenta la red en el espacio real.

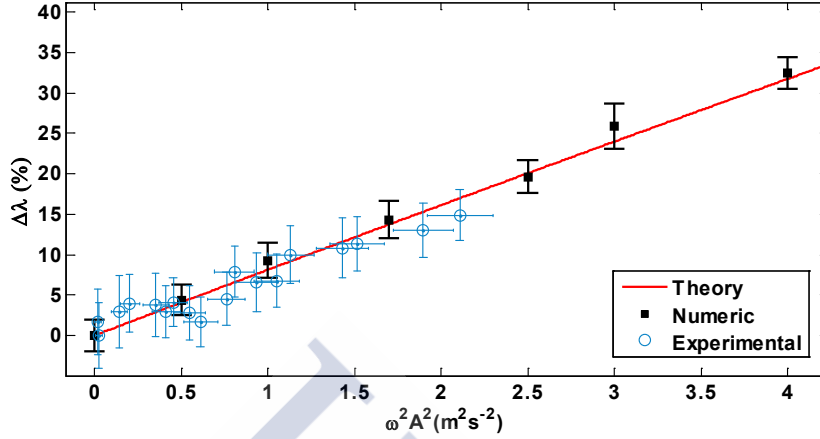


**Figura 5.5:** Variación del número de onda de los patrones de Turing obtenidos experimentalmente en el sistema BZ-AOT. Dimensiones de las imágenes experimentales  $1.6 \times 1.6 \text{ mm}^2$ . (a) Patrón hexagonal libre de forzamiento ( $\omega^2 A^2 = 0 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ), con  $\lambda = 110.3 \pm 2.8 \text{ }\mu\text{m}$ . (b) Patrón hexagonal forzado a  $\omega^2 A^2 = 1.9 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , con  $\lambda = 125.4 \pm 3.1 \text{ }\mu\text{m}$ . (c) Distribución normalizada la intensidad promediada para cada número de onda radial (DPR), versus el valor del número de onda,  $k$ , en unidades de  $\text{píxeles}^{-1}$  en el espacio de Fourier (FSP). Línea de azul (roja) de círculos rellenos (vacíos) se corresponde con el patrón forzado (libre).

En la Figura 5.5(c) se representa la distribución normalizada de la intensidad de los píxeles promediada angularmente para cada radio ( $k$ ) del espacio recíproco (DPR), versus el valor del número de onda,  $k$ , en unidades de píxeles<sup>-1</sup> en el espacio de Fourier (denotadas como FSP). Para cada número de onda se realiza un promedio de la intensidad a lo largo la componente polar (de 0 a  $2\pi$ ), y así obtenemos un valor de la intensidad media para cada  $k$ , de esta manera los números de onda próximos al anillo presentarán un máximo en intensidad como se observa en el perfil de las curvas de la Figura 5.5(c). Para el patrón libre de forzamiento dicha resonancia ocurre a  $k = 29.1$  FSP y para el patrón sometido a un forzamiento de  $1.9 \text{ m}^2/\text{s}^2$  se obtiene un  $k = 25.6$  FSP, que se corresponden con un valor de longitud de onda de  $110.3 \pm 2.8 \text{ }\mu\text{m}$  y  $125.4 \pm 3.1 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente.

En la determinación de la longitud de onda para cada forzamiento se realizan mediciones repetidas de pares idénticos (patrón libre/patrón forzado) con el fin de acumular una muestra suficiente para minimizar la incertidumbre experimental. Otras fuentes de incertidumbre provienen de la resolución de los equipos experimentales y de la anchura a media altura de la distribución promediada de intensidad DPR, la cual para determinar con precisión el valor máximo ha sido previamente ajustada a una gaussiana. La incertidumbre combinada total se ha realizado conforme los protocolos de la *Bureau International des Poids et Mesures* (JCGM, 2008).

El *modus operandi* aplicado en la Figura 5.5 se ha repetido en idénticas condiciones para un rango de forzamientos de 0 a  $2.2 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , correspondientes con la resolución del montaje experimental. En la Figura 5.6, se pueden observar en conjunto los incrementos ( $\Delta\lambda$ ) experimentados por la longitud de onda de los patrones sometidos a modulación de la gravedad con respecto a los patrones que se dejan evolucionar libremente, para las predicciones teóricas, así como los obtenidos numérica y experimentalmente.



**Figura 5.6:** Dependencia del incremento relativo de la longitud de onda,  $\Delta\lambda$ , con respecto del forzamiento ( $\omega^2 A^2$ ). Las predicciones teóricas se representan con una “línea sólida”, los resultados numéricos con “cuadrados” y los experimentales con “círculos”. El umbral de forzamiento experimental es  $2.2 \text{ m}^2/\text{s}^2$ . Las contribuciones de las incertidumbres experimentales se deben a la resolución del osciloscopio y a la realización de medidas repetidas. Las incertidumbres numéricas se deben exclusivamente al FWHM de las DPR numéricas.

Atendiendo a la figura se observa un buen acuerdo entre las predicciones teóricas y la realidad del laboratorio, los patrones presentan una tendencia a incrementar su longitud de onda, tanto más cuanto mayor sea la intensidad del forzamiento aplicado, además dicha respuesta es lineal. Los incrementos relativos alcanzados experimentalmente se mueven en un rango más bien bajo, del 0% al 14%, por lo que para caracterizar el fenómeno es necesario disponer de una muestra de datos lo suficientemente grande como para realizar un análisis estadístico. Si bien, las predicciones teóricas y numéricas apuntan a que es posible lograr un incremento del 35% cuando estamos cerca del umbral de aniquilación de los patrones de Turing ( $6.22 \text{ m}^2/\text{s}^2$ ). Los intervalos de incertidumbre numérica y experimental, obtenidos a partir de la FWHM de sus correspondientes DPR's, se solapan con la línea de incremento teórico. Además, los datos experimentales cuentan con la incertidumbre asociada a la resolución del forzamiento, la cual crece a medida que éste se hace mayor.

## 5.4 **Discusión y Conclusiones**

La formación de estructuras espacio-temporales bajo forzamientos externos, es un tema de especial interés en la Dinámica de Sistemas no Lineales. Un gran número de estudios se han desarrollado en este sentido, aplicando perturbaciones que afectan, tanto a la cinética de las reacciones químicas como al transporte de las especies, como por ejemplo, campos de luz, gradientes de concentración, fronteras móviles [Peña *et al.*, 2003; McIlwaine *et al.*, 2009; Gerard & Witt, 2009], etc.

En este trabajo se ha estudiado la formación de estructuras de Turing en el sistema químico BZ-AOT bajo la presencia de una vibración armónica en el sentido del campo gravitatorio. Este forzamiento, es el responsable de originar inestabilidades como la de Faraday, donde la geometría de los campos de velocidad, esto es la convección, juega un papel fundamental, en la generación de las ondas de Faraday [Faraday, 1832]. Recientemente, se ha visto como dicha inestabilidad en presencia una reacción química oscilante es capaz de alterar la difusividad del medio, dando lugar, por ejemplo, fenómenos de superdifusión [Kameke *et al.*, 2012]. Sin embargo, pese a contar nuestro sistema con un montaje muy similar al utilizado en los experimentos de ondas de Faraday, existe una diferencia sustancial, ya que en nuestro caso el transporte es puramente difusivo, y ello es susceptible de conducir a una dinámica totalmente diferente.

Así pues, dados los precedentes, se decide estudiar el efecto de una modulación armónica de la gravedad, en un sistema tal que, por su geometría, los fenómenos convectivos se encuentran fuertemente suprimidos. Estimaciones realizadas en el capítulo anterior indicaban que la perturbación generaba una alteración significativa a nivel microscópico en las difusividades de las especies de activador e inhibidor, si bien, aun sabiendo que la inestabilidad de Turing es realmente sensible a modificaciones en el transporte difusivo, la respuesta del patrón macroscópico resultaba impredecible a ese nivel de estudio.

Por lo tanto, en este capítulo se incorporan al modelo de reacción-difusión de Kaminaga, un transporte difusivo que da cuenta de la influencia sobre el sistema de una perturbación externa por modulación de la gravedad (Ecs. (5.1)-(5.2)). El tratamiento mecánico-estadístico que da lugar a la formulación de los coeficientes de difusión se explica en detalle en el Capítulo 4. En un primer lugar, se realiza un análisis de esta-

bilidad lineal del modelo con el fin de ver cómo afecta la perturbación al régimen de la inestabilidad de Turing, concluyendo que la formación de patrones presenta un umbral de inhibición en torno a  $\omega^2 A^2 = 6.22 \text{ m}^2/\text{s}^2$ . Además, se observa como la introducción del forzamiento reduce el conjunto de números de onda susceptibles de generar Turing. Por otro lado, mediante la elaboración de un diagrama de fases (Fig. 5.3) se determina que la perturbación también afecta a la robustez de los términos de reacción, ya que conforme el forzamiento se hace mayor, el conjunto de parámetros cinético-químicos ( $f, \mu$ ) que es capaz de producir patrones de Turing ocupa un área menor.

Con el fin de corroborar la veracidad del estudio teórico se resuelve numéricamente el modelo de ecuaciones reacción-difusión (5.1)-(5.2) y se realiza una batería de experiencias en el laboratorio encaminadas a la detección de cambios en la estructura del patrón, y concretamente, a variaciones en su longitud de onda. Los resultados son concluyentes, el buen acuerdo entre teoría y experimentos reduce en la Figura 5.6, las estructuras de Turing experimentan un incremento en su longitud de onda cuando actúa un campo externo homogéneo e isótropo consistente en una vibración armónica en el sentido de la aceleración de la gravedad. La energía que introduce la perturbación en el sistema se reparte por el sistema a través de los grados de libertad internos, de una manera similar a lo observado en otros estudios donde el forzamiento es por gradientes de temperatura [Carballido-Landeira *et al.*, 2010]. Se confirma, así, que modificaciones en el transporte a escala microscópica cambian el estado macroscópico de autoorganización de la estructura.



## Capítulo 6

# Movimiento Rotacional en Sistemas BZ-AOT

**Resumen.** *En este capítulo<sup>†</sup> se estudian los patrones de Turing, originados en el medio compartimentado BZ-AOT, en presencia de un campo externo de fuerzas centrífugas axial que introduce una anisotropía en el transporte difusivo. En la primera parte del capítulo, se considera que la intensidad de la fuerza centrífuga es constante, lo cual equivale a un movimiento tipo circular uniforme. Los cambios experimentados por los patrones en cuanto a su longitud de onda y morfología, son estudiados desde el punto de vista teórico y experimental. En la segunda parte, se presenta un estudio numérico en donde, aparte de la anisotropía existente en el transporte, se introduce también una dinámica temporal en el sistema, haciendo oscilar la intensidad de la fuerza centrífuga de manera armónica. Ahora, la dinámica temporal de la perturbación puede acoplarse con la escala temporal intrínseca a la formación de los patrones en ausencia de forzamiento, dando lugar a una rica fenomenología, que va desde inestabilidades de Eckhaus o “zig-zag”, hasta la orientación total de las estructuras según la simetría radial de la perturbación, pasando por comportamientos de histéresis, patrones tipo “black eyes”, etc.*

<sup>†</sup> Basado en [Guiu-Souto *et al.*, 2013b] y [Guiu-Souto & Muñuzuri, 2014].

### 6.1 Introducción

Los patrones generados por un mecanismo de autoorganización, tal como la inestabilidad de Turing [Murray, 2003b], son realmente sensibles a perturbaciones externas que modifiquen, tanto la cinética de la reacción como el transporte difusivo en la microescala [Vanag & Epstein, 2003b; Carballido-Landeira *et al.*, 2012].

En este sentido, existe una vasta literatura en relación con el estudio de los patrones de Turing sometidos a forzamientos externos controlados,

por ejemplo, mediante gradientes de temperatura o de concentración, fronteras luminosas móviles, etc. que ha permitido mejorar el entendimiento de los complejos mecanismos que envuelven el fenómeno de la autoorganización [Dulos *et al.*, 1996; Míguez *et al.*, 2006]. Además, tales forzamientos, al ser controlados, constituyen una herramienta para testar el carácter no lineal de los patrones en condiciones de fuera de equilibrio. Así para ciertos regímenes de los campos externos el sistema puede exhibir patrones de morfología bien diferente (hexagonal, laberintos, etc.), o también inestabilidades de onda larga [Dufiet & Boissonade, 1992; Berestein & Muñuzuri, 2008], como *zig-zag* o Eckhaus, las cuales aparecen cuando el sistema experimenta una alteración brusca en su longitud de onda característica, de manera que el patrón intenta adaptarse lo más rápido posible a la nueva configuración.

Por lo tanto, en este capítulo se introduce un forzamiento externo consistente en un movimiento rotacional sobre la reacción de Belousov-Zhabotinski encapsulada en micelas de aerosol-OT (BZ-AOT) en el régimen de patrones de Turing (ver Sec. 2.4.3). Las fuerzas centrífugas generadas dotan al medio de una anisotropía espacial, tal que la magnitud del forzamiento depende radialmente con la distancia al centro de giro del movimiento. Además, como ha sido visto en el Capítulo 4, el transporte de las especies químicas a través del sistema tiene un carácter totalmente difusivo debido a las restricciones geométricas del reactor, véase el estudio de capa límite en el Apéndice A.

En la primera fase del estudio se ha mantenido constante la velocidad angular del movimiento rotacional con el fin de centrarse en los efectos de la anisotropía espacial sobre la autoorganización en los patrones de Turing. Las observaciones experimentales son contrastadas con análisis teóricos y simulaciones numéricas basadas en el modelo de reacción-difusión del Oregonator de dos variables para patrones de Turing en sistemas BZ-AOT [Kaminaga *et al.*, 2005]. En una fase posterior, se introduce un campo de velocidades angulares, cuyo módulo oscila en el tiempo, de manera que la magnitud de la perturbación, y por consiguiente la anisotropía, presenta ahora una periodicidad temporal. Así pues, el enfoque del estudio consiste en analizar cómo es la interacción entre la escala de tiempo característica de la formación de patrones de Turing (libres de campos externos) y el período de la fuerza centrífuga oscilante.

El efecto de fuerzas centrífugas en otros sistemas que exhiben autoorganización, ha sido ya objeto de estudio, véanse por ejemplo, los experimentos de celdas de Rayleigh-Bénard [Zhong *et al.*, 1993; Becker *et al.*, 2006], en los cuales se produce un acoplo entre los flujos de convección térmica con la inercia del movimiento rotatorio; o las *travelling waves* observadas en medios granulares en suspensión sometidos a un movimiento angular [Breu *et al.*, 2003]. También la reacción de Belousov-Zhabotinski en fase acuosa presenta una dinámica diferente en presencia de dicho forzamiento [Perez-Villar *et al.*, 2006]; o el movimiento de los *traveling spots* en sistemas disipativos los cuales en presencia de fuerzas centrífugas modifican su morfología y con ello la dinámica del sistema [Teramoto *et al.*, 2009].

Con todo, el efecto de movimientos rotacionales sobre la inestabilidad de Turing continuaba siendo una cuestión abierta. Si bien, la introducción de una direccionalidad o anisotropía en sistemas que presentan formación de estructuras de Turing ha sido logrado mediante la aplicación de campos eléctricos en medios BZ-AOT [Carballido-Landeira *et al.*, 2012] o el empleo de campos de luz variables en sistemas CDIMA [Míguez *et al.*, 2004]. Cabe decir, que el primero de estos estudios, con campo eléctrico, guarda cierta similitud con el estudio de fuerza centrífuga constante, al ser un sistema que presenta una anisotropía puramente espacial; sin embargo, los estudios de Míguez *et al.* se acercan más a la segunda fase del trabajo en el que dependiendo de la velocidad con que oscila la intensidad del forzamiento (fuerza centrífuga en nuestro caso) los patrones pueden adoptar diferentes simetrías.

Este capítulo se encuentra organizado en dos grandes bloques, las Secciones 6.2 y 6.3, dedicadas al estudio de un campo de fuerzas centrífugas de intensidad constante y variable en el tiempo, respectivamente. En el primer bloque, se presenta un análisis de estabilidad lineal del modelo de ecuaciones de reacción-difusión (Sec. 6.2.1), así como una serie de observaciones experimentales y estudios numéricos (Secs. 6.2.2 y 6.2.3). En el segundo bloque, se realiza un estudio numérico del modelo de reacción-difusión a campo lejano donde domina únicamente la componente temporal de la anisotropía (Sec. 6.3.1) y finalmente a campo próximo, donde las componentes espacial y temporal de la anisotropía compiten por igual (Sec. 6.3.2).

## 6.2 Campo de Fuerzas Centrífugas Constante

La introducción de una perturbación del tipo de una fuerza centrífuga que presente una dependencia espacial con la distancia al radio de giro, introduce una anisotropía en el modelo de reacción-difusión para el sistema BZ-AOT (2.18)-(2.19). Estimaciones previas llevadas a cabo en el Capítulo 4 de esta memoria, concluyeron que los coeficientes de difusión de las especies activadoras e inhibidoras involucradas en la reacción, presentaban un carácter también anisótropo análogo al de la perturbación, dependiendo del valor de la distancia al centro de giro del movimiento,  $R$ , y de la frecuencia angular  $\omega$ . Por lo tanto, al incluir estas consideraciones en el modelo global Ec. (1.3) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} = & F_i + \frac{D_i^0}{\sqrt{3}} \beta m_i \omega^2 \sqrt{3 + 2\Phi(\omega, R)} (\mathbf{R} \cdot \nabla) c_i + \\ & + \frac{D_i^0}{3\sqrt{3}} (3 + 2\Phi(\omega, R))^{3/2} \nabla^2 c_i \end{aligned} \quad (6.1)$$

donde el índice  $i = 1, 2$  hace referencia a las especies de activador (1) e inhibidor (2), respectivamente. Las etiquetas  $c_i$  y  $m_i$  se corresponden con las concentraciones y las masas de sendas especies.  $(\mathbf{R} \cdot \nabla) = x\partial_x + y\partial_y$  denota el operador escalar gradiente, evaluado en coordenadas cartesianas, con  $R(x, y)$  la distancia al centro de rotación. El parámetro  $\Phi(\omega, R)$  da cuenta de la magnitud de las fuerzas centrífugas, así como, de la anisotropía del forzamiento:

$$\Phi(\omega, R) = \frac{1}{2} \beta m_i \omega^2 R^2 \quad (6.2)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Las funciones  $F_i$  se corresponden con los términos de reacción del modelo de *Oregonator* de dos variables (ver Sec. 2.3):

$$F_1 = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{fz(q - c_1)}{q + c_1} + \frac{c_1(1 - \mu c_2)}{1 - \mu c_2 + \kappa} - c_1^2 \right) \quad (6.3)$$

$$F_2 = \frac{c_1(1 - \mu c_2)}{1 - \mu c_2 + \kappa} \quad (6.4)$$

El segundo término de la Ecuación (6.1) es un término de arrastre microscópico que surge de la anisotropía del sistema. Y el último término representa el transporte difusivo.

Los coeficientes de difusión en ausencia de forzamiento toman los siguientes valores adimensionales  $D_1^0 = 1$  y  $D_2^0 = 100$ , diferencia de magnitud acorde con las observaciones experimentales [Vanag, 2004]. Los valores de las constantes  $f$ ,  $q$ ,  $\mu$ ,  $\varepsilon$  y  $\kappa$  pueden consultarse en la Tabla 2.2.

En analogía con lo comentado en la Sección 5.2, el tipo de condiciones iniciales y de frontera que se utilizan son:

$$c_1(\mathbf{r}, 0) = c_{1,0}(\mathbf{r}), \quad c_2(\mathbf{r}, 0) = c_{2,0}(\mathbf{r}) \quad (6.5)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla c_1|_{\partial V} = 0, \quad \hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla c_2|_{\partial V} = 0 \quad (6.6)$$

donde  $c_{1,0}(\mathbf{r})$  y  $c_{2,0}(\mathbf{r})$  son condiciones tipo Dirichlet, cuyo valor se compone de un ruido uniforme, a lo largo de todo el dominio ( $V$ ), en torno al valor de los puntos fijos del sistema. Como se puede ver para la frontera ( $\partial V$ ) del dominio se han considerado condiciones de flujo nulo, con  $\hat{\mathbf{n}}$  un vector unidimensional normal a la frontera del dominio.

### 6.2.1 Análisis de Estabilidad Lineal

A diferencia del análisis de estabilidad lineal realizado en la Sección 5.2.1 el modelo de ecuaciones (6.1) presenta un término adicional de arrastre microscópico fruto de la anisotropía en el sistema, que imposibilita la aplicación directa de los cálculos genéricos de estabilidad lineal desarrollados en la Sección 1.3.1, en donde se determinaban las condiciones de la inestabilidad de Turing.

Así pues, es necesario reformular dicho análisis de estabilidad para contemplar los fenómenos de arrastre difusivo. En esta sección se esbozan aquellos resultados fundamentales que conducen a la determinación de los autovalores del sistema, si bien, para un mayor detalle en los cálculos se recomienda la lectura del Apéndice C.

Imponiendo una solución particular análoga a (1.7) sobre el sistema de ecuaciones de reacción-difusión (6.1) es posible obtener la ecuación del

polinomio característico del sistema:

$$\det(\Lambda I - J - ikZ + k^2D) = 0 \quad (6.7)$$

donde  $\Lambda$  y  $k$  son el autovalor y el número de onda del sistema, respectivamente. La matriz jacobiana del sistema evaluada en el punto fijo es  $J$ ,  $Z$  es la matriz de anisotropía y  $D$  la matriz de difusión:

$$J = \begin{pmatrix} J_{11}^0 & J_{12}^0 \\ J_{21}^0 & J_{22}^0 \end{pmatrix}, \quad Z = \begin{pmatrix} \xi_1 & 0 \\ 0 & \xi_2 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad D = \begin{pmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

donde  $J_{ij}^0 = (\partial/\partial c_j)F_i$ , el parámetro  $\xi_i$  tal que:

$$\xi_i = \frac{D_i^0}{\sqrt{3}} \beta m_i \omega^2 (x+y) \sqrt{3 + 2\Phi(\omega, R)} \quad (6.9)$$

y los  $D_i$  coeficientes de la matriz de difusión:

$$D_i = \frac{D_i^0}{3\sqrt{3}} \left(3 + \beta \omega m_i R^2\right)^{3/2} \quad (6.10)$$

Desarrollando el determinante (6.7) se obtiene la siguiente ecuación característica de segundo grado para los autovalores del sistema:

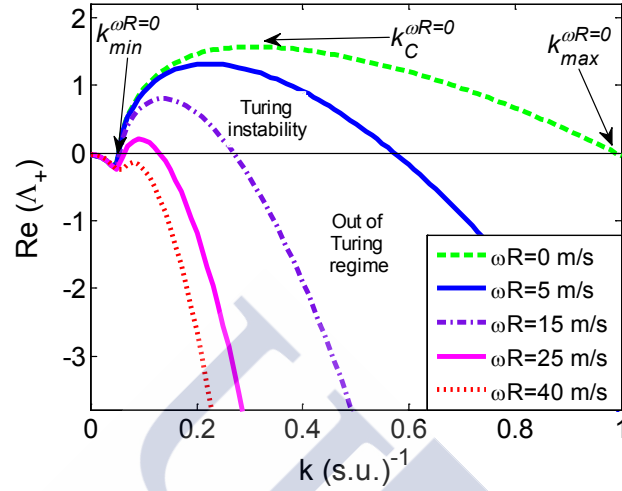
$$\Lambda^2 + \Lambda \left[ k^2 \text{tr}(D) - ik \text{tr}(Z) - \text{tr}(J) \right] + II(k, D, J, Z) = 0 \quad (6.11)$$

donde  $\text{tr}$  denota el operador traza, y  $II(k, D, J, Z)$  representa el polinomio de Turing (ver Apéndice C):

$$\begin{aligned} II(k, D, J, Z) = & k^4 \det(D) - ik^3 \text{tr}(D^t Z) - \\ & -k^2 \left[ \text{tr}(D^t J) + \det(Z) \right] + ik \text{tr}(Z^t J) + \det(J) \end{aligned} \quad (6.12)$$

donde  $D^t$  y  $Z^t$  son matrices auxiliares definidas mediante la operación,  $U^t = U^{-1} \det(U)$  siendo  $U$  una matriz cualquiera que tenga inversa. Nótese que en ausencia de anisotropía, esto es,  $\xi_i = 0$ , se recupera la expresión

estándar de polinomio de Turing [Murray, 2003b].



**Figura 6.1:** Parte real del autovalor,  $\text{Re}(\Lambda_+)$ , obtenido mediante el análisis de estabilidad de la Ec. (6.1), frente al número de onda,  $k$ . Las curvas son calculadas para los siguientes valores del forzamiento,  $\omega R = 0, 5, 15, 25$  y  $40$  m/s. El valor más probable del número de onda,  $k_C$ , es el que maximiza cada curva, y el intervalo  $[k_{\min}, k_{\max}]$  acota la región en que ocurre la inestabilidad de Turing,  $\text{Re}(\Lambda_+) > 0$ .

La resolución de la Ecuación (6.11) es trivial y conduce a la obtención de dos autovalores,  $\Lambda_+$  y  $\Lambda_-$  (ver Apéndice C). En la Figura 6.1 se muestra la parte real del autovalor positivo del sistema,  $\text{Re}(\Lambda_+)$  frente al número de onda  $k$ , para diferentes forzamientos. La inestabilidad de Turing ocurre para valores positivos de  $\text{Re}(\Lambda_+)$ , mientras que en la región donde el autovalor toma valores negativos el sistema tiene un punto fijo estable y los patrones de Turing se encuentran fuertemente inhibidos.

En la figura se aprecia como por encima de un forzamiento superior a la velocidad característica  $\omega R = 30$  m/s el sistema abandona el régimen de Turing. Por lo tanto, para cada curva de forzamiento constante o isotaca<sup>14</sup>, existe un intervalo de números de onda,  $[k_{\min}, k_{\max}]$ , susceptibles de generar patrones de Turing. De entre todos los números de onda del intervalo anterior, el más inestable ( $k_C$ ), esto es, el que maximiza el auto-

<sup>14</sup>Línea que une puntos de igual velocidad.

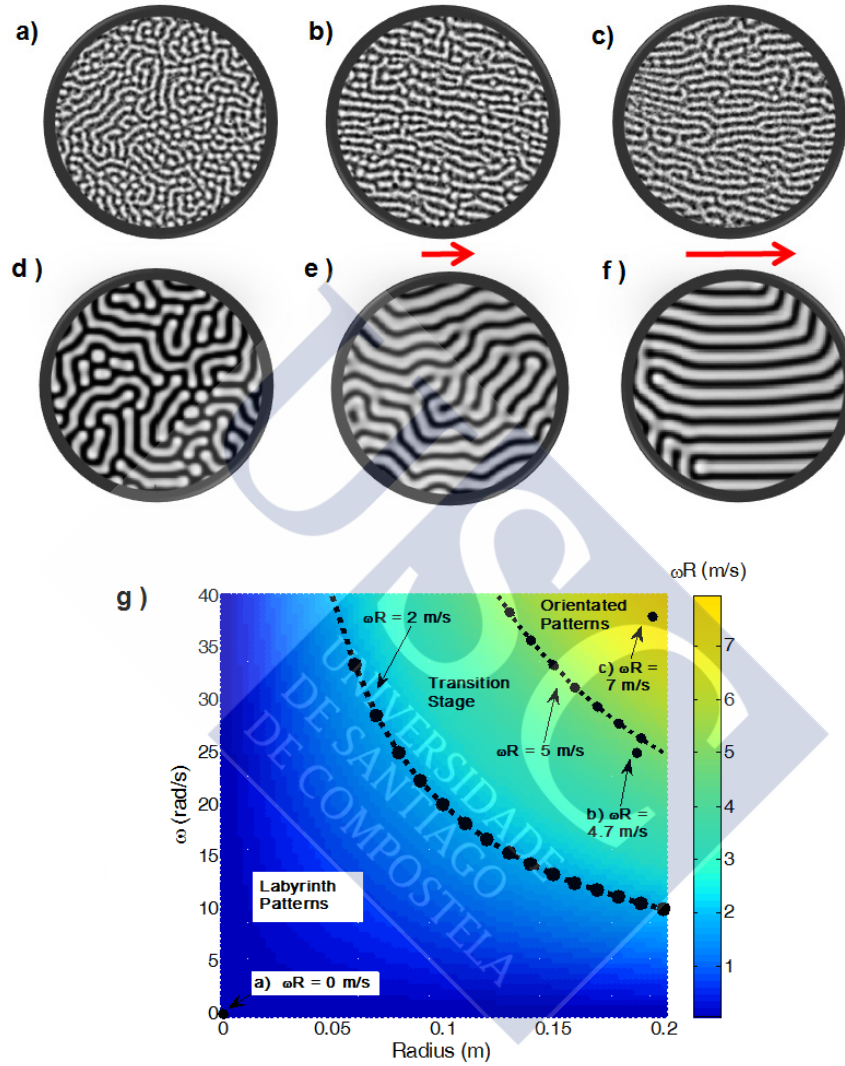
valor, es el que tiene una probabilidad más alta de caracterizar la longitud de onda final ( $\lambda = 2\pi/k_C$ ) de la estructura [Murray, 2003b]. A medida que aumenta el forzamiento se observa un decremento en los valores de  $k_{\max}$  y  $k_C$ , mientras que  $k_{\min}$  permanece aproximadamente constante; lo cual indica, a su vez, que la longitud de onda del patrón experimenta un crecimiento conforme el forzamiento aumenta. Véanse, por ejemplo, los valores de la terna ( $k_{\min}$ ,  $k_C$ ,  $k_{\max}$ ) para el caso de forzamiento nulo (0.053, 0.322, 0.990) y para el caso en que  $\omega R = 25$  m/s (0.067, 0.092, 0.134), donde el decremento es sustancial.

### 6.2.2 Resultados Numéricos y Experimentales

El principal efecto, observado experimentalmente, que produce el movimiento rotacional sobre el sistema químico BZ-AOT es una orientación en los patrones de Turing, como se muestra en las imágenes de las Figuras 6.2(a)-(c).

Este estudio en concreto se realiza típicamente lejos del centro de rotación donde el campo de fuerzas centrífugas es aproximadamente uniforme. En un primer lugar, se observa el patrón Turing que ha evolucionado en ausencia de forzamiento (ver Fig. 6.2(a)), nótese que este patrón adopta una configuración laberíntica formada por un estado mezcla de puntos y bandas, sin orientación aparente. Entonces, cuando se introduce el forzamiento en el sistema (ver Fig. 6.2(b)), se observan dos efectos diferentes, por un lado, la orientación del patrón en el sentido de la fuerza centrífuga, y por otro, algo más sutil, una predominancia de los patrones tipo raya frente a los de tipo punto. Estos dos efectos se encuentran más intensificados a forzamientos altos, véase por ejemplo la Figura 6.2(c), en la cual la orientación es total y el número de patrones tipo punto es casi despreciable.





**Figura 6.2:** Patrones de Turing sometidos a la acción de una fuerza centrífuga (dirección representada por flecha roja) lejos del centro de rotación. Columna superior (inferior) experimentos (simulaciones numéricas): (a) y (d)  $\omega R = 0$  m/s, (b) y (e)  $\omega R = 4.7$  m/s y (c) y (f)  $\omega R = 7.0$  m/s. Las imágenes experimentales tienen un diámetro de 3.02 mm y el dominio computacional consiste en una malla de  $300 \times 300$  nodos, con un paso espacial de 0.2 s.u. (g) Diagrama de fase experimental en el espacio  $(\omega, R)$ . Las curvas de velocidades características correspondientes a  $\omega R = 2$  m/s y  $\omega R = 5$  m/s dividen al diagrama en tres regiones: patrones laberínticos, de transición y patrones orientados.

En la Figura 6.2 (g) se muestra un diagrama de fases experimental de los parámetros que han sido variados en este experimento. El par de parámetros que definen el espacio de fases del diagrama, son la velocidad angular de giro,  $\omega$ , y distancia a la que se ha situado el sistema respecto del centro de giro,  $R$ . Cada serie de experimentos ha sido realizada a lo largo de una curva isótaca, esto es, a una velocidad característica ( $\omega R$ ) dada, observando siempre el mismo comportamiento, y por lo tanto, ello permite acumular una estadística a la hora de hacer el análisis de los datos.

Como se ve en la Figura 6.2(g), dependiendo del valor del forzamiento, es posible dividir el diagrama en tres regiones (ver discusión en Fig. 6.5), acotadas entre dos isótacas: *Labyrinth Patterns*, *Transition Stage* y *Orientated Patterns*. La primera región comprende forzamientos entre  $\omega R = 0$  m/s y  $\omega R = 2$  m/s, y se caracteriza por presentar patrones en configuración laberíntica sin una orientación clara. La segunda región, desde  $\omega R = 2$  m/s hasta  $\omega R = 5$  m/s, hace referencia a un estado intermedio de transición donde el fenómeno de orientación comienza a hacerse palpable. Y finalmente, por encima de la isótaca 5 m/s todos los patrones están perfectamente orientados en el sentido de la fuerza centrífuga.

Con el fin de contrastar la veracidad del modelo ecuaciones de reacción-difusión, adaptado para un movimiento rotacional, (Ec. (6.1)) se procede a la resolución numérica del mismo para un conjunto de pares de forzamiento análogos a los del diagrama de fases experimental. Las simulaciones numéricas mostradas en las Figuras 6.2(d)-(f), muestran un excelente acuerdo con las observaciones experimentales, la presencia del campo de fuerzas centrífugas uniforme produce una orientación sobre los patrones de Turing, *a priori* laberínticos y sin direccionalidad aparente, en el sentido de dicho campo. Además, el modelo también reproduce el fenómeno por el cual la morfología de los patrones evoluciona desde un estado mezcla de puntos y bandas laberínticas a otro de bandas paralelas bien definidas.

Debido a limitaciones experimentales no es posible alcanzar velocidades características del orden de  $\omega R = 5$  m/s cuando se emplaza el sistema en las proximidades del centro de giro, ya que el valor de  $R$  es tan bajo (inferior a 1 mm) que se requieren velocidades angulares muy superiores a los valores accesibles experimentalmente. Sin embargo, dada la

veracidad con que el modelo teórico reproduce el comportamiento experimental de los patrones de Turing, se procede a realizar una extrapolación numérica en esa región. Nótese además que en las proximidades del centro de giro el campo de fuerzas centrífugas ya no guarda una configuración uniforme sino que presenta una simetría radial.

En la Figura 6.3 se presentan, mediante simulación numérica, los efectos del campo de fuerzas centrífugas en el entorno del centro de giro. De esta forma, la escala de radios,  $R$ , se varía de 0 a 2 mm, distancias que son comparables con de la longitud de onda natural del patrón de Turing. Análogamente, en ausencia de forzamiento (Fig. 6.3(a)) se obtiene un patrón de tipo laberíntico sin orientación previa y con una longitud de onda uniforme en todo el dominio. Sin embargo, cuando la velocidad angular se incrementa hasta  $\omega = 6$  Krad/s, el patrón muestra un incremento considerable de su longitud de onda en las fronteras del dominio, además, en esta región la configuración de laberintos domina frente a la configuración de patrones de puntos hexagonales  $H_0$  (ver Fig. 6.3(b)), comenzando el estado transitorio previo a la orientación. A velocidades angulares todavía más elevadas (Figs. 6.3(c)-(d)), el patrón se orienta plenamente en el sentido del campo de fuerzas centrífugas, es decir, radialmente. Además, se observan dos nuevos fenómenos, por un lado, el forzamiento es lo suficientemente elevado como para que en ciertas regiones se consiga la aniquilación de los patrones, y por otro, en las proximidades de la frontera de aniquilación aparecen patrones de puntos hexagonales negros  $H_\pi$  (*black spots*).

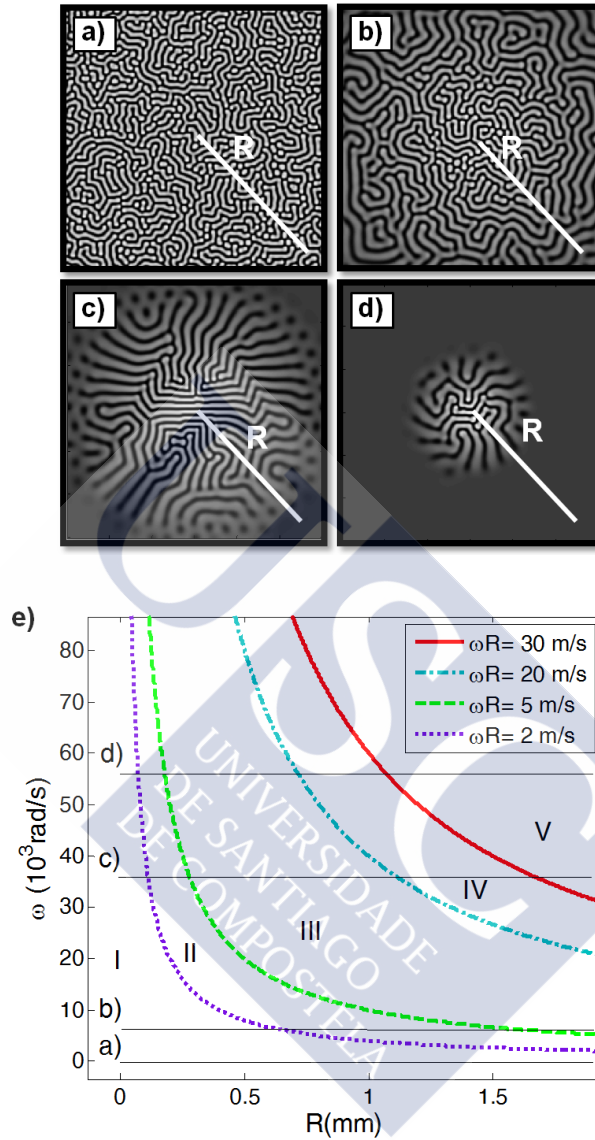
Las diferentes configuraciones observadas anteriormente pueden ser clasificadas en un diagrama de fase como el de la Figura 6.3(e). Las curvas de velocidad característica constante o isótacas,  $\omega R = 2, 5, 20$  y  $30$  m/s, dividen el espacio de fases en cinco regiones distintas denotadas por I, II, III, IV y V. La región I, se corresponde a patrones de Turing en donde la magnitud de forzamiento no produce ningún efecto aparente, y por lo tanto, conservan su configuración laberíntica así como una longitud de onda constante. El estado de transición previo al fenómeno de orientación relatado en la Figura 6.2, se incluye en la región II del diagrama; y por lo tanto, la región III se corresponde con el estado de orientación radial plena de los patrones. Los patrones de puntos negros o *black spots* aparecen en la región IV y finalmente el fenómeno de aniqui-

lación del patrón, donde se violan las condiciones de la inestabilidad de Turing (Sec. 1.3.1), toma parte a lo largo de la región V. Obsérvese que el umbral de aniquilación del estudio numérico,  $\omega R = 30$  m/s, es coherente con el obtenido a partir del análisis de estabilidad lineal (ver Fig. 6.1).

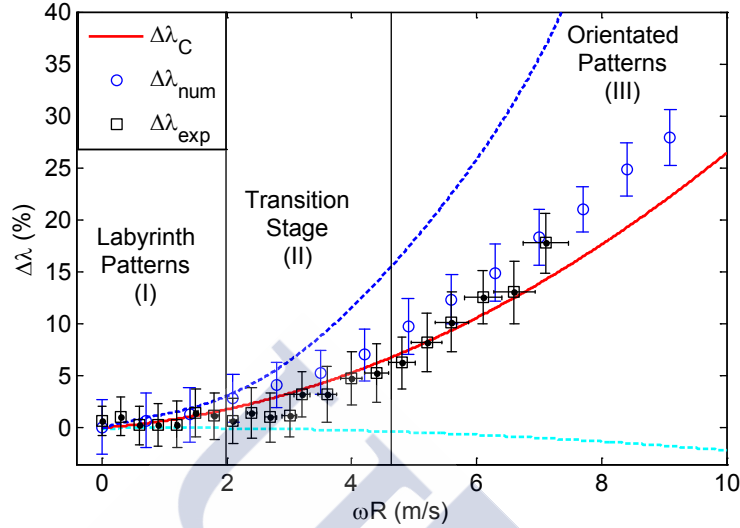
Por otro lado, las líneas horizontales que aparecen en el diagrama muestran los perfiles radiales de las Figuras 6.3(a)-(d), esto es, las transiciones a lo largo de las diferentes regiones detalladas en el párrafo anterior. Así pues, se observa como el patrón en ausencia de forzamiento se encuentra siempre en la región I, independiente del valor de  $R$ . Por el contrario, el patrón correspondiente con la Figura 6.3(c) muestra un perfil radial que va transitando por todas las regiones del diagrama, desde la región de patrones libres (I) hasta la de aniquilación (V), pasando por la de orientación (III) o la de *black spots* (IV).

Hasta ahora los estudios teóricos y numéricos realizados (Figs. 6.1 y 6.3) remarcan un cierto incremento (cualitativo) en la longitud de onda del patrón cuando este se encuentra en presencia del forzamiento. Sin embargo, en las observaciones experimentales de la Figura 6.2 no se aprecia un incremento sustancial. Por lo tanto, es necesario realizar un análisis cuantitativo de la longitud de onda, con el fin de contrastar las predicciones de los estudios anteriores.

Así pues en la Figura 6.4 se presenta una comparativa de los incrementos observados en la longitud de onda de los patrones sometidos a la perturbación, desde los puntos de vista teórico, numérico y experimental. Dicha comparativa es posible debido al reescalado de las magnitudes de interés. Por un lado, el factor  $\beta m \omega^2 R^2$  garantiza la adimensionalidad de la función  $\Phi(\omega, R)$  (Ec. (6.2)), y por otro, el hecho de considerar incrementos relativos de la longitud de onda,  $\Delta\lambda = \lambda/\lambda_0 - 1$ , respecto de la longitud de onda natural del patrón ( $\lambda_0$ ), esto es, la del patrón desarrollado en ausencia de forzamiento. Las longitudes de onda teóricas se obtienen a partir de la terna de números de onda del análisis de estabilidad lineal ( $2\pi/k_{\min}$ ,  $2\pi/k_C$ ,  $2\pi/k_{\max}$ ), donde  $k_{\min}$  y  $k_{\max}$  delimitan los valores umbrales de intervalo de números de onda posibles, y  $k_C$  se corresponde con el valor central más probable (ver Fig. 1.9).

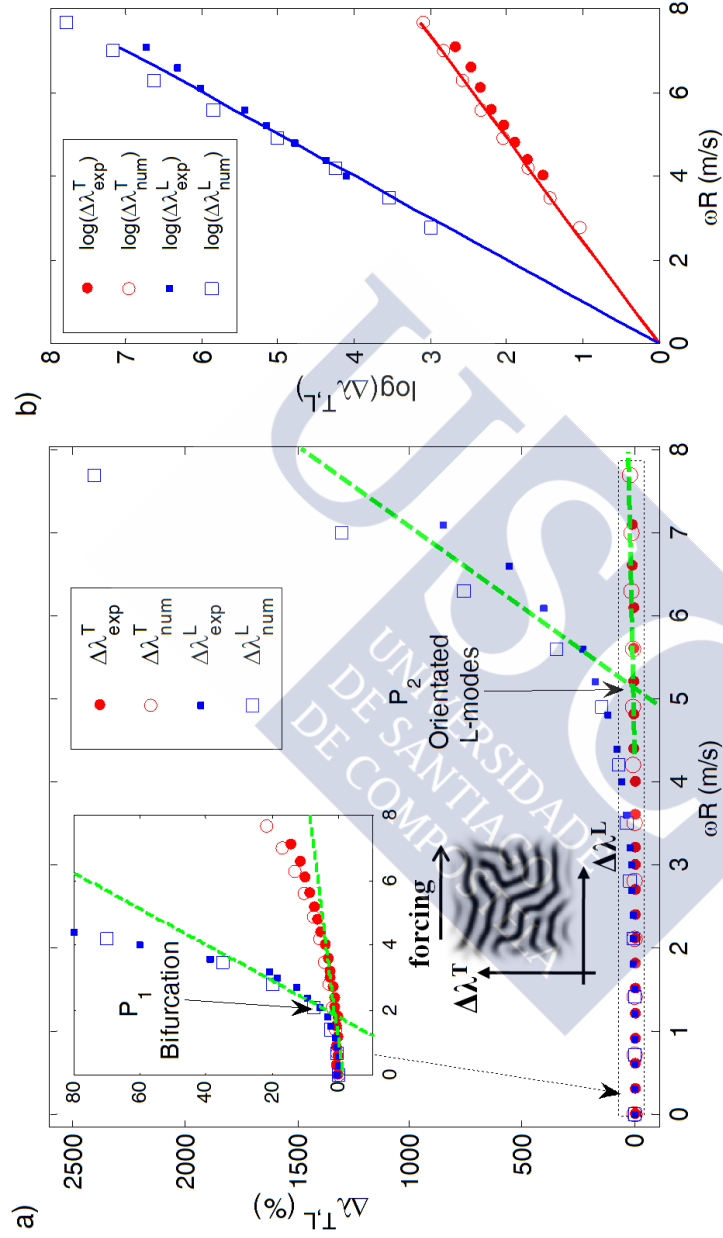


**Figura 6.3:** Estudio numérico de la formación de patrones de Turing bajo movimiento rotacional. El centro de rotación está situado en el centro del dominio computacional. (a) Patrón laberíntico en ausencia de forzamiento. (b) Estado de transición a  $\omega = 6 \cdot 10^3$  rad/s. (c) Patrón orientado radialmente (*black spots* y aniquilación) a  $\omega = 35 \cdot 10^3$  rad/s. (d) Patrón orientado en presencia de fuerte aniquilación a  $\omega = 57 \cdot 10^3$  rad/s. (e) Diagrama de fase ( $\omega$ ,  $R$ ). Las isótacas  $\omega R = 2, 5, 20$  y  $30$  m/s, delimitan cinco regiones: I (patrones libres), II (transición), III (orientación), IV (*black spots*) y V (aniquilación). Las líneas horizontales se corresponden con los respectivos perfiles radiales de (a)-(d).



**Figura 6.4:** Incremento de la longitud de onda,  $\Delta\lambda = \lambda/\lambda_0 - 1$ , normalizado respecto del patrón en ausencia de forzamiento ( $\lambda_0$ ), *versus* velocidad característica ( $\omega R$ ). Incremento teórico,  $\Delta\lambda_C$ , (‘línea roja continua’) procedente del análisis de estabilidad lineal. Incremento obtenido a partir de las simulaciones numéricas,  $\Delta\lambda_{\text{num}}$  (‘círculos azules’), y las medidas experimentales,  $\Delta\lambda_{\text{exp}}$  (‘cuadrados negros’). La región de incrementos teóricos está delimitada (‘líneas discontinuas’) por los incrementos de longitud de onda min. ( $2\pi/k_{\text{min}}$ ), y max. ( $2\pi/k_{\text{max}}$ ). Las incertidumbres en  $\Delta\lambda$  se estiman a partir del ancho del anillo de números de onda de la transformada de Fourier de las imágenes de los patrones de Turing. Las incertidumbres asociadas con la velocidad característica ( $\omega R$ ) se deben a la sensibilidad del arreglo experimental.

A la vista de la figura se observa un buen acuerdo entre todos los resultados, tal que la longitud de onda experimenta un incremento proporcional a la intensidad de la velocidad característica ( $\omega R$ ) del forzamiento. Para el umbral del forzamiento experimental ( $\omega R = 7$  m/s) se obtiene un incremento del orden del 20%, por ello es difícil advertir el fenómeno a simple vista. Con todo, las predicciones teóricas y numéricas apuntan a que en las proximidades de la zona de aniquilación ( $\omega R = 30$  m/s) se podrían alcanzar incrementos entre el 150% y el 180%, de manera que la longitud de onda del patrón podría llegar a duplicarse. El análisis de incertidumbres se ha realizado siguiendo los mismos procedimientos desarrollados a lo largo de la Sección 5.3 del capítulo anterior.



**Figura 6.5:** Representación del incremento de los modos L y T en función del forzamiento. Los incrementos relativos de cada modo ( $\Delta\lambda^L$  y  $\Delta\lambda^T$ ), se calculan con respecto a la longitud de onda del patrón en reposo ( $\lambda_0$ ), en analogía con la Fig. 6.4. Los círculos (cuadrados) rojos (azules) representan el modo T (L). Las viñetas vacías (rellenas) atañen a los resultados numéricos (experimentales). (a) Caracterización de los diferentes regímenes de orientación. El punto  $P_1$  marca el comienzo del proceso de orientación y el  $P_2$  el punto a partir del cual la orientación es máxima. (b) Ajuste semilogarítmico  $\log \Delta\lambda^{L,T} = a_{L,T}\omega R$ , con  $a_L = 1.02 \pm 0.16$  y  $a_T = 0.42 \pm 0.09$ .

A parte del incremento observado en la longitud de onda, es posible cuantificar el grado de orientación que presentan los patrones en función de la intensidad de las fuerzas centrífugas. Para ello, se parte de la muestra de imágenes de los patrones de Turing obtenidas numérica y experimentalmente, y se calcula la separación media entre las bandas que conforman los laberintos en la dirección longitudinal al forzamiento (L) y en la dirección transversal (T), denotados por modo longitudinal,  $\Delta\lambda^L$ , y transversal,  $\Delta\lambda^T$ , de longitudes de onda, respectivamente. Nótese que estos modos, se definen a modo de incrementos respecto de la longitud de onda del patrón en ausencia de forzamiento. Entonces, los patrones en ausencia de forzamiento (Figs. 6.2(a) y 6.2(d)), al no poseer una orientación preferente, presentan valores idénticos para los dos modos, L y T, y además, el valor de los incrementos relativos ( $\Delta\lambda^L$  y  $\Delta\lambda^T$ ) será nulo, pues coinciden con los valores de la longitud de onda del patrón en reposo.

En la Figura 6.5 se muestra el valor del incremento de los modos L y T. Se observa como a medida que la velocidad característica del forzamiento aumenta, el modo longitudinal ( $\Delta\lambda^L$ ) experimenta un crecimiento mucho mayor, del orden del 1000%, que el modo transversal ( $\Delta\lambda^T$ ) debido al fenómeno de orientación de los laberintos en el sentido de la fuerza centrífuga. Nótese que el modo T también experimenta un cierto aumento, relacionado con el incremento de la longitud de onda del patrón.

Atendiendo a la Figura 6.5(a) se observa como en el rango de forzamientos entre  $\omega R = 0$  y  $\omega R = 2$  m/s el incremento de ambos modos, es aproximadamente cero, sin embargo, a partir, de ese valor, punto  $P_1$  en la gráfica, ocurre una bifurcación entre ambos modos, debido al comienzo del proceso de orientación. Al aproximarse a un forzamiento de 5 m/s (punto  $P_2$ ), se observa de nuevo otra bifurcación, en la cual el modo L se separa drásticamente del modo T, lo cual coincide con el caso en que la orientación del patrón en el sentido de la fuerza centrífuga es máxima. Los puntos de bifurcación  $P_1$  y  $P_2$  señalan el comienzo de la orientación y el momento en que esta es máxima, de manera que el intervalo [2, 5] m/s se denota como región de transición.

El crecimiento de los modos T-L puede ser caracterizado mediante una ley de crecimiento exponencial, tal que  $\log \Delta\lambda^{L,T} = a_{L,T}\omega R$ , donde  $a_{L,T}$  es el exponente de crecimiento. Dicho exponente de crecimiento se



determina mediante un ajuste por mínimos cuadrados (ver Fig. 6.5(b)), obteniendo los siguientes valores para cada modo:  $aL = 1.02 \pm 0.16$  y  $aT = 0.42 \pm 0.09$ . Según este resultado, el modo longitudinal experimenta una tasa de crecimiento al menos dos veces mayor que la del modo longitudinal. Nótese que en dicho ajuste han sido ignorados aquellos puntos correspondientes con forzamientos bajos por presentar una dispersión logarítmica importante, maximizando así la correlación del ajuste.

### 6.2.3 Discusión y Conclusiones

Los efectos de un campo de fuerzas centrífugas de intensidad constante actuante sobre la inestabilidad de Turing generada en el medio BZ-AOT, han sido estudiados a lo largo de esta Sección 6.2. El campo externo actuando desde la escala microscópica (ver Capítulo 4), es capaz de generar importantes modificaciones en la morfología de los patrones de Turing. La estimación de la magnitud de los campos aplicados frente a la de las fluctuaciones térmicas que gobiernan el sistema en ausencia de forzamiento permite concluir que la energía del campo externo es sólo un 10% de la energía total atribuida a la componente térmica ( $m_1\omega^2R^2 \sim 0.1 k_B T$ ). Sin embargo, dada la no linealidad del sistema, tal perturbación, a nivel microscópico, es más que suficiente como para alterar el régimen de la inestabilidad provocando cambios dramáticos sobre los patrones macroscópicos.

Además la naturaleza del forzamiento, aplicado en puntos alejados del centro de rotación, introduce una anisotropía en el sistema tal que el transporte presenta una direccionalidad en el sentido del campo de fuerzas centrífugas. De esta forma se adapta el modelo de reacción-difusión del *Oregonator* de dos variables (Sec. 2.3.1) para el caso del movimiento rotacional, de tal manera que la anisotropía en el transporte introduce un término adicional responsable del arrastre microscópico (Ecs. (6.1)-(6-4)). Un análisis de estabilidad lineal del modelo, determina que la energía extra aportada por la perturbación sobre la estructura de Turing, conduce a un aumento de su longitud de onda, llegando incluso a provocar su aniquilación, cuando la magnitud de forzamiento supera los  $\omega R = 30$  m/s.

Las simulaciones numéricas realizadas a partir del anterior modelo teórico presentan un gran acuerdo con las observaciones experimentales.

El forzamiento produce cambios significativos en la estructura de los patrones, modificando la configuración del patrón libre, formado por una configuración mezcla de bandas laberínticas y hexágonos (Figs. 6.2(a) y 6.2(d)), en una estructura de bandas orientadas en el sentido de la fuerza centrífuga. Es importante, advertir que los mecanismos de organización encontrados aquí son similares a los estudiados en el sistema CDIMA [Míguez, 2005], donde la anisotropía se introduce por medio de un gradiente de luz que determina la orientación final del patrón.

Posteriormente, la veracidad del modelo numérico permite hacer extrapolaciones en regiones que no pueden alcanzarse través de los forzamientos experimentales. De esta forma, se realiza un estudio numérico a radios muy bajos (próximos a la longitud de onda del patrón) y altas frecuencias angulares, donde el campo de fuerzas centrífugas presenta una simetría radial, en lugar del perfil uniforme que presentaba cuando se estudia el fenómeno lejos del centro de rotación. Los resultados del estudio indican que en esta región, los patrones exhiben una simetría radial (orientación), hasta llegar a la frontera de aniquilación (ver Fig. 6.3), donde el forzamiento es demasiado intenso, y el sistema abandona el régimen de Turing; cabe decir, que a lo largo de la frontera de aniquilación se forma un anillo en el cual los patrones adoptan la configuración de hexágonos  $H_\pi$  (*black spots*).

Finalmente, a raíz de las predicciones del análisis de estabilidad se realiza un estudio de la longitud de onda de los patrones observados experimentalmente y en las simulaciones numéricas (ver Fig. 6.4). El estudio revela un incremento relativo sutil en la longitud de onda de los patrones forzados respecto de los patrones libres, del orden del 20%. Paralelamente al estudio de la longitud de onda, se realiza una descomposición de los crecimientos experimentados por el patrón en las direcciones longitudinal y transversal al forzamiento (ver Fig. 6.5), lo cual permite la caracterización de los puntos en que comienza el fenómeno de orientación y en que ésta se hace máxima.

### 6.3 Campo de Fuerzas Centrífugas Oscilante

En esta sección se presenta un estudio numérico para la formación de estructuras de Turing sometidas a la acción de un campo externo de fuerzas centrífugas oscilante, en el medio BZ-AOT. Debido a la similitud que

guarda este forzamiento con el aplicado en la Sección 6.2 del presente capítulo, esto es, un campo de fuerzas centrífugas de intensidad constante, y teniendo en cuenta el buen acuerdo que presentaba el modelo teórico desarrollado en dicho apartado, (Ecs. (6.1)-(6.4)), en el presente estudio se parte de un modelo formalmente igual, bajo las mismas consideraciones, si bien, adaptado a las características oscilantes que ahora conlleva la perturbación.

El carácter oscilante del campo de fuerzas centrífugas se restringe a un movimiento armónico con periodicidad temporal, de manera que la magnitud de la fuerza se ve modificada según:

$$F = m[\omega(t)]^2 R \quad (6.13)$$

donde la frecuencia angular que lleva asociada la periodicidad temporal es:

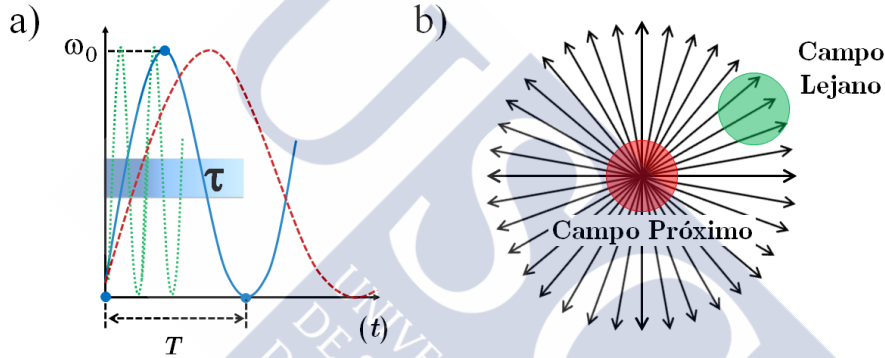
$$\omega(t) = \frac{\omega_0}{2} \left( 1 - \cos \left( \frac{2\pi}{T} t \right) \right) \quad (6.14)$$

con  $t$  como la coordenada temporal,  $T$  el período de la oscilación y  $\omega_0$  la amplitud angular del movimiento. Nótese que la frecuencia angular del movimiento rotacional,  $\omega(t)$ , oscila en un intervalo de  $[0, \omega_0]$  rad/s, con período  $T$ . Cabe decir aquí, que la introducción de dicha dinámica temporal en el módulo de la velocidad angular, es totalmente compatible con los tiempos de colisión característicos del sistema a nivel microscópico, por lo que el sistema a este nivel puede seguir siendo considerado estacionario, y por lo tanto, las hipótesis desarrolladas a lo largo del Capítulo 4 siguen siendo válidas.

Para introducir esta dependencia temporal en el modelo de ecuaciones utilizado para el caso de forzamiento por campo de fuerzas centrífugas uniforme, basta simplemente con redefinir la función  $\Phi_i(\omega(t), R)$  (Ec. (6.2)), la cual daba cuenta tanto de la magnitud del forzamiento como de su carácter anisótropo. Entonces, a tenor de la periodicidad del forzamiento esta función resulta:

$$\Phi_i(\omega(t), R) = \frac{1}{8} \beta m_i \omega_0^2 R^2 \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{T} t\right) \right]^2 \quad (6.15)$$

Obsérvese como ahora la perturbación presenta una dependencia espacial, con la distancia al radio de giro,  $R = \sqrt{x^2 + y^2}$ , y otra temporal, con el período de la oscilación ( $T$ ). Por lo tanto, en el modelo coexisten dos escalas temporales diferentes (ver Fig. 6.6(a)): por un lado, la escala de tiempos natural de formación de los patrones de Turing ( $\tau$ ), y por otro, el período de oscilación de la intensidad de las fuerzas centrífugas, ( $T$ ).



**Figura 6.6:** (a) Representación de las diferentes escalas temporales del forzamiento  $\omega(t)$ .  $T$  y  $\omega_0$  son el período y la amplitud de la oscilación, respectivamente. Y  $\tau$  el tiempo característico de la formación del patrón. (b) Simetría del campo de fuerzas centrífugas dependiendo de la distancia al centro de rotación.

El tiempo característico de formación del patrón Turing es  $\tau \sim 500$  u.t. Éste se obtiene, a partir de simulaciones numéricas de los patrones de Turing a forzamiento cero, midiendo el intervalo temporal que comprende desde la condición inicial hasta la formación de una estructura con su longitud de onda bien definida (ver Sec. 2.3.2).

Así pues, cuando el período de la perturbación sea mucho menor o mayor que la escala de tiempo característico del patrón el acoplamiento entre el forzamiento y el patrón será débil. De hecho, el problema del campo de fuerzas centrífugas constante puede verse como un caso límite de este modelo temporal cuando el período es tal que  $T \gg \tau$ . En el caso contrario, cuando ambas escalas temporales sean comparables, esto es,  $T$

$\sim \tau$ , existirá un acoplamiento fuerte entre la perturbación y la formación natural de los patrones (ver ilustración en Fig. 6.6(a)).

Debido a las diferentes contribuciones que presenta la perturbación resulta conveniente separar el análisis en dos partes (ver Fig. 6.6(b)). En una primera parte, se estudia el efecto del forzamiento sobre los patrones alejados lo suficiente del centro de giro como para que el campo de fuerzas sea uniforme (campo lejano); así aislamos la dependencia radial (anisotropía espacial) del problema, centrándonos únicamente en el efecto de la periodicidad del forzamiento sobre el sistema. Y en un segundo lugar, se estudia el fenómeno en las proximidades del centro de giro donde la perturbación presenta una simetría radial (campo próximo), y tanto el efecto de la periodicidad de la perturbación como su dependencia espacial aparecen conjuntamente. Nótese, además, que en esta última configuración, existe un intenso gradiente de la Fuerza centrífuga a lo largo de la componente radial, al ser su valor nulo en el centro del sistema.

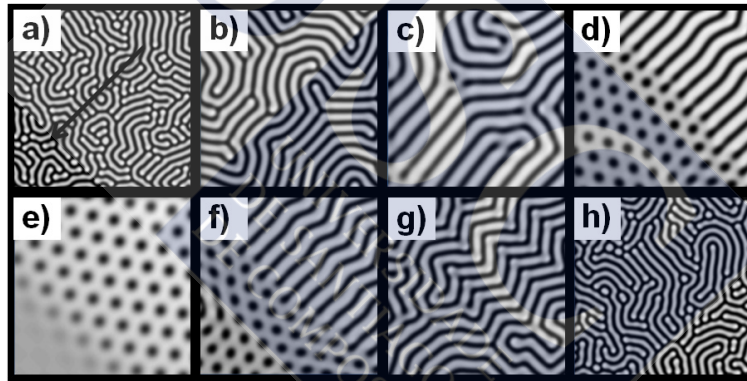
### 6.3.1 Resultados Numéricos I: Campo Lejano

Todos los resultados presentados a lo largo de esta sección han sido obtenidos en una configuración de campo lejano con  $R = 1000$  u.e, lo cual, como ya se ha indicado anteriormente, permite el estudio separado de la dependencia temporal de la perturbación ( $T$ ) sobre los patrones de Turing. Además la amplitud de la velocidad angular ha sido fijada en  $\omega = 0.025$  rad/u.t.

Las dos primeras situaciones que presentaremos son los casos límites  $T \ll \tau$  y  $T \gg \tau$ . En el primero de ellos, esto es, cuando el tiempo de característico de respuesta del patrón ( $\tau$ ) es mucho mayor que la rapidez ( $T$ ) con que cambia la perturbación (Ec. (6.14)), y por lo tanto las oscilaciones son tan rápidas que el patrón no es capaz de responder de ninguna manera al forzamiento, esto es permanece estacionario. Para dicho período de la oscilación el patrón ve un promedio temporal del forzamiento oscilante, de manera que su estructura no cambia en el tiempo, y el resultado es análogo a los presentados en la sección anterior, en que el sistema estaba sometido a una fuerza centrífuga de módulo constante.

El caso extremo ocurre cuando el período de la oscilación es mucho mayor que el tiempo característico del patrón, por ejemplo,  $T \sim 100\tau$

(ver Fig. 6.7). En esta situación, la respuesta de los patrones es más rápida que la de las oscilaciones que presenta la intensidad del forzamiento, y por lo tanto, el patrón va a adaptarse siempre suavemente a las restricciones establecidas por la fuerza centrífuga oscilante. Como se ven en las Figuras 6.7(c)-(d), la característica fundamental de este caso es que el patrón de Turing, inicialmente bajo una configuración de laberintos (Fig. 6.7(a)), se orienta progresivamente en la dirección de la fuerza centrífuga, hasta llegado un momento en que el valor del forzamiento grande y el tipo de estructura cambia de bandas a hexágonos  $H_\pi$  (Fig. 6.7(d)). En el punto de forzamiento máximo (Fig. 6.7(e)) ocurre un fenómeno de aniquilación parcial del patrón con una frontera bien diferenciada. Conforme el tiempo progresa (Figs. 6.7(f)-(h)) y el valor del forzamiento comienza a decrecer y el patrón responde de manera simétrica respecto del tramo de forzamientos crecientes.



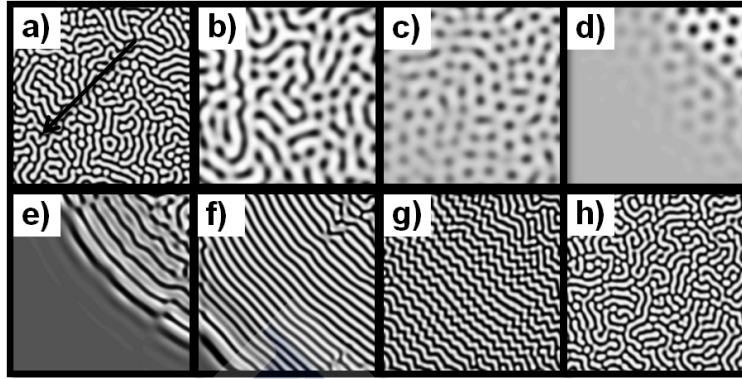
**Figura 6.7:** Evolución temporal de los patrones de Turing con la oscilación  $\omega(t)$  para  $T \sim 100\tau$ . (a)-(h) se corresponden con los valores de  $\omega/\omega_0$ : 0, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.7, 0.5 y 0.1, respectivamente. La dirección de la fuerza centrífuga oscilatoria (Ec. (6.13)) está fijada a lo largo de la diagonal del tercer cuadrante (ver flecha Fig. 6.7(a)).

Para el caso en el que el período del forzamiento es del orden del tiempo característico, esto es,  $T \sim \tau$ , los procesos de formación del patrón compiten directamente con el forzamiento. Como se muestra en la Figura 6.8, los patrones de Turing adoptan configuraciones diferentes a las presentas en el caso del Figura 6.7. A valores bajos del forzamiento (Fig. 6.8(a)) dominan los patrones estándar, éstos son un estado mixto formado por hexágonos blancos  $H_0$  y laberintos análogos a la configura-

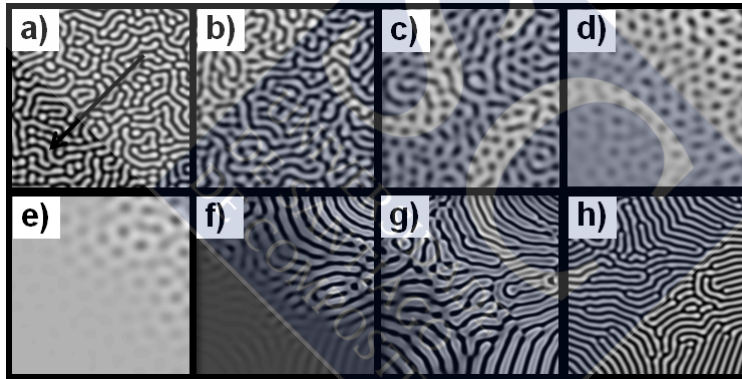
ción de los patrones libres de forzamiento. Conforme el forzamiento aumenta los patrones cambian su estado a estructuras inversas (fondo blanco), ver Fig. 6.8(b), y al máximo forzamiento (Figs. 6.8(c)-(d)) aparecen los patrones hexagonales tipo  $H_\pi$  puntos negros o *black spots* junto a la frontera de aniquilación, a partir de la cual el patrón no puede desarrollarse.

Obsérvese que cuando el forzamiento decrece de nuevo (Figs. 6.8 (d)-(h)), la frontera de aniquilación se desplaza también hacia radios mayores, y en esta excursión el patrón intenta reconstruirse organizándose de manera paralela a la frontera de aniquilación, esto es, perpendicular al forzamiento; además, en este preciso intervalo es donde produce el fenómeno de desdoblamiento de longitud de onda o inestabilidad de Eckhaus [Berestein & Muñuzuri, 2008]. La razón de que el patrón adopte esta orientación paralela a la frontera de aniquilación se debe a la velocidad con que se mueve dicha frontera, la cual, está relacionada a su vez con el período de la oscilación mediante una relación de proporcionalidad inversa. Ha de advertirse que si el período ( $T$ ) es comparable al tiempo característico ( $\tau$ ) el patrón no tiene tiempo suficiente para desarrollarse totalmente de manera que adapta su forma a la de la frontera de aniquilación. Además, el forzamiento también induce un incremento gradual en la longitud de onda siendo máximo en la configuración de hexágonos  $H_\pi$  ( $\omega(t) = \omega_0$ ).

La generación del desdoblamiento en la longitud de onda está relacionado también con la velocidad de la frontera de aniquilación, ya que al ser está comparable al tiempo característico del patrón, el decremento en la longitud de onda cuando el forzamiento se reduce (entre  $0.9\omega_0$  y  $0.4\omega_0$ ) es demasiado abrupto y acaba generando una discontinuidad en la formación del patrón. Cuando el forzamiento está cercano al mínimo (entre  $0.3\omega_0$  y  $0\omega_0$ ) éste ya no varía tan abruptamente y la longitud de onda se reajusta a través de una inestabilidad de *zig-zag* [Peña *et al.*, 2003]. Obsérvese que estas inestabilidades no ocurren en el tramo en el que el forzamiento aumenta, ya que el patrón ya está formado.



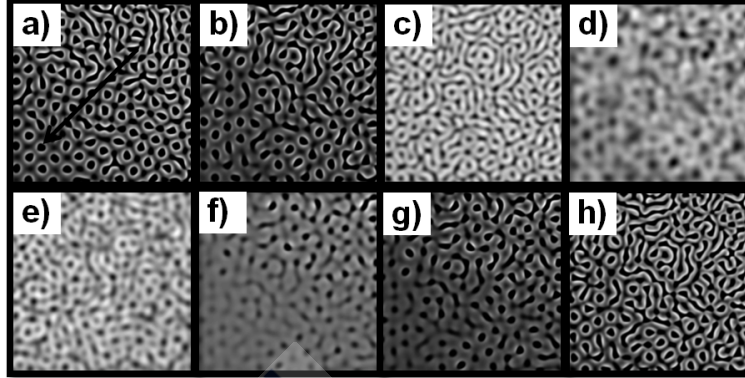
**Figura 6.8:** Evolución temporal de los patrones de Turing con la oscilación  $\omega(t)$  para  $T \sim \tau$ . (a)-(h) se corresponden con los valores de  $\omega/\omega_0$ : 0, 0.6, 0.8, 1, 0.8, 0.6, 0.3 y 0, respectivamente. La dirección de la fuerza centrífuga oscilatoria (Ec. (6.13)) está fijada a lo largo de la diagonal del tercer cuadrante (ver flecha Fig. 6.8(a)).



**Figura 6.9:** Evolución temporal de los patrones de Turing con la oscilación  $\omega(t)$  para  $T \sim 10\tau$ . (a)-(h) se corresponden con los valores de  $\omega/\omega_0$ : 0, 0.5, 0.7, 0.8, 1, 0.7, 0.5 y 0.2, respectivamente. La dirección de la fuerza centrífuga oscilatoria (Ec. (6.13)) está fijada a lo largo de la diagonal del tercer cuadrante (ver flecha Fig. 6.9(a)).

Ello podría ser indicativo de que la respuesta de los patrones de Turing a un forzamiento de estas características presenta un tipo de histéresis, de manera que el comportamiento del sistema depende de su propia historia, esto es, si el patrón se desarrolla o si se aniquila.





**Figura 6.10:** Evolución temporal de los patrones de Turing con la oscilación  $\omega(t)$  para  $T \sim 0.1\tau$ . (a)-(h) se corresponden con los valores de  $\omega/\omega_0$ : 0, 0.3, 0.6, 1, 0.7, 0.5, 0.3 y 0, respectivamente. La dirección de la fuerza centrífuga oscilatoria (Ec.(6.13)) está fijada a lo largo de la diagonal del tercer cuadrante (ver flecha Fig. 6.10(a)).

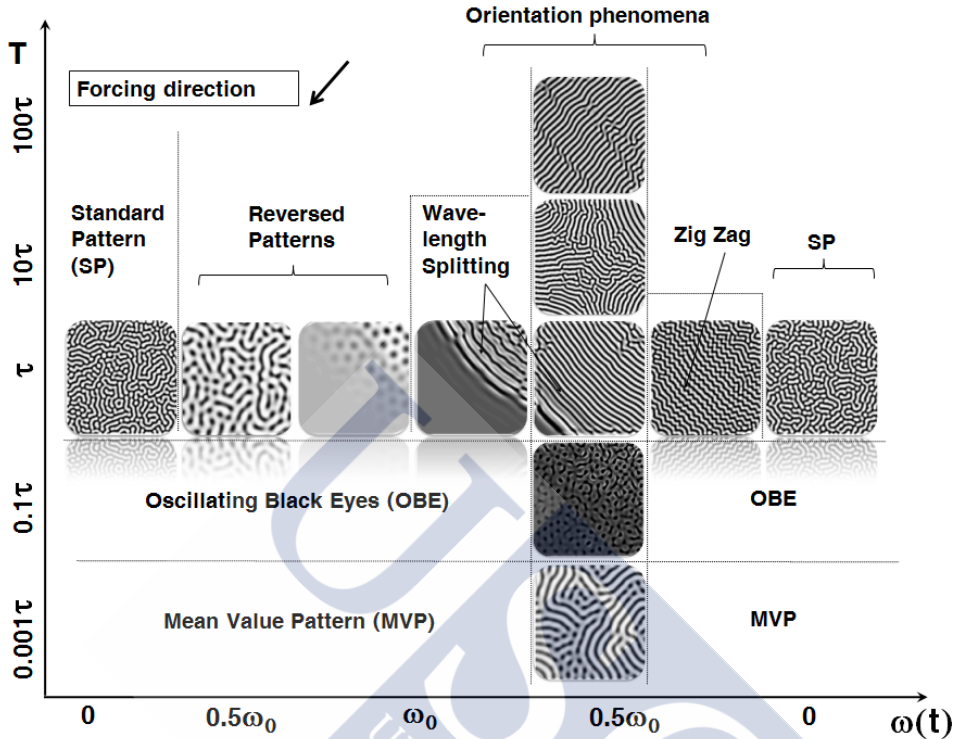
La situación intermedia entre los dos casos descritos en las Figuras 6.7 y 6.8 ocurre cuando el período de la perturbación es del orden de  $T \sim 10\tau$ . En este caso el patrón presenta una orientación que se bifurca entre la orientación perpendicular y paralela a la dirección de la fuerza centrífuga, como se ve en la Figura 6.9(g). Así mismo, está presente un desdoblamiento de la longitud de onda tipo Eckhaus (ver Figs. 6.9(f)-(h)), si bien, sin presencia de inestabilidades de *zig-zag*. El resto de casos es similar a los ya comentados en las figuras anteriores.

Un fenómeno interesante toma lugar en la Figura 6.10, cuando el período de la perturbación está un orden de magnitud por debajo del tiempo característico del patrón, es decir,  $T \sim 0.1\tau$ . En este rango de períodos, aún siendo la oscilación más rápida que el tiempo característico, el patrón es capaz de responder al forzamiento parcialmente. Así pues, no se observa una frontera de aniquilación bien definida como en el caso en el que ambas escalas de tiempo eran comparables, de hecho el fenómeno de aniquilación es también parcial. Debido a la rapidez de la oscilación los patrones mostrados en la Figura 6.10 se alternan periódicamente entre estructuras directas e inversas, mediante el mecanismo de Eckhaus o de desdoblamiento de la longitud de onda. A valores elevados del forzamiento  $\omega/\omega_0 = [1, 0.7]$  tenemos un patrón difuso afectado por el fenómeno de aniquilación que no consigue suprimir la estructura totalmente. Conforme el forzamiento decrece  $\omega/\omega_0 = [0.7, 0.3]$  aparece una estructura

inversa del tipo de los *black spots*. En la etapa  $\omega/\omega_0 = [0.3, 0]$  la rapidez con que disminuye la longitud de onda es mayor que la respuesta del patrón y este rompe (se desdobla) en una estructura de tipo *black eyes* [Gunaratne *et al.*, 1994; Yang *et al.*, 2002]. Cuando el forzamiento aumenta de nuevo los *black eyes* se transforman en una estructura difusa.

A tenor de los resultados presentados en las Figuras 6.7-6.10, resulta plausible realizar una comparativa entre las diferentes respuestas que presentan los patrones de Turing en función del valor del ratio  $T/\tau$  a lo largo de una oscilación completa de la velocidad angular  $\omega(t)$ . Para ello se presenta en la Figura 6.11 un diagrama de fase semicuantitativo que agrupa toda la fenomenología anteriormente descrita. Como se ve en la figura, cuando el valor de la velocidad angular es cero la configuración del patrón no depende del valor de  $T/\tau$ , mostrando un mismo tipo de estructura, esto es, el patrón estándar (ampliamente descrito a lo largo del trabajo) en ausencia de forzamiento. Otro fenómeno relevante, son las inestabilidades de *splitting* en la longitud de onda o Eckhaus y *zig-zag* que aparecen notablemente en el rango de  $T/\tau = [1, 10]$ .

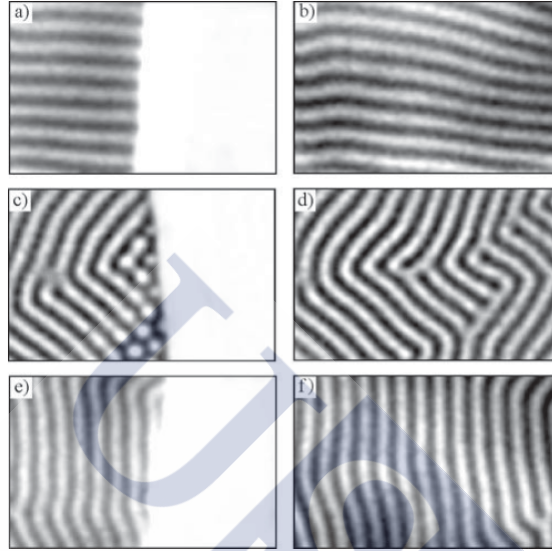
A partir de este diagrama de fase, también, se observan claramente los diferentes tipos de orientación que puede presentar el patrón Turing en función de las características de nuestro forzamiento. Nótese, por ejemplo, como a medida que el ratio  $T/\tau$  disminuye en la excursión de 100 a 1, la orientación del patrón cambia en  $90^\circ$ , yendo de una orientación paralela a otra perpendicular con respecto a la dirección de la fuerza centrífuga. Ya en el entorno de  $T/\tau \sim 0.1$  la rapidez con que cambia la el valor del módulo de la fuerza centrífuga es tal que no se manifiesta ningún tipo de orientación predominando la, ya comentada, estructura de *black eyes*. Finalmente, sobrepasado el umbral  $T/\tau \sim 0.001$  el patrón acaba viendo un valor promedio del valor de  $\omega(t)$ , resultando en un valor de fuerza centrífuga contante analizado en la sección anterior.



**Figura 6.11:** Diagrama de fase semicuantitativo de patrones de Turing bajo la acción de una fuerza centrífuga oscilante (Ec. (6.13)), lejos del centro de rotación. El diagrama representa el período  $T$ , en unidades de  $\tau$ , versus el forzamiento oscilante  $\omega(t)$ . La amplitud de la oscilación es  $\omega_0 = 0.025$  rad/u.t. y la distancia al centro de rotación se fija en  $R = 1000$  u.e.

Llegados a este punto y profundizando en la literatura, resulta conveniente contrastar los resultados aquí obtenidos con los experimentos realizados por Míguez, *et al.* (ver Figura 6.12), en donde se ha utilizado un sistema químico totalmente diferente, el sistema CDIMA, si bien en régimen también de patrones de Turing [Míguez *et al.*, 2006b]. En dichos experimentos se empleaba una perturbación consistente en un abrupto gradiente de luz, el cual, era desplazado a lo largo del dominio del patrón de Turing a diferentes velocidades. En la Figura 6.12 puede verse un fenómeno de orientación en los patrones de Turing muy similar al observado en la presente memoria. Al igual que ocurre en nuestros resultados a velocidades del desplazamiento de la barrera de luz altas (bajas) el patrón se orienta de manera paralela (perpendicular) a la frontera de ani-

quilación, mientras que en los casos intermedios adopta una configuración oblicua de compromiso.



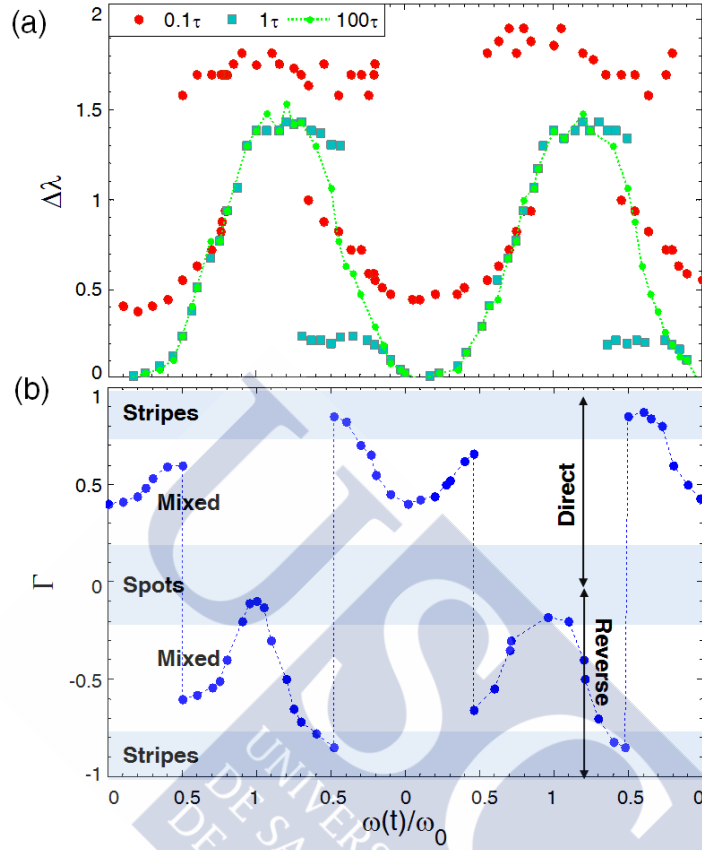
**Figura 6.12:** (Por cortesía de Míguez, *et al.* 2006b) Formación de patrones de Turing bidimensionales en el sistema químico CDIMA, con fronteras móviles luminosas a diferente velocidad: (a)-(b) 0.21 mm/h, (c)-(d) 0.43 mm/h y (e)-(f) 1.26 mm/h. La zona iluminada avanza de izquierda a derecha.

A tenor de lo mostrado en las figuras anteriores se observa que la respuesta de la longitud de onda de los patrones de Turing a la perturbación tiene un comportamiento no trivial, por lo que requiere de un análisis por separado. En la Figura 6.13(a) se muestra las variaciones de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los patrones con respecto a la del patrón libre ( $\lambda_0$ ), en ausencia de forzamiento, esto es,  $\Delta\lambda = \lambda/\lambda_0 - 1$ . En dicho estudio se consideran tres períodos representativos:  $T \sim 0.1\tau$ ,  $T \sim \tau$  y  $T \sim 100\tau$ . En el primer caso,  $T \sim 100\tau$ , la respuesta del patrón es más rápida que la de la oscilación, y la longitud de onda del patrón varía gradualmente, sin experimentar ningún tipo de discontinuidad vía mecanismos de Eckhaus o *zig-zag*. Consecuentemente, la longitud de onda es una función continua. Sin embargo, cuando el período de la oscilación es tal que  $T \sim \tau$ , la respuesta del patrón y el forzamiento son comparables. Los cambios en la estructura del patrón son abruptos, provocando fenómenos de desdoblamiento de la longitud de onda en los patrones, como muestra

la figura. Finalmente, cuando el período de la oscilación es un orden de magnitud inferior a la respuesta del patrón,  $T \sim 0.1\tau$ , los patrones originan estructuras tipo *black eyes*, y se ve un desdoblamiento en la longitud de onda ambos lados del valor máximo del forzamiento ( $\omega/\omega_0 = 1$ ). Obsérvese que a la máxima amplitud de la oscilación se presentan incrementos de en el 150% y el 200%.

De acuerdo con los diferentes tipos de patrones observados en las Figuras anteriores 6.7-6.10: laberintos, bandas, *black spots*, etc. resulta plausible realizar aquí una caracterización morfológica, análoga a las desarrolladas en el Capítulo 3, del tipo de estructura en función de la magnitud del forzamiento. Para ello se emplea el funcional  $\Gamma$  (ver definición en Sec. 3.3.1). Así pues, las modificaciones morfológicas que el campo de fuerzas centrífugas oscilante induce en la formación de patrones de Turing se presentan en la Figura 6.13(b).

En este estudio se ha analizado la transición correspondiente con el caso  $T \sim \tau$ , al ser la que presenta una fenomenología de patrones más rica. Los resultados del análisis concluyen que a forzamientos bajos, desde  $\omega(t)/\omega_0 = [0, 0.5]$ ,  $\Gamma$  presenta valores positivos que van de 0.4 a 0.6, respectivamente, lo cual indica que los patrones en esta franja son de tipo directo (fondo negro). En esta región, las estructuras están compuestas de un estado mezcla de laberintos y puntos blancos, cuya tendencia es una dominancia creciente de la proporción de estructuras laberínticas conforme el forzamiento aumenta. Sin embargo, durante el intervalo  $\omega(t)/\omega_0 = [0.5, 1]$  dicho estado mezcla se transforma en una estructura inversa (fondo blanco) y  $\Gamma$  toma valores negativos. Nótese que conforme el forzamiento se aproxima a la unidad (forzamiento máximo) el estado mezcla se convierte gradualmente en estructuras tipo hexágonos  $H_\pi$  o *black spots* y el parámetro  $\Gamma$  cae al valor de  $-0.1$ . Una vez alcanzado el máximo forzamiento, el ratio  $\omega(t)/\omega_0$  decrece de nuevo (de 1 a 0.5), y los *black spots* se transforman en bandas orientadas de manera perpendicular la fuerza centrífuga, en este punto  $\Gamma$  alcanza un valor negativo cercano a la unidad,  $-0.9$ , indicado que los patrones son realmente alargados e inversos. Y ya en este último tramo el forzamiento decrece hasta cero, y mediante el mecanismo de *zig-zag* las bandas se rompen en un estado mezcla de laberintos y puntos blancos configurando una estructura directa de  $\Gamma = 0.6$ , cerrándose así el ciclo.



**Figura 6.13:** (a) Incrementos relativos en la longitud de onda de los patrones con respecto al patrón libre,  $\Delta\lambda = \lambda/\lambda_0 - 1$ , versus el forzamiento normalizado,  $\omega(t)/\omega_0$ , para los períodos:  $T \sim 0.1\tau$ ,  $T \sim \tau$  y  $T \sim 100\tau$ . (b) Caracterización morfológica de los patrones de Turing versus el forzamiento normalizado para  $T \sim \tau$ . Donde  $\omega_0 = 0.025$  rad/(u.t.) y  $R = 1000$  (u. e).

### 6.3.2 Resultados Numéricos II: Campo Próximo

La presencia de un campo de fuerzas centrífugas de intensidad oscilante induce en el sistema BZ-AOT una fuerte dependencia con la distancia al centro de rotación,  $R$ , (ver Ecs. (6.1)-(6.4)) y ello se refleja directamente sobre la inestabilidad de Turing. En la Figura 6.14 se muestra la formación de estructuras de Turing en las cercanías de centro de giro, esto es, en condiciones de campo próximo (ver Fig. 6.6(b)). Recuérdese que en esta situación el efecto de la dinámica temporal de la perturbación (con periodicidad  $T$ ) y la dependencia espacial ( $R$ ) actúan de manera conjun-

ta, generando a su vez un fuerte gradiente en el módulo de la Fuerza centrífuga a lo largo de la dirección radial. La dependencia espacial genera una estructura de Turing heterogénea que presenta diferente tipología de patrones y valor de longitud de onda a medida que nos separamos del centro de rotación, hasta entrar en la región de aniquilación.

Análogamente a la sección anterior, a bajos períodos de oscilación con respecto al tiempo característico,  $T \sim 0.001\tau$ , los patrones no son capaces de seguir la rápida oscilación viendo solamente un valor promedio de la misma (ver Fig. 6.14(a)). Esta situación es equivalente al caso en que los patrones están sometidos a un forzamiento constante. Las imágenes desde a.1 hasta a.4 se corresponden con cuatro puntos representativos (1, 2, 3 y 4) equiespaciados a lo largo de una oscilación completa.<sup>15</sup> La estructura de los patrones está formada por una configuración laberíntica en el centro y *black spots* en la frontera. Además, se incluye el diagrama espacio-temporal a lo largo de un diámetro que pasa por el centro de rotación (SP.A). La curvatura observada en el diagrama indica un movimiento de arrastre global de los patrones en la dirección creciente de la fuerza centrífuga, esto será analizado posteriormente. En estos términos el centro de rotación puede ser considerado como una singularidad cuyo comportamiento es análogo al de una fuente o generador de patrones de Turing.

Para períodos del forzamiento del orden del tiempo de la respuesta de los patrones, esto es,  $T \sim \tau$ , se encuentra que las estructuras presentan un comportamiento oscilante en fase con la perturbación. A máximo forzamiento (imagen b.2) el fenómeno de aniquilación se hace importante ocupando la mitad del dominio, mientras que para el mínimo (imagen b.4) los patrones llenan todo el espacio con una longitud de onda uniforme. Además, se observa que los patrones se organizan en una configuración de anillos concéntricos con el centro de rotación. Ello es debido a que los patrones adaptan su morfología a la forma de la frontera de ani-

<sup>15</sup>Los cuatro puntos representativos se corresponden con los máximos ( $\omega(t) = \omega_0$ ) y mínimos ( $\omega(t) = 0$ ) de la oscilación (Ec. (6.14)), denotados por 2 y 4, respectivamente; y con los valores a media amplitud ( $\omega(t) = 0.5\omega_0$ ) para los tramos en que la función crece o decrece, denotados por 1 y 3, respectivamente.

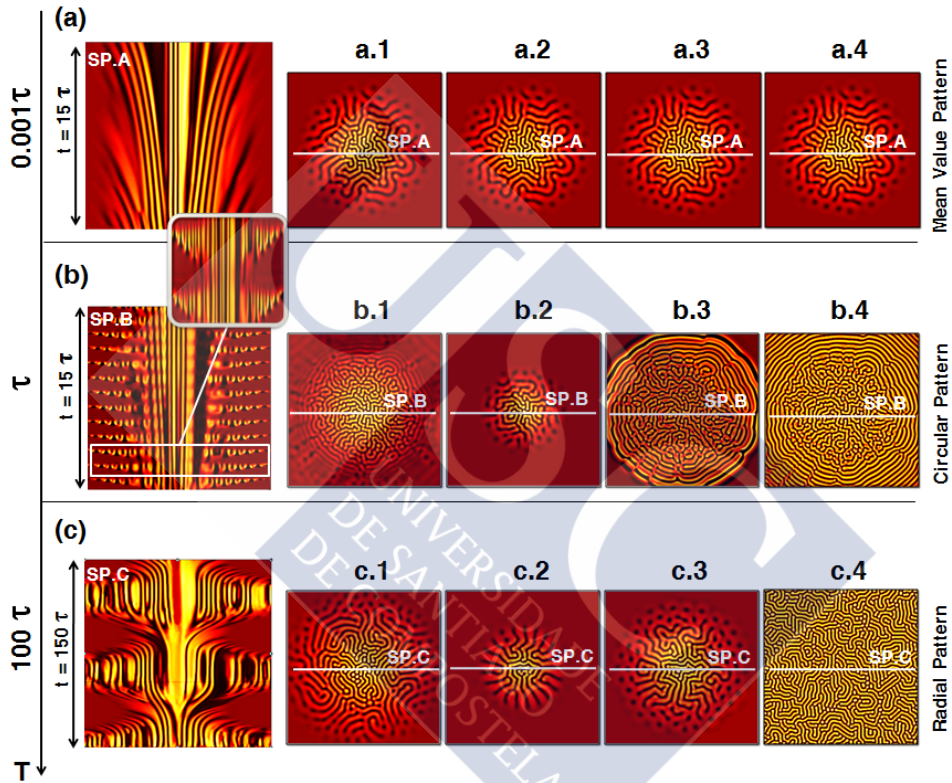
quilación, la cual para el caso de campo próximo presenta una simetría cilíndrica. El diagrama espacio-temporal para este caso dilucida dos respuestas diferentes del patrón (ver zoom), dependiendo del si el forzamiento aumenta (imagen b.1) o si disminuye (imagen (b.3)), esto es, un fenómeno de histéresis. Por lo tanto, a pesar del carácter sinusoidal de la perturbación la respuesta de los patrones no es simétrica, nótese por ejemplo, el desdoblamiento de la longitud de onda o inestabilidad de Eckhaus ocurre únicamente en el tramo en que el forzamiento decrece. Además, el perfil de “flecha” que presenta el diagrama ampliado indica que los cambios en el patrón son mucho más abruptos en el intervalo de crecimiento de la perturbación.

Una dinámica diferente se observa, cuando la respuesta de los patrones es mucho más rápida que el período de las oscilaciones de la perturbación. Así pues en el caso  $T \sim 100\tau$  los patrones son capaces de adaptarse a la simetría del forzamiento. Por esta razón, los patrones mostrados en la Figura 6.11(c) presentan una simetría radial, especialmente cuando la intensidad de la fuerza es máxima (ver imagen c.2). Además, el hecho de que la perturbación varía muy lentamente con respecto al tiempo de respuesta del patrón implica que este pueda modificar y adaptar su estructura de manera suave no abrupta; ello explica que si atendemos al diagrama espacio-temporal (SP.C) las asimetrías detectadas en el caso anterior, como por ejemplo, la inestabilidad de Eckhaus, ahora han desaparecido. Si se observan las imágenes c.1 y c.3, correspondientes a los tramos en que el forzamiento aumenta o disminuye, se ve que son prácticamente iguales. De nuevo, si atendemos al diagrama se observa un movimiento de arrastre desde el centro de giro hacia los bordes de la imagen.

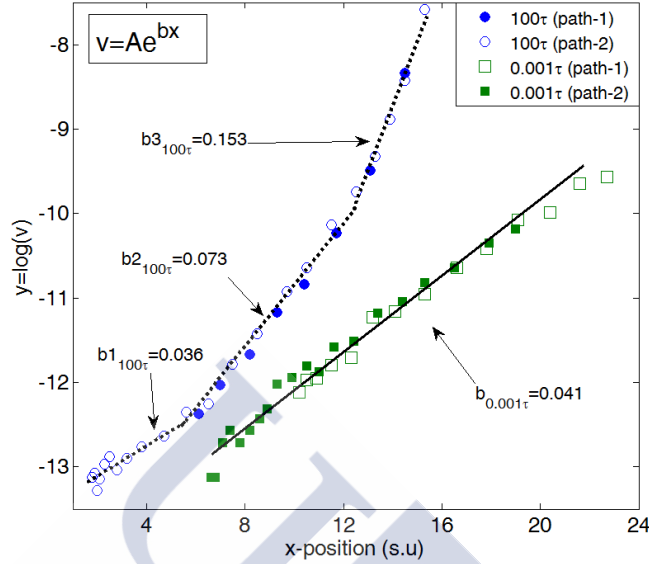
Por lo tanto, en los diagramas SP.A y SP.C las trayectorias que siguen los patrones presentan una curvatura importante. Ello indica que los patrones experimentan un movimiento en el sentido creciente de la fuerza centrífuga, si bien dicha curva no responde a la de un movimiento rectilíneo uniformemente acelerado. Esta velocidad de arrastre o deriva ( $v$ ) es representada en la Figura 6.15, en escala semilogarítmica, frente a la posición ( $x$ ) del patrón arrastrado en cuestión, a partir del diagrama espacio-temporal correspondiente. Nótese que los patrones “nacen” en el centro de rotación y son arrastrados hasta la frontera, donde en ciertos



casos desaparecen por un mecanismo de aniquilación. Para los patrones mostrados en la Figura 6.14(a), cuyo  $T \sim 0.001\tau$ , el forzamiento toma un valor promedio constante, y se observa como lo patrones migran desde el centro de rotación hacia la frontera de aniquilación con una velocidad creciente. El ajuste realizado en la Figura 6.15 indica una tasa de incremento de la velocidad constante de  $b_{0,001\tau} = 0.041$  (u. e.)<sup>-1</sup>.



**Figura 6.14:** Patrones de Turing en presencia de una fuerza centrífuga oscilatoria en configuración de campo próximo (ver Fig. 6.6). Las imágenes son tomadas en diferentes momentos de la oscilación: crecimiento (1), máximo (2), decrecimiento (3) y mínimo (4). La amplitud de la oscilación se mantiene en  $\omega_0 = 0.40$  rad/(u.t). (a) Patrón Valor Promedio,  $T \sim 0.001\tau$ . (b) Patrón circular,  $T \sim \tau$ . (c) Patrón radial,  $T \sim 100\tau$ . SP.A, B y C denotan los respectivos diagramas espacio-temporales.



**Figura 6.15:** Representación semilogarítmica de la velocidad ( $v = A\exp(bx)$ ) de deriva de los patrones de Turing sometidos a una fuerza centrífuga oscilatoria frente a la posición. La velocidad es medida a partir de los diagramas espacio-temporales SP.A (“cuadrados”) y SP.C (“círculos”) para dos trayectorias diferentes (path-1,2).

Los patrones mostrados en la Figura 6.14(c), están sometidos a una fuerza centrífuga oscilante de período  $T \sim 100\tau$ . Consecuentemente, ocurren dos fenómenos simultáneos, por un lado la morfología de los patrones oscila debido al movimiento de la frontera de aniquilación, y por otro, el movimiento de arrastre, como se ve claramente en el diagrama espacio-temporal SP.C. Para medir la velocidad de deriva, se toma la trayectoria seguida por dos (podrían ser más) patrones individuales que migran desde el centro de rotación hasta la frontera de aniquilación en la ventana temporal que comprende a la semioscilación de crecimiento, esto es, de  $\omega(t) = 0$  a  $\omega(t) = \omega_0$ . En este caso, debido a que la intensidad de la fuerza centrífuga es oscilante, la velocidad de deriva presenta una tasa de crecimiento variable (ver Fig. 6.15). Así pues, se divide la curva en tres tramos y se ajusta cada uno a líneas de pendiente constante, obteniendo las siguientes tasas de crecimiento:  $b_{1_{100\tau}} = 0.036$  (u. e.)<sup>-1</sup>,  $b_{2_{100\tau}} = 0.073$  (u. e.)<sup>-1</sup> y  $b_{3_{100\tau}} = 0.153$  (u. e.)<sup>-1</sup>. Esto permite comparar la velocidad de deriva a diferentes posiciones del centro de rotación, nótese como a radios grandes cercanos a la frontera de aniquilación la tasa de creci-

miento es 4 veces mayor que para puntos situados cerca del centro, por lo tanto, en esa región el arrastre es máximo, y por esta razón, el sistema abandona el régimen de Turing y las estructuras son aniquiladas.

### 6.3.3 Discusión y Conclusiones

En esta sección se ha estudiado, desde un punto de vista teórico-numérico, la inestabilidad de Turing sometida al efecto de un campo de fuerzas centrífugas oscilatorio. La dinámica temporal del sistema caracterizada principalmente por el tiempo de respuesta del patrón ( $\tau$ ) y la periodicidad de la oscilación ( $T$ ), actúan en una escala diferente de la que obedece al movimiento de las partículas a nivel microscópico, por lo tanto, las consideraciones asumidas a lo largo del Capítulo 4 continúan siendo válidas.

Este tipo de forzamiento, en cuestión, modifica el transporte difusivo, de tal manera que el régimen de la inestabilidad de Turing se ve modificado, tanto en su morfología como en su longitud de onda. Para el estudio de dichos efectos sobre la formación de patrones de Turing, se introduce una anisotropía dependiente del tiempo en el modelo del *Oregonator* de dos variables (Ecs. (6.1)-(6.4)). La periodicidad con que varía la intensidad de la fuerza centrífuga ( $T$ ) es susceptible presentar un acoplamiento con la formación del patrón cuando ambas escalas de tiempo son comparables. Las configuraciones presentadas por los patrones de Turing dependen de la magnitud del forzamiento ( $\omega_0$ ), de la distancia al centro de rotación ( $R$ ) y de la relación entre el período de la oscilación ( $T$ ) y el tiempo característico de la formación del patrón ( $\tau$ ). Además, con el fin de aislar la dependencia espacial ( $R$ ) del forzamiento se realizan dos aproximaciones: de campo lejano y de campo próximo (ver Fig. 6.6(b)). Dichas aproximaciones intentan, de un lado, estudiar de manera separada el efecto de la periodicidad temporal de la perturbación lejos del centro de rotación (campo lejano); y de otro ver el comportamiento global del sistema en presencia de sendos factores, esto es, en función de la anisotropía espacial  $R$  y la periodicidad  $T$  (campo próximo).

El estudio para campo lejano, al estar suficientemente lejos del centro de rotación, permite obtener un campo de fuerzas centrífugas uniforme cuya magnitud oscila con un cierto período. Los patrones de Turing presentan la misma longitud de onda a lo largo de todo el dominio (ver Fig.

6.7), y en ese sentido se pueden considerar homogéneos. Dependiendo del ratio  $T/\tau$ , se observan diferentes configuraciones, por ejemplo, cuando  $T$  es un par de órdenes menor que  $\tau$  la oscilación es tan rápida que los patrones solamente ven un valor promedio del forzamiento. Si bien, conforme la relación se hace más pareja, por ejemplo,  $T \sim 0.1\tau$ , el patrón es capaz de responder a la perturbación, al menos parcialmente, y aún siendo el acoplamiento débil la longitud de onda de los patrones oscila bruscamente generando patrones del tipo de los *black eyes* (ver Fig. 6.10). Cuando  $T$  es comparable a  $\tau$ , el acoplamiento entre perturbación y patrón es fuerte. La fenomenología observada va desde la formación de patrones muy diversos, como laberintos, *black spots* o bandas alineadas perpendicularmente al forzamiento, hasta la aparición de inestabilidades tipo Eckhaus o *zig-zag* relacionadas con los cambios producidos en la longitud de onda y en la velocidad con que oscila la frontera de aniquilación. Y si el forzamiento es tal que  $T \sim 100\tau$ , esto es, que las oscilaciones del forzamiento son extremadamente lentas en comparación con el tiempo de respuesta del patrón, entonces la adaptación del patrón al forzamiento es tan gradual que los fenómenos de Eckhaus y *zig-zag* desaparecen; además los patrones se orientan en el sentido de la fuerza centrífuga.

Trabajos realizados en el sistema CDIMA [Peña *et al.*, 2003; Míguez *et al.*, 2006], en régimen de Turing, bajo forzamientos por campos de luz oscilatorios revelan una dinámica muy similar a la observada en el estudio anterior. Por otro lado, las variaciones en la longitud de onda y la riqueza morfológica que exhiben estos patrones requieren de un estudio por separado, presentado en la Figura 6.13. Las discontinuidades observadas en el parámetro  $T$  indican que la morfología de los patrones experimenta unas transiciones de fase similares a las sugeridas en [Mecke, 1996].

En la aproximación de campo próximo, la fuerza centrífuga presenta simetría radial. En este caso la estructura de los patrones depende fuertemente de la distancia al centro de giro, adoptando configuraciones de laberintos cerca del centro de rotación, y anillos circulares o *black spots* en las proximidades de la frontera de aniquilación (ver Fig. 6.14). Análogamente a lo que sucedía en el estudio de campo lejano, a forzamientos con un período mucho menor que la respuesta del patrón Turing ( $T \sim 0.001\tau$ ), éste solo ve un promedio de la perturbación, y se observa una

estructura no oscilante en el tiempo. Sin embargo, conforme el forzamiento aumenta hasta  $T \sim \tau$  los patrones comienzan a oscilar y adaptan su estructura a la forma de la superficie de aniquilación, esto es, en forma de anillos concéntricos con el centro de rotación. En este régimen tiene lugar un desdoblamiento en la longitud de onda mediante un mecanismo de Eckhaus. Además, la respuesta del patrón es diferente dependiendo de si el forzamiento aumenta o disminuye, remarcamos aún siendo esta una perturbación sinusoidal y por lo tanto simétrica temporalmente, como se ve en la silueta del diagrama espacio-temporal mostrado Figura 6.14 (b). Esto sugiere la presencia de un fenómeno de histéresis en el sistema. Hasta nuestro conocimiento, propiedades de histéresis en la inestabilidad de Turing han sido observadas en sistemas de redes [Nakao & Mikahilov, 2010], pero nunca en sistemas químicos, como el BZ-AOT. Finalmente, a períodos suficientemente elevados ( $T \sim 100\tau$ ) dicha asimetría anterior desaparece y los patrones toman una orientación radial en el sentido de la fuerza centrífuga.

El análisis de los diagramas espacio-temporales de la Figura 6.14, revela que bajo ciertos forzamientos los patrones experimentan un movimiento de arrastre desde el centro de rotación, el cual se comporta como una fuente de patrones, hasta la frontera de aniquilación, la cual actúa de sumidero. La tasa de variación de esta velocidad de deriva es estudiada en la Figura 6.15, determinando que los patrones en las proximidades de la frontera de aniquilación sufren la máxima aceleración, y por lo tanto, los fenómenos de transporte son tales que las condiciones para la inestabilidad de Turing son violadas. Cabe decir, que ciertos trabajos relacionados con patrones de Turing en medios BZ-AOT sometidos a la presencia de un campo eléctrico han generado fenómenos de arrastre similares [Carballido-Landeira *et al.*, 2012].



## Capítulo 7

# Conclusiones Generales y Perspectiva

En la presente memoria de Tesis, se ha realizado un estudio acerca de la influencia que producen las interacciones entre partículas a nivel microscópico, asociadas con los fenómenos de transporte difusivo, sobre la formación de estructuras de Turing generadas en la escala macroscópica *via* mecanismos de autoorganización.

La generación de estructuras de Turing fue realizada a través de la reacción química de Belousov-Zhabotinsky en microemulsiones de aerosol-OT (BZ-AOT), cuyas características han sido detalladas a lo largo del Capítulo 2. Dicho medio permite la posibilidad de controlar la dinámica espacio-temporal de las estructuras originadas, a través del ratio existente entre las difusividades de dos especies químicas conocidas como activador e inhibidor.

En primer lugar, debido a la gran diversidad de estructuras de Turing que aparecen en la naturaleza y a la poca eficacia que presentan las técnicas tradicionales de análisis, como la transformada de Fourier, en el Capítulo 3 se ha desarrollado un método de caracterización morfológica, fundamentado en los funcionales de Minkowski. Mediante un único parámetro normalizado,  $I$ , se logró, por un lado, la caracterización morfológica unívoca de cualquier tipo de patrón de Turing, y por otro, la clasificación del orden de las transiciones morfológicas experimentadas por dichos patrones.

En una segunda parte del trabajo, y ante la aparente sensibilidad que presenta la inestabilidad de Turing frente a cambios en los procesos difu-

sivos, se aplicaron dos tipos de perturbaciones sobre el sistema: una modulación armónica de la gravedad, y un campo de fuerzas centrífugas. Las características físicas del reactor, garantizaban un transporte en régimen de capa límite, por lo que, éste se veía afectado únicamente por los procesos difusivos originados a nivel microscópico. Así pues, a lo largo del capítulo 4, con el fin de ver cómo afectaban sendas perturbaciones al fenómeno de difusión global, se realizó un estudio mecánico-estadístico en aproximación canónica.

Los coeficientes de difusión de las partículas de activador e inhibidor presentaban un incremento sustancial conforme la intensidad de la perturbación era mayor. Si bien, las partículas de activador presentaban una tasa de incremento mucho mayor que las de inhibidor, debido a que su mayor masa les permitía captar una mayor porción de la energía suministrada por la perturbación. Este mecanismo presentaba diferencias importantes con respecto del transporte difusivo por fluctuaciones térmicas.

La naturaleza de cada campo externo conducía, en el caso de la modulación de la gravedad, a un transporte de difusivo homogéneo e isótropo en todo el sistema; y en el caso, de las fuerzas centrífugas a un transporte inhomogéneo y anisótropo.

Por otro lado, el estudio de la distribución de la energía en el sistema determinaba que para el caso de modulación de la gravedad, la energía extra se repartía a través un grado de libertad a mayores en el sistema, mientras que para el caso del movimiento rotacional existían dos grados de libertad a mayores.

Con el fin de estudiar las implicaciones de estas perturbaciones sobre el fenómeno macroscópico de autoorganización, se incluyen los anteriores coeficientes de difusión revisitados en los modelos estándar de reacción-difusión para sistemas BZ-AOT en régimen de Turing.

En el Capítulo 5 se estudia teórica y experimentalmente la formación de estructuras de Turing afectadas por una modulación armónica de la intensidad del campo gravitatorio. Por un lado, a nivel teórico se observa un valor de la perturbación umbral a partir del cual las estructuras de Turing se encuentran fuertemente inhibidas. Y por otro, la energía extra suministrada por la perturbación conduce a un incremento en la longitud de onda de los patrones, quedando patente el excelente acuerdo entre los



resultados experimentales y la teoría. Los cambios experimentados en los procesos de autoorganización son en este caso homogéneos, y no afectan de manera significativa a la estructura del patrón.

En el Capítulo 6, se estudia la influencia de un movimiento rotacional sobre la inestabilidad de Turing, desde un punto de vista experimental y a partir de un modelo teórico. En este caso, se introduce una anisotropía en el sistema, tal que el transporte depende fuertemente de la distancia al centro de rotación. El estudio se divide en dos casos, en el primero, se considera un campo de fuerzas centrífugas de intensidad constante, mientras que en el segundo caso, la intensidad de la fuerza centrífuga es modulada armónicamente en el tiempo.

El primer caso, mostraba que la anisotropía en el transporte dota de una direccionalidad al sistema, tal que las estructuras de Turing presentan una orientación en el sentido de la fuerza centrífuga. Además, también se observa un incremento en la longitud de onda de los patrones debido a la introducción de energía en el sistema. El buen acuerdo entre el modelo teórico y los experimentos, permite hacer extrapolaciones en un rango de velocidades angulares que no son alcanzables experimentalmente en las proximidades del centro de rotación. Este análisis saca a relucir la aparición de nuevos tipos de estructuras como los *black spots* y también presenta una cota para el fenómeno de aniquilación.

En el segundo caso, se modifica el campo de fuerzas centrífugas de manera que la intensidad de su módulo varíe armónicamente. En esta situación, existen dos escalas temporales susceptibles de interactuar, estas son, la escala de tiempos natural que interviene en la formación de patrones en ausencia de perturbaciones externas y la periodicidad con que oscila la intensidad de la fuerza centrífuga. En este estudio, se realizaron dos aproximaciones una de campo lejano, esto es, lejos del centro de rotación donde el campo tiene geometría uniforme, con el fin de desacoplar el efecto de la anisotropía espacial de la dependencia temporal; y posteriormente otra de campo próximo, esto es, cerca del centro de rotación, donde el campo presenta una simetría radial, para ver el efecto de ambos fenómenos conjuntamente.

En el caso de campo lejano, lejos del centro de rotación, cuando la escala de tiempos de la perturbación y de la respuesta del patrón es comparable, se observa como a lo largo de una oscilación completa los patro-

nes de Turing se orientan perpendicularmente a la fuerza centrífuga, tras haber transitado entre estructuras de hexágonos blancos, laberintos o *black spots*; además, en este caso se observan inestabilidades de *zig-zag* o Eckhaus, fruto de las variaciones abruptas experimentadas en la longitud de onda de los patrones. Sin embargo, cuando el período de oscilación era un orden de magnitud inferior al tiempo característico de formación de los patrones, el acoplo era débil, y en tal caso aparecía un tipo de patrón muy concreto, esto era, las estructuras *black eyes*. Otro caso en el que el acoplo es débil, ocurría cuando el período de la oscilación era muy superior al tiempo característico, aquí, la adaptación del patrón a la perturbación era tan gradual que las inestabilidades de onda larga (*zig-zag*, Eckhaus) desaparecían; observándose una orientación de las estructuras laberínticas paralela a la dirección de la fuerza centrífuga.

Para el estudio de campo próximo, en las proximidades del centro de rotación, los patrones exhibían una simetría radial, con una longitud de onda creciente a medida que nos alejábamos del centro de rotación, terminando en la región de aniquilación. En este caso, cuando el período de la oscilación era comparable al tiempo característico, los patrones adoptaban una configuración de anillos concéntricos con centro de rotación, mientras cuando el período era muy superior, se observaba una configuración radial. Además, se observó también un fenómeno de histéresis temporal, en la formación de los patrones durante los intervalos de forzamiento creciente y decreciente, a pesar de la armonicidad intrínseca de la perturbación. Por último, un estudio espacio-temporal de la dinámica del sistema reveló la presencia de un movimiento de deriva en los patrones que iba desde el centro de rotación, el cual funcionaba a modo de fuente, a la frontera de aniquilación la cual actuaba de sumidero.

## Perspectiva

Muchas veces las conclusiones generales extraídas a lo largo de un trabajo de investigación, lejos de zanjar el tópico de estudio conducen a la formulación de nuevos interrogantes aún más interesantes, si cabe. Así pues, aunque resulte paradójico, al finalizar este estudio uno se encuentra con más cuestiones abiertas que las que había al principio.

Con respecto a la caracterización morfológica mediante funcionales de Minkowski de estructuras espacio-temporales procedentes de un fenó-

meno de autoorganización, se abre la posibilidad de aplicar esta técnica en otros sistemas dinámicos con el fin de caracterizar sus transiciones morfológicas, lo cual puede ser de gran interés en áreas como las Ciencias de Materiales donde la morfología del material determina sus propiedades.

Por otra banda, los estudios concernientes con la modificación del fenómeno de autoorganización en patrones de Turing, a través de una perturbación, homogénea o bien anisótropa, en el transporte a nivel microscópico, constituyen un mecanismo de control del tipo de estructura, susceptible de ser extendido a otros sistemas en régimen de capa límite que también presenten autoorganización, como por ejemplo, la reacción de Belousov-Zhabotinsky en fase líquida, cuyos patrones (autoondas, espirales, etc.) presentan una dinámica temporal en contraposición con el caso estacionario de los patrones de Turing. Además, esta formulación también puede aplicarse sobre otros campos externos que perturben el sistema, como gradientes de temperatura, campos eléctricos o magnéticos.

Finalmente, cabe decir, que una continuación lógica de este trabajo de Tesis, sería su extensión a 3D. En dicho caso, es posible que el sistema se aleje del régimen de capa límite, y por lo tanto, resulte necesario incluir en el transporte los efectos de convección. En tal situación, resulta plausible que durante los procesos de autoorganización ocurra una competición entre las diferentes contribuciones en el transporte. Incluso, yendo un paso más allá, se podría pensar en el estudio del acoplo entre inestabilidades hidrodinámicas, como la digitación viscosa, e inestabilidades puras de reacción-difusión como la de Turing.



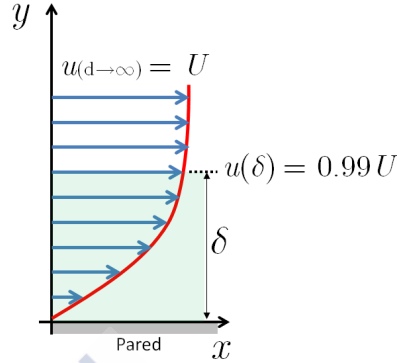
## Apéndice A

# Determinación del Espesor de la Capa Límite

En este apéndice se presentan las estimaciones realizadas para el cálculo del espesor de capa límite o espesor de la capa viscosa,  $\delta$ , existente en el sistema reactivo BZ-AOT cuando se somete a los campos externos detallados en la Sección 2.4. Ello permite caracterizar el régimen en el cual se haya el transporte en el seno del reactor que contiene al sistema químico. La introducción de campos externos de naturaleza mecánica, como los aplicados en este trabajo, puede generar en el sistema la aparición de fenómenos convectivos comparables a los procesos de difusión.

En un fluido real, el principal efecto de la viscosidad, en las cercanías de una pared frontera, es el de disminuir la magnitud de la velocidad. En este sentido se define el borde de la región viscosa como el límite por encima del cual la velocidad del fluido se comporta como si estuviese libre [White, 2006], esto es, sin efectos de frontera. Así pues, en este apéndice se pretende demostrar que tanto el sistema sometido a modulación de la gravedad (Sec. 2.4.2) como el sometido a un campo de fuerzas centrífugas (Sec. 2.4.3) se encuentran por debajo de dicho límite, por lo tanto, su dinámica viene marcada por la dinámica estacionaria de la pared.

En una capa límite el fluido tiende a tomar el valor de la velocidad del fluido libre,  $U$ , conforme la distancia a la pared frontera se hace mayor (ver Fig. A.1). Convencionalmente, este valor umbral se define como aquella distancia respecto del borde en que la velocidad,  $u$ , alcanza valor del 99% de la velocidad del fluido libre [Kundu & Cohen, 2002].

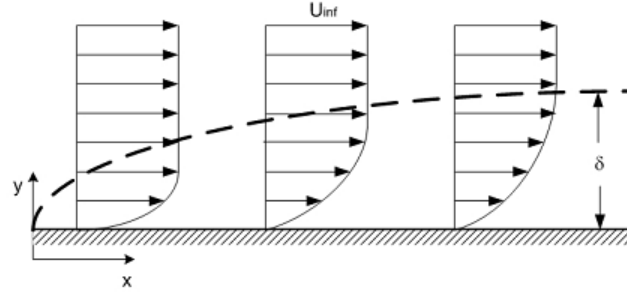


**Figura A.1:** Perfil de velocidades de un fluido en régimen de capa límite.  $U$  velocidad del fluido libre,  $\delta$  espesor de la capa límite del fluido respecto de la frontera.

Una estimación del espesor de capa límite,  $\delta$ , para nuestro fluido reactivo puede obtenerse a partir del modelo Blasius de capa límite [Blasius, 1908; He, 1998], siempre y cuando, se verifiquen las condiciones de flujo laminar, incompresible y con geometría de disco delgado. La condición de flujo incompresible es una buena aproximación para medios en fase líquida tales como nuestro sistema químico, y la condición de geometría de disco delgado es plausible atendiendo a las dimensiones del reactor químico (ver Figs. 2.10-2.11). Por otro lado, de existir algún tipo de flujo, éste sería laminar a tenor del orden de las velocidades características ( $u \sim 1$  m/s) inducidas por los campos externos aplicados en esta memoria, véanse los números de Reynolds,  $Re$ , presentados en la tabla A.1. Tras estas consideraciones previas, es factible aplicar la siguiente ecuación para determinar el espesor de la capa límite:

$$\delta_{0.99} = 4.91 \sqrt{\frac{\mu x}{\rho u}} \quad (\text{a.1})$$

donde  $\mu$  es la viscosidad dinámica del fluido,  $x$  es la dimensión longitudinal comparable con el diámetro del reactor (3.5 cm),  $\rho$  es la densidad del fluido, y  $u$  la velocidad característica longitudinal al tubo. Nótese que el perfil de la capa límite no es constante, sino que varía de manera monótona creciente a lo largo de la dimensión longitudinal,  $x$  como se muestra en la Figura A.2.



**Figura A.2:** Esquema de variación del perfil de velocidades,  $u_x$ , y espesor de capa límite,  $\delta$ , con la dimensión  $x$ .  $U_{inf}$  es la velocidad límite en ausencia de efectos de viscosidad.

El sistema considerado en los experimentos desarrollados en esta memoria, se compone de un fluido reactivo multicomponente (agua-aceite-surfactante), con todo a pesar de ser éste un sistema complejo, la determinación de magnitudes tales como la densidad o la viscosidad, necesarias para el cálculo de la capa límite, pueden determinarse realizando un estudio de cada componente por separado [Gómez-Díaz *et al.*, 2006] y buscando una acotación.

Como se ve en la Tabla A.1 los valores estimados de capa límite son muy superiores al espesor del reactor, lo que indica que nuestro sistema se encuentra en el régimen de capa límite, y por lo tanto, el campo de velocidades se encuentra afectado notablemente por las paredes del sistema, pudiendo considerar despreciables los efectos debidos al transporte convectivo.

	Agua	Octano	AOT
$\rho$ (25 °C kg/m <sup>3</sup> )	1000	703	806
$\mu$ (25 °C Pa·s)	$891 \cdot 10^{-6}$	$542 \cdot 10^{-6}$	$4500 \cdot 10^{-6}$
$Re$	89.79	103.76	14.33
$\delta$ (mm)	18.10	16.84	45.31

**Tabla A.1.** Estimaciones del número de Reynolds y del espesor de la capa límite,  $\delta$ .  $Re = \rho u L / \mu$ , con  $\rho$  la densidad,  $u$  la velocidad característica,  $\mu$  la viscosidad y  $L$  longitud característica del orden del espesor del reactor químico ( $\sim 80 \mu\text{m}$ ).





## Apéndice B

# Cálculos Mecánico- Estadísticos

### B.1 Masas del Activador e Inhibidor

Las masas de las especies de activador e inhibidor, denotadas por  $m_1$  y  $m_2$ , respectivamente, se han calculado como sigue. El inhibidor ( $\text{Br}_2$ ) es una especie apolar que básicamente difunde a través de la fase oleica de la microemulsión, por lo tanto, su masa es directamente igual a su masa molecular ( $m_2 = 159.8$  uma). Sin embargo, en el caso del activador ( $\text{HBrO}_2$ ) su movimiento está anclado al movimiento de la micela como un todo, y por lo tanto su masa se estima por la masa promedio de la micela. La masa de la micela puede calcularse a partir del radio hidrodinámico de la micela, el cual es del orden de  $\sim 1$  nm (ver Sec. 2.2.2). Además, para simplificar cálculos, se supone que la micela está llena de agua, lo cual es una buena aproximación dado que la fase acuosa está diluida. Por lo tanto, la masa promedio de la micela está dada por:

$$m_{\text{Micela}} = \frac{4\pi}{3} \rho_{\text{H}_2\text{O}} R_h^3 \quad (\text{b.1})$$

Bajo estas consideraciones la masa de la micela, y por lo tanto del activador, es  $m_1 \sim 2500$  uma. De acuerdo con esto, el factor que da cuenta del ratio entre la magnitud energética del forzamiento por modulación de la gravedad y las fluctuaciones térmicas, toma el siguiente valor  $\beta m_1 \omega^2 A^2 \sim 0.002$ , para el umbral de forzamiento experimental,  $\omega A = 1.4$  m/s. Nótese que para el caso del inhibidor este ratio es todavía mucho menor.

## B.2 Observables para Modulación de la Gravedad

En este apartado se presentan en detalle los cálculos mecánico-estadísticos a los que se refiere la Sección 4.2. Los observables sobre los que se incluye la contribución del campo de modulación armónica temporal de la gravedad son: la función de partición, el momento cuadrático medio y el número de colisiones, ya que el resto de magnitudes, como recorridos libres medios, y sobre todo coeficientes de difusión se infieren directamente de los anteriores.

### B.2.1 Función de Partición y Momento

Para el cálculo de la función de partición,  $Z$ , se parte del hamiltoniano del sistema (Ec. (4.5)) y se resuelve la siguiente integral:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^3} \int_{\Omega} d\Omega_Q d\Omega_P \exp(-\beta H_{grav}) = \\ &= \frac{S}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \int_{-A}^A dz \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2 z^2}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{b.2})$$

donde  $\Omega = \Omega_Q \times \Omega_P \rightarrow V \times \mathbb{R}^3$  es el espacio de posiciones ( $V = 2AS$ , siendo  $S$  la superficie del disco reactor) y momentos generalizados, con  $d\Omega_Q = dx dy dz$  y  $d\Omega_P = dp_x dp_y dp_z$ . Por otro lado,  $h$  es la constante de Planck,  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Con el fin de encontrar una expresión analítica se realiza una expansión en serie de Taylor del integrando:

$$\begin{aligned} \int_{-A}^A dz \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2 z^2}{2}\right) &= \int_{-A}^A dz \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta m \omega^2 z^2)^n}{2^n n!} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta m \omega^2)^n}{2^n n!} \int_{-A}^A dz z^{2n} \end{aligned} \quad (\text{b.3})$$

de esta manera la integral se transforma en analítica siendo posible obtener una expresión exacta de la función de partición:

$$Z = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta m \omega^2 A^2)^n}{2^n (2n+1)n!} \quad (\text{b.4})$$

donde  $V = 2SA$  representa el volumen del espacio de fases de coordenadas generalizadas de nuestro sistema.

Para la determinación del momento cuadrático medio,  $\langle \mathbf{p}^2 \rangle$ , se parte de la siguiente definición [Huang, 1987]:

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \int_{\Omega} \mathbf{p}^2 dP(\mathbf{p}) \quad (\text{b.5})$$

donde  $dP(\mathbf{p})$  representa la función de densidad de probabilidad de momento lineal:

$$dP(\mathbf{p}) = f(\mathbf{p}) d\Omega_p = \frac{\int_{\Omega_q} d\Omega_q \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{h^3 Z} d\Omega_p \quad (\text{b.6})$$

Restringida la definición anterior al caso concreto del hamiltoniano  $H_{grav}$  (Ec. (4.5)), el momento resulta:

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \frac{1}{h^3 Z} \int_{\Omega} d\Omega_q d\Omega_p \exp \left( -\beta \left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + p_z \omega A \cos(\varphi) + \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \right] \right) \quad (\text{b.7})$$

Para simplificar los cálculos de esta integral se ha hecho el cambio de variable en el hamiltoniano  $z = A \sin(\varphi)$ , lo cual es lícito al ser una oscilación armónica. De esta manera el espacio de fases se transforma según  $z \in [-A, A] \rightarrow \varphi \in [-\pi/2, \pi/2]$ .

Obsérvese, además, que el momento puede descomponerse en sus componentes cartesianas,  $\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle$ . Y que además por simetría del problema,  $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle$ . Por lo tanto, el problema se reduce solo al cálculo de dos integrales  $\langle p_x^2 \rangle$  y  $\langle p_z^2 \rangle$ :

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp_x p_x^2 \exp \left( -\beta \frac{p_x^2}{2m} \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp \left( -\beta \frac{p_x^2}{2m} \right)} = \frac{m}{\beta} \quad (\text{b.8})$$

Para el caso de la componente  $\langle p_z^2 \rangle$  la integral a calcular es más compleja, ya que contiene el término de acoplo:

$$\langle p_z^2 \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_z p_z^2 \exp\left(-\beta\left(\frac{p_z^2}{2m} + p_z \omega A \cos \varphi\right)\right)}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \exp\left(-\beta\left(\frac{p_z^2}{2m} + p_z \omega A \cos \varphi\right)\right)} \quad (\text{b.9})$$

donde si se integra primero sobre el momento,

$$\langle p_z^2 \rangle = \frac{m \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi \left(1 + \beta m \omega^2 A^2 \cos^2 \varphi \exp\left(\frac{\beta m \omega^2 A^2 \cos^2 \varphi}{2}\right)\right)}{\beta \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi \exp\left(\frac{\beta m \omega^2 A^2 \cos^2 \varphi}{2}\right)} \quad (\text{b.10})$$

y agrupando términos,

$$\langle p_z^2 \rangle = \frac{m}{\beta} \left(1 + \beta m \omega^2 A^2 I(\varphi)\right) \quad (\text{b.11})$$

donde la función  $I(\varphi)$  da cuenta del factor numérico que introducen los grados de libertad de la perturbación, que para el caso en que  $\beta m \omega^2 A^2 \ll 1$  toma el siguiente valor:

$$I(\varphi) = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi \cos^2 \varphi \exp\left(\frac{\beta m \omega^2 A^2 \sin^2 \varphi}{2}\right)}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\varphi \exp\left(\frac{\beta m \omega^2 A^2 \sin^2 \varphi}{2}\right)} \approx \frac{1}{2} \quad (\text{b.12})$$

Agrupando todas las componentes, el momento lineal cuadrático medio total resulta:

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle = \frac{m}{\beta} \left(3 + \frac{1}{2} \beta m \omega^2 A^2\right) \quad (\text{b.13})$$

### B.2.2 Número de Colisiones

Se define el observable número de colisiones,  $B$ , como el número de coli-

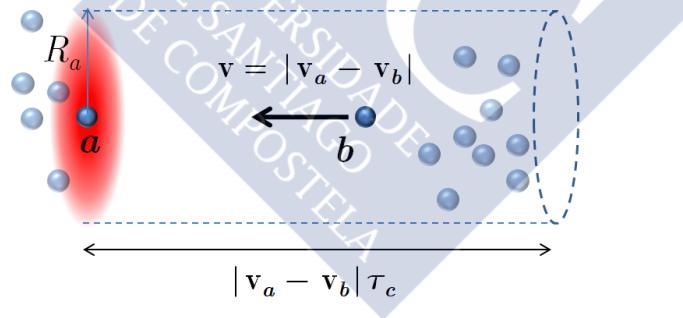
siones entre partículas que tienen lugar en un punto del espacio  $\mathbf{r}(x, y, z)$  por unidad de volumen y tiempo [Huang, 1987]:

$$B = \int_{\mathbb{R}^6} n_a f(\mathbf{p}_a) d\Omega_{P,a} n_b f(\mathbf{p}_b) d\Omega_{P,b} \sigma F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) \quad (\text{b.14})$$

donde el dominio de integración es  $\Omega = \Omega_{P,a} \times \Omega_{P,b} \in \mathbb{R}^6$ .  $a$  y  $b$  son los subíndices que etiquetan a dos partículas indistinguibles del mismo tipo (activador o inhibidor), susceptibles de colisionar, por lo tanto,  $m = m_a = m_b$ . La sección eficaz total de colisión se denota por  $\sigma$  y el número de partículas por unidad de volumen como  $n$  ( $= n_a = n_b$ ). El término  $f(\mathbf{p}_i) d\Omega_{P,i}$  representa la función de densidad de probabilidad de momento de la partícula  $i = a, b$ . La función  $F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$  da cuenta de la forma de la colisión, por lo que en adelante se le llamará factor de forma de colisión:

$$F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = \left| \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} - \frac{\mathbf{p}_b}{m_b} \right| \quad (\text{b.15})$$

donde las barras representan el módulo del vector.



**Figura B.1:** Representación de una colisión estadística en sistema de referencia de la partícula  $a$ . La partícula  $a$  es el blanco en reposo y la  $b$  el proyectil con velocidad  $\mathbf{v} = |\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b|$ .  $\tau_c$  es el tiempo entre dos colisiones sucesivas y la sección eficaz  $\sigma \sim \pi R_a^2$ , donde  $R_a$  es el radio eficaz de la partícula  $a$ .

Para entender de manera sencilla dicho número, préstese atención a la Figura B.1. En esta ilustración, se presenta el número de colisiones como resultado de la colisión entre dos partículas,  $a$  y  $b$ , entendiendo esta co-

mo un ente estadístico ponderado por las funciones de densidad de las partículas con momentos,  $\mathbf{p}_a$  y  $\mathbf{p}_b$ , esto es,  $f(\mathbf{p}_a)d\Omega_{p,a}$  y  $f(\mathbf{p}_b)d\Omega_{p,b}$ , así como por la densidad volúmica de las partículas,  $n_a$  y  $n_b$ ; en un volumen definido por la sección eficaz,  $\sigma$ , y la altura característica,  $|\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b|\tau_c$ , extendido por integración a todo el espacio de posibles valores de las coordenadas generalizadas.

Entendida bien la construcción de este observable, procedemos a renormalizar la función  $F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$  con el fin obtener una expresión analítica y tratable del número de colisiones. Para comprobar la fiabilidad de la renormalización, se estima la diferencia entre los dos factores de forma de la colisión, el estándar,  $F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$ , y el revisitado,  $F_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$ .

Primero, definimos la función diferencia de momento entre las dos partículas indistinguibles,  $f = \mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b$ . Y luego, mediante una composición de funciones, obtenemos los factores de forma:

$$F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = (g \circ f)(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = \frac{|\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b|}{m} \quad (\text{b.16})$$

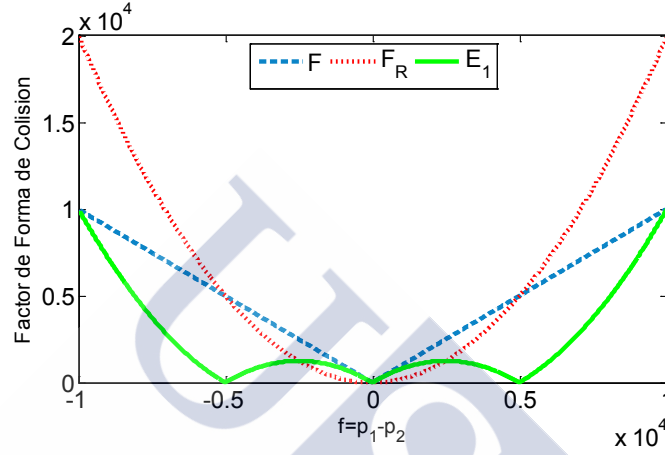
$$F_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = (g_R \circ f)(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = \frac{|\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b|^2}{m\sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}} \quad (\text{b.17})$$

De esta manera, en la primera composición obtenemos el factor de forma estándar, y en la segunda el factor de forma revisitado. Obsérvese que ambos presentan el mismo perfil dimensional. Así pues, podemos realizar una comparativa, en masa unidad, mediante la norma-1 del error cometido en la renormalización, esto es:

$$E_1 = \|F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) - F_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)\|_1 \quad (\text{b.18})$$

La validez de la aproximación puede verse en la Figura B.2. Se observa como existe un intervalo centrado  $I = [-0.5, 0.5] \cdot 10^4$  kgm/s, donde el error está acotado y es mínimo. Además, si atendemos a la igualdad entre las masas de las partículas  $a$  y  $b$ , al bajo valor del forzamiento experimental, así como el perfil gaussiano de la función de densidad de momentos la cual indica que partículas con valores muy elevados de mo-

mento tiene una pequeña probabilidad de ocurrir; se tiene que el momento de la mayor parte de las partículas susceptibles de colisionar se encuentran en un intervalo relativamente pequeño centrado en el cero, análogo al intervalo de error mínimo  $I$ .



**Figura B.2:** Representación gráfica de  $F(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$ ,  $F_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$  y de la norma del error cometido en la renormalización,  $E_1$ .

De este modo, el número de colisiones puede reescribirse como:

$$B_R = \frac{n^2 \sigma}{m \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}} \int_{\mathbb{R}^6} f(\mathbf{p}_a) d\Omega_{P,a} f(\mathbf{p}_b) d\Omega_{P,b} |\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b|^2 \quad (\text{b.19})$$

Antes de calcular este observable, es necesario obtener una expresión para las densidades de momento de cada partícula:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}) d\Omega_P &= d\Omega_P \frac{1}{h^3 Z} \int_{\Omega_Q} d\Omega_Q \exp \left( -\beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + p_z \omega \sqrt{A^2 - z^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \right) \right) = \\ &= d\Omega_P \frac{S}{h^3 Z} \exp \left( -\beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \right) \right) \int_{-A}^A dz \exp \left( -\beta p_z \omega \sqrt{A^2 - z^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{b.20})$$

con el fin de obtener una expresión analítica es necesario realizar la siguiente aproximación en la integral anterior,  $z \ll A$ , lo cual es cierto para aquellas partículas que se hallan en la proximidad de la zona de equi-

libro de la oscilación. Esto permite aproximar la siguiente raíz como:

$$\sqrt{A^2 - z^2} \approx A - \frac{z^2}{2A} \quad (\text{b.21})$$

Por lo tanto, redefinimos el dominio de integración para la variable  $z$ :  $[-A, A] \rightarrow [-\delta A, \delta A]$  donde  $\delta A$  es una perturbación en torno a la posición de equilibrio de la oscilación ( $z = 0$ ). De esta manera la integral anterior resulta:

$$\int_{-A}^A dz \exp\left(-\beta p_z \omega \sqrt{A^2 - z^2}\right) \approx \exp(-\beta p_z \omega A) \int_{-\delta A}^{\delta A} dz \exp\left(\beta p_z \omega \frac{z^2}{2A}\right) \quad (\text{b.22})$$

donde expandiendo la exponencial y quedándonos a primer orden,

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p})d\Omega_p &\approx d\Omega_p \frac{S}{h^3 Z} \exp(-\beta h_r) \int_{-\delta A}^{\delta A} dz \left(1 + \beta p_z \omega \frac{z^2}{2A}\right) = \\ &= d\Omega_p \frac{\delta V}{h^3 Z} \left[1 + \frac{\beta p_z \omega A}{6} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2\right] \exp(-\beta h_r) \end{aligned} \quad (\text{b.23})$$

donde  $\delta V = 2(\delta A)S$  es el volumen en torno a la posición de equilibrio de la oscilación, y  $h_r = \mathbf{p}^2/2m + p_z \omega A + 1/2m\omega^2 A^2$ . Realizando la misma aproximación en el cálculo de la función de partición (Ec. (b.4)) resulta:

$$Z \approx \frac{\delta V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \left[1 - \frac{\beta m \omega^2 A^2}{6} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2\right] \quad (\text{b.24})$$

Incluyendo todas estas consideraciones en la expresión (b.20), el número de colisiones se reduce a:

$$B_R = C_R(\beta, m, \omega^2, A^2) I_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) \quad (\text{b.25})$$

donde  $C_R$  es una constante que no depende del momento de las partículas,



$$C_R = \frac{n^2 \sigma \exp(-\beta m \omega^2 A^2)}{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 m \left[1 - \frac{\beta m \omega^2 A^2}{6} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2\right]^2 \sqrt{\frac{m}{\beta} \left[3 + \frac{1}{2} \beta m \omega^2 A^2\right]}} \quad (\text{b.26})$$

y  $I_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$  una integral 6-dimencional en el espacio de momentos,

$$I_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = \int_{\mathbb{R}^6} d\Omega_{P,a} d\Omega_{P,b} \prod_{k=a,b} (1 - \alpha p_{z,k}) K(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) \sum_{i=x,y,z} (p_{i,a} - p_{i,b})^2 \quad (\text{b.27})$$

donde el parámetro  $\alpha$  y la función  $K(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b)$  son tal que,

$$\alpha = \frac{\beta \omega A}{6} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \quad (\text{b.28})$$

$$K(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = \exp\left[-\beta \left(\frac{\mathbf{p}_a^2 + \mathbf{p}_b^2}{2m} + (p_{z,a} + p_{z,b})\omega A\right)\right] \quad (\text{b.29})$$

Para abordar la integral (b.27) procedemos a separarla como suma de sus componentes cartesianas, esto es:

$$I_R = \sum_{i=x,y,z} I_{R,i} \quad (\text{b.30})$$

con  $I_{R,i}$  como,

$$I_{R,i} = \int_{\mathbb{R}^6} d\Omega_{P,a} d\Omega_{P,b} \prod_{k=a,b} (1 - \alpha p_{z,k}) (p_{i,a} - p_{i,b})^2 K(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) \quad (\text{b.31})$$

En este punto, se procede a la resolución de cada integral  $I_{R,i}$  por separado. Primero comenzaremos por  $I_{R,x}$ , nótese que de nuevo por simetría del problema  $I_{R,x} = I_{R,y}$ :

$$I_{R,x} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right) \int_{\mathbb{R}^4} dp_{x,a} dp_{x,b} dp_{z,a} dp_{z,b} (p_{x,a} - p_{x,b})^2 K_x \prod_{k=a,b} (1 - \alpha p_{z,k}) \quad (\text{b.32})$$

con  $K_x$  como,

$$K_x = \exp\left(\frac{p_{x,a}^2 + p_{x,b}^2 + p_{z,a}^2 + p_{z,b}^2}{2m} + (p_{z,a} + p_{z,b})\omega A\right) \quad (\text{b.33})$$

Obsérvese que en (b.32) se ha integrado ya sobre las componentes,  $p_{y,a}$  y  $p_{y,b}$ , por lo que el dominio de integración ha bajado a  $\mathbb{R}^4$ . Realizando, ahora la integración sobre  $p_{x,a}$  y  $p_{x,b}$  resulta:

$$I_{R,x} = \frac{2m}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^2 \int_{\mathbb{R}^2} dp_{z,a} dp_{z,b} K_z \prod_{k=a,b} (1 - \alpha p_{z,k}) \quad (\text{b.34})$$

con  $K_z$  como,

$$K_z = \exp\left[-\beta \left(\frac{p_{z,a}^2 + p_{z,b}^2}{2m} + (p_{z,a} + p_{z,b})\omega A\right)\right] \quad (\text{b.35})$$

Sin embargo, la integral (b.34) es factorizable, ya que las partículas  $a$  y  $b$  son indistinguibles, lo que permite una simplificación considerable:

$$I_{R,x} = \frac{2m}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^2 \left\{ \int_{\mathbb{R}} dp_{z,a} (1 - \alpha p_{z,a}) \exp\left[-\beta \left(\frac{p_{z,a}^2}{2m} + p_{z,a}\omega A\right)\right] \right\}^2 \quad (\text{b.36})$$

Así pues, resolviendo esta sencilla integral tenemos que el valor de  $I_{R,x}$  es:

$$I_{R,x} = \frac{2m}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 \left\{ 1 + \frac{\beta m \omega^2 A^2}{6} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right\}^2 \exp(\beta m \omega^2 A^2) \quad (\text{b.37})$$

que a orden  $O(\omega^2 A^2)$  y  $O(\delta A/A)^2$  se reduce a la siguiente expresión,

$$I_{R,x} \approx 2 \frac{m}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 \exp(\Theta) \left( 1 + \frac{1}{3} \Theta \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right) \quad (\text{b.38})$$

donde  $\Theta = \beta m \omega^2 A^2$ . Ahora, nos centraremos en el cálculo de la segunda integral que compone el factor  $I_R$  del número de colisiones, esta es,  $I_{R,z}$ :

$$I_{R,z} = \int_{\mathbb{R}^6} d\Omega_{P,a} d\Omega_{P,b} \prod_{k=a,b} (1 - \alpha p_{z,k}) (p_{z,a} - p_{z,b})^2 K(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) \quad (\text{b.39})$$

donde integrando sobre  $p_{x,a(b)}$  y  $p_{y,a(b)}$  resulta:

$$I_{R,z} = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^2 \int_{\mathbb{R}^2} dp_{z,a} dp_{z,b} K_z (p_{z,a} - p_{z,b})^2 \prod_{k=a,b} (1 - \alpha p_{z,k}) \quad (\text{b.40})$$

con  $K_z$  análogo a (b.35).

La resolución de esta integral (b.40) requiere, a su vez, de la siguiente descomposición:

$$I_{R,z} = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^2 \left[ I_{R,z}^a + I_{R,z}^{ab} + I_{R,z}^b \right] \quad (\text{b.41})$$

donde de nuevo por razones de simetría del problema al ser las partículas indistinguibles, tenemos que  $I_{R,z}^a = I_{R,z}^b$ . Así pues, véase la expresión de estas integrales, primero  $I_{R,z}^a$ :

$$\begin{aligned} I_{R,z}^a &= \int_{\mathbb{R}^2} dp_{z,a} dp_{z,b} (1 - \alpha p_{z,a}) (1 - \alpha p_{z,b}) p_{z,a}^2 K_z = \\ &= C_a \int_{\mathbb{R}} dp_{z,a} (1 - \alpha p_{z,a}) p_{z,a}^2 \exp \left( -\beta \left( \frac{p_{z,a}^2}{2m} + p_{z,a} \omega A \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{b.42})$$

donde,

$$C_a = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} (1 + \alpha m \omega A) \exp \left( \frac{\beta m \omega^2 A^2}{2} \right) \quad (\text{b.43})$$

La última integral (b.42) tiene expresión analítica en  $p_{z,a}$ , sin embargo ésta se trunca a orden  $O(\omega^2 A^2)$  y  $O(\delta A/A)^2$ :

$$\begin{aligned}
I_{R,z}^a &\approx \frac{m}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) \exp(\beta m \omega^2 A^2) \dots \\
&\dots \left( 1 + \frac{\beta m \omega^2 A^2}{6} \left( \frac{\delta A}{A} \right)^2 \right) \left( 1 + \beta m \omega^2 A^2 + \frac{\beta m \omega^2 A^2}{6} \left( \frac{\delta A}{A} \right)^2 \right) \approx \quad (b.44) \\
&\approx \frac{m}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) \exp(\beta m \omega^2 A^2) \left( 1 + \beta m \omega^2 A^2 \left( 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{\delta A}{A} \right)^2 \right) \right)
\end{aligned}$$

Ahora seguimos con el cálculo la integral del término cruzado,  $I_{R,z}^{ab}$ :

$$I_{R,z}^{ab} = \int_{\mathbb{R}^2} dp_{z,a} dp_{z,b} (1 - \alpha p_{z,a})(1 - \alpha p_{z,b})(-2p_{z,a}p_{z,b})K_z \quad (b.45)$$

de nuevo al ser partículas indistinguibles la integral se puede factorizar, entonces:

$$I_{R,z}^{ab} = -2 \left\{ \int_{\mathbb{R}} dp_{z,a} (1 - \alpha p_{z,a}) p_{z,a} \exp\left(-\beta \left( \frac{p_{z,a}^2}{2m} + p_{z,a} \omega A \right)\right) \right\}^2 \quad (b.46)$$

resultando,

$$I_{R,z}^{ab} = -2 \frac{m}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) \beta m \omega^2 A^2 \left[ 1 + \frac{1 + \beta m \omega^2 A^2}{6} \left( \frac{\delta A}{A} \right)^2 \right]^2 \exp(\beta m \omega^2 A^2) \quad (b.47)$$

que a orden de aproximación  $O(\omega^2 A^2)$  y  $O(\delta A/A)^2$  se reduce a:

$$I_{R,z}^{ab} \approx -2 \frac{m}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) \beta m \omega^2 A^2 \left( 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta A}{A} \right)^2 \right) \exp(\beta m \omega^2 A^2) \quad (b.48)$$

Agrupando todos los términos la integral total (b.41) resulta:

$$\begin{aligned}
I_{R,z} &= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^2 \left[ 2I_{R,z}^a + I_{R,z}^{ab} \right] \approx \\
&\approx 2 \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 \frac{m}{\beta} \exp(\Theta) \left[ 1 + \Theta \left( 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right) - \Theta \left( 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right) \right] = \quad (\text{b.49}) \\
&= 2 \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 \frac{m}{\beta} \exp(\Theta) \left[ 1 + \frac{1}{3} \Theta \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right]
\end{aligned}$$

donde el parámetro  $\Theta = \beta m \omega^2 A^2$ . Así pues, una vez calculadas todas las integrales elementales, se calcula la integral principal,  $I_R$ :

$$\begin{aligned}
I_R &= 2I_{R,x} + I_{R,z} \approx \\
&\approx 2 \frac{m}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 \exp(\Theta) \left[ 2 \left( 1 + \frac{1}{3} \Theta \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right) + \left( 1 + \frac{1}{3} \Theta \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right) \right] = \quad (\text{b.50}) \\
&= 2 \frac{m}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 \exp(\Theta) \left[ 3 + \Theta \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right]
\end{aligned}$$

Y finalmente, la expresión completa de número de colisiones es:

$$\begin{aligned}
B_R &= C_R(\beta, m, \omega^2, A^2) I_R(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) \approx \\
&\approx \frac{n^2 \sigma \exp(-\Theta)}{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 m \left( 1 - \frac{\Theta}{6} \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right)^2 \sqrt{\frac{m}{\beta} \left( 3 + \frac{1}{2} \Theta \right)}} 2 \frac{m}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^3 \exp(\Theta) \left[ 3 + \Theta \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 \right] \quad (\text{b.51})
\end{aligned}$$

donde si tenemos en cuenta que  $\delta A \ll A$  resulta la siguiente expresión más compacta, que será la que se utilice a la ahora de estimar los coeficientes de difusión en el Capítulo 4:

$$B_R \approx \frac{6n^2 \sigma}{\sqrt{\beta m \left( 3 + \frac{1}{2} \beta m \omega^2 A^2 \right)}} \quad (\text{b.52})$$

## B.3 Observables para Movimiento Rotacional

Aquí se detallan los procedimientos para el cálculo mecánico estadístico de ciertos observables (momento, número de colisiones, etc.) encamina-

dos a la estimación de los coeficientes de difusión de las especies de activador e inhibidor cuando el sistema BZ-AOT es sometido a la acción de un campo de fuerzas centrífugas como el estudiado en la Sección 4.3.

### B.3.1 Función de Partición y Momento

La función de partición del sistema sujeto a un campo de fuerzas centrífugas caracterizado por el hamiltoniano (4.16) se calcula:

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{\Omega} d\Omega_Q d\Omega_P \exp(-\beta H_{rot}) \quad (\text{b.53})$$

con el espacio de integración restringido tal que  $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^3$ ,  $z \in [0, l_z]$  y  $\varphi \in [0, 2\pi]$ , donde  $l_z$  es el espesor del reactor químico y los diferenciales  $d\Omega_Q = R d\varphi dz$  y  $d\Omega_P = dp_x dp_y dp_z$ . Las integrales de los momentos generalizados toman los siguientes valores:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_z \exp\left(-\beta \frac{p_z}{2m}\right) = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \quad (\text{b.54})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp\left(-\beta \left(\frac{p_x^2}{2m} - \omega R p_x \sin \varphi\right)\right) = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \exp\left(\frac{\beta m (\omega R \sin \varphi)^2}{2}\right) \quad (\text{b.55})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_y \exp\left(-\beta \left(\frac{p_y^2}{2m} + \omega R p_y \cos \varphi\right)\right) = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \exp\left(\frac{\beta m (\omega R \cos \varphi)^2}{2}\right) \quad (\text{b.56})$$

Y por lo tanto, la función de partición, agrupando términos, resulta:

$$Z = \frac{S(R)}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (\text{b.57})$$

donde  $S(R) = 2\pi R l_z$ , representa el área del espacio de las posiciones generalizadas,  $\Omega_Q$ .

Para el cálculo del momento cuadrático medio, al igual que en el caso del forzamiento anterior, éste se puede expresar tal que  $\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle$ , donde además se verifica que  $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle$  por simetría, y  $\langle p_z^2 \rangle$

=  $m/\beta$  al no existir forzamiento en esta dirección. Por lo tanto, calculamos sólo una de las componentes del momento, la  $\langle p_x^2 \rangle$ :

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_{\Omega_P} p_x^2 f(\mathbf{p}) d\Omega_P \quad (\text{b.58})$$

Entonces el momento cuadrático medio se puede reescribir como:

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{\int d\varphi dp_x dp_y p_x^2 \exp\left(-\beta\left(\frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} - \omega R(p_x \sin \varphi - p_y \cos \varphi)\right)\right)}{\int d\varphi dp_x dp_y \exp\left(-\beta\left(\frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} - \omega R(p_x \sin \varphi - p_y \cos \varphi)\right)\right)} \quad (\text{b.59})$$

Las integrales sobre los momentos lineales son análogas a las calculadas en la expresión (b.9), por lo tanto,

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{m \int_0^{2\pi} d\varphi (1 + \beta m (\omega R \sin \varphi)^2)}{\int_0^{2\pi} d\varphi} = \frac{m}{\beta} \left(1 + \frac{1}{2} \beta m \omega^2 R^2\right) \quad (\text{b.60})$$

Y finalmente, agrupando todas las componentes del momentos se tiene:

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \frac{m}{\beta} (3 + \beta m \omega^2 R^2) \quad (\text{b.61})$$

Obsérvese que esta si es una expresión exacta, a diferencia del momento estimado para la modulación de la gravedad donde la expresión era válida solo para forzamientos pequeños.

### B.3.2 Número de colisiones

En el cálculo del número de colisiones,  $B$ , seguiremos las definiciones y la renormalización introducida en el apartado B.2.2 de este apéndice. Según el cual,

$$B_R = \frac{n^2 \sigma}{m \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}} \int_{\mathbb{R}^6} f(\mathbf{p}_a) d\Omega_{P,a} f(\mathbf{p}_b) d\Omega_{P,b} |\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b|^2 \quad (\text{b.62})$$

donde  $f(\mathbf{p}) d\Omega_p$  es la densidad de probabilidad de momento de una partícula, que para el caso concreto del campo externo de fuerzas centrífugas se obtiene:

$$\begin{aligned} d\Omega_p f(\mathbf{p}) &= \\ &= d\Omega_p \frac{1}{h^3 Z} \int_{\Omega_q} d\Omega_q \exp \left( -\beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \omega R (p_y \cos \varphi - p_x \sin \varphi) + \frac{m\omega^2 R^2}{2} \right) \right) = \quad (\text{b.63}) \\ &= d\Omega_p \frac{R l_z}{h^3 Z} \exp \left( -\beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 R^2}{2} \right) \right) \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(\beta \omega R (p_x \sin \varphi - p_y \cos \varphi)) \end{aligned}$$

Para resolver la integral en  $\varphi$  de manera exacta se puede utilizar el resultado,

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \exp(z_1 \cos \varphi - z_2 \sin \varphi) = 2\pi I_0 \left( \sqrt{z_1^2 + z_2^2} \right) \quad (\text{b.64})$$

donde  $I_0$  es la función de Bessel modificada de primera especie,

$$I_0(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(z)^{2m}}{2^{2m} (k!)^2} \quad (\text{b.65})$$

Si bien, en busca de una expresión más manejable, se opta por expandir el integrando en serie de potencias hasta orden  $O(\omega^2 R^2)$ :

$$d\Omega_p f(\mathbf{p}) \approx d\Omega_p \frac{2\pi R l_z}{h^3 Z} \left[ 1 + \frac{1}{4} \beta^2 \omega^2 R^2 (p_x^2 + p_y^2) \right] \exp \left( -\beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 R^2}{2} \right) \right) \quad (\text{b.66})$$

Así pues el número de colisiones resulta:

$$B_R = C_T(\beta, m, \omega^2, R^2) I_T(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) \quad (\text{b.67})$$

donde  $C_T$  es una constante que depende del radio de giro,  $R$ ,



$$C_T = \frac{n^2 \sigma}{m \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle}} \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^3 \exp(-\beta m \omega^2 R^2) \quad (\text{b.68})$$

con  $\langle \mathbf{p}^2 \rangle$  dado por (b.61).  $I_T$  representa la integral de colisión:

$$I_T = \int_{\mathbb{R}^6} \prod_{i=a,b} d\Omega_{P,i} \left[ 1 + \frac{\beta^2 \omega^2 R^2}{4} (p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2) \right] \dots \dots \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \sum_{k=x,y,z} (p_{k,a} - p_{k,b})^2 \quad (\text{b.69})$$

Puesto que los procedimientos para resolución de la integral  $I_T$  son formalmente iguales a los empleados en (b.27), presentamos el resultado final para la estimación del número de colisiones,  $B_R$ , donde se ha tenido en cuenta que  $\beta m \omega^2 R^2 \ll 1$ :

$$B_R = \frac{n^2 \sigma}{\sqrt{\beta m (3 + \beta m \omega^2 R^2)}} \quad (\text{b.70})$$



## Apéndice C

# Análisis de Estabilidad Lineal para Movimiento Rotacional

El cálculo del análisis de estabilidad lineal [Strogatz, 1994] para el sistema de ecuaciones reacción-difusión revisitado para el caso en que el sistema BZ-AOT se somete a un movimiento de rotación (Ecs. (6.1)-(6.4)) como el que se detalla en la Sección 2.2.3, requiere de un desarrollo diferente al genérico presentado en la Sección 1.3.1 [Murray, 2003a]. La razón es que este modelo de ecuaciones presenta término adicional de arrastre,  $(\nabla c_m) \cdot (\nabla D_m)$ , debido a la anisotropía del transporte difusivo.

Así pues, linealizando el sistema de ecuaciones de reacción-difusión (6.1)-(6.2) en el entorno de su punto fijo,  $\mathbf{c}_0 = (c_{1,0}, c_{2,0})$  y reescribiéndolo en notación indicial, tenemos:

$$\partial_t c_m \approx \cancel{f_m(\mathbf{c}_0)}^0 + J_{ml}^0 c^l + (\nabla D_{ml}) \cdot (\nabla c^l) + D_{ml} \nabla^2 c^l \quad (\text{c.1})$$

donde los índices  $m, l = 1, 2$  según se refieran a la especie activadora o inhibidora, respectivamente.  $c_m$  denota la concentración de la especie  $m$ .  $J_{ml}^0$  denota los elementos de la matriz jacobiana (J) evaluada en el punto fijo  $\mathbf{c}_0$ . Y  $D_{ml} = \delta_{ml} D_l$  son los elementos de la matriz de difusión, donde  $\delta_{ml}$  representa la delta de Kronecker, y  $D_l$  es:

$$D_l = \frac{D_l^0}{3\sqrt{3}} \left( 3 + \beta \omega m_l R^2 \right)^{3/2} \quad (\text{c.2})$$

con  $D_l^0$  como el coeficiente difusión libre (en ausencia de campos externos) de la especie  $l$  (Ec. (4.12)) y  $R^2 = x^2 + y^2$ .

Como se ha visto en la Sección 1.3.1 el estudio de los autovalores de la Ecuación (c.1) permite la caracterización del punto fijo, y por lo tanto del régimen de la inestabilidad de Turing. Como solución particular del problema de autovalores se propone:

$$c_m = B_m \exp\left(\Lambda t + i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{\sqrt{N}}\right) \quad (\text{c.3})$$

donde  $B_m$  es una constante arbitraria,  $\Lambda$  es el autovalor,  $i$  representa la unidad imaginaria,  $\mathbf{k}(k_x, k_y, k_z)$  es el vector del número de onda,  $\mathbf{r}(x, y, z)$  es el vector posición y  $N$  el número de dimensiones espaciales del problema. Introduciendo la solución particular en cada uno de los términos de la Ecuación (c.1) se tiene:

$$\partial_t c_m = \Lambda \delta_{ml} B^l \exp\left(\Lambda t + i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{\sqrt{N}}\right) = \Lambda \delta_{ml} c^l \quad (\text{c.4})$$

$$\nabla c^l = \left(i \frac{\nabla \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{\sqrt{N}}\right) B^l \exp\left(\Lambda t + i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{\sqrt{N}}\right) = -\frac{i}{\sqrt{N}} k_j \mathbf{e}^j c^l \quad (\text{c.5})$$

$$D_{ml} \nabla^2 c^l = \left(i \frac{\nabla \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{\sqrt{N}}\right)^2 D_{ml} B^l \exp\left(\Lambda t + i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{\sqrt{N}}\right) = -\frac{k_j k_j}{N} D_{ml} c^l \quad (\text{c.6})$$

donde el índice  $j = x, y, z$  da cuenta de las coordenadas cartesianas y  $\mathbf{e}_j$  es el vector unitario en la dirección  $j$ . Así pues, sustituyendo estas expresiones en (c.1) resulta:

$$\Lambda \delta_{ml} c^l = J_{ml}^0 c^l + \left(\nabla D_{ml}\right)_j \frac{i}{\sqrt{N}} k_j \mathbf{e}^j c^l - \frac{k_j k_j}{N} D_{ml} c^l \quad (\text{c.7})$$

donde el gradiente de elemento de difusión es:

$$\begin{aligned}
 (\nabla D_{ml})_j &= \frac{\partial D_{ml}}{\partial x_j} \mathbf{e}_j = \delta_{ml} \frac{\partial D^l}{\partial x_j} \mathbf{e}_j = \\
 &= \delta_{ml} \frac{(D^0)^l}{\sqrt{3}} \beta m_l \omega^2 \left( 3 + \beta m_l \omega^2 x_j x_j \right)^{1/2} x_j \mathbf{e}_j
 \end{aligned} \tag{c.8}$$

Asumiendo que el número de onda es isótropo ( $k_j = k_l, \forall j \neq l$ ) y que el número de dimensiones espaciales es  $N = 3$ , se tiene que:  $k_j k_j = 3k^2$  y que  $\mathbf{e}_j \mathbf{e}^j = 1$ . Entonces, cancelando la solución particular  $c_l$  se obtiene la siguiente ecuación de autovalores:

$$\Lambda \delta_{ml} = J_{ml}^0 + ik \delta_{ml} \xi_l - k^2 D_{ml} \tag{c.9}$$

donde la función  $\xi_l$  viene de la anisotropía espacial del transporte difusivo:

$$\xi_l(x, y) = \frac{D_l^0}{\sqrt{3}} \beta m_l \omega^2 \left( 3 + \beta m_l \omega^2 (x^2 + y^2) \right)^{1/2} (x + y) \tag{c.10}$$

En este punto pasar de la ecuación indicial (c.9) a una matricial es sencillo:

$$\Lambda \mathbf{I} = \mathbf{J} + ik \mathbf{Z} - k^2 \mathbf{D} \tag{c.11}$$

donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad,  $\mathbf{J}$  la matriz jacobiana del sistema de ecuaciones de reacción-difusión evaluada en el punto fijo,  $\mathbf{Z}$  la matriz de anisotropía y  $\mathbf{D}$  la de difusión, con elementos  $I_{ml} = \delta_{ml}$ ,  $Z_{ml} = \delta_{ml} \xi_l$  y  $D_{ml} = \delta_{ml} D_l$ . Nótese que a excepción de  $\mathbf{J}$  el resto de matrices son diagonales.

El polinomio característico de la Ecuación (c.11) se obtiene anulando el determinante del sistema:

$$\det(\Lambda \mathbf{I} - \mathbf{J} - ik \mathbf{Z} + k^2 \mathbf{D}) = 0 \tag{c.12}$$

Desarrollando el determinante por los elementos de la matriz resulta:

$$\left( \Lambda - J_{11}^0 + k^2 D_1 - ik \xi_1 \right) \left( \Lambda - J_{22}^0 + k^2 D_2 - ik \xi_2 \right) - J_{12}^0 J_{21}^0 = 0 \tag{c.13}$$

Expandiendo los productos y agrupando términos se llega a la siguiente ecuación característica de segundo grado para los autovalores del sistema:

$$\Lambda^2 + \Lambda \left[ k^2 \text{tr}(D) - ik \text{tr}(Z) - \text{tr}(J) \right] + II(k, D, J, Z) = 0 \quad (\text{c.14})$$

donde  $II(k, D, J, Z)$  es el polinomio de Turing revisitado, por analogía con (1.11):

$$\begin{aligned} II(k, D, J, Z) = & k^4 \det(D) - ik^3 \text{tr}(D^t Z) - \\ & -k^2 \left[ \text{tr}(D^t J) + \det(Z) \right] + ik \text{tr}(Z^t J) + \det(J) \end{aligned} \quad (\text{c.15})$$

Las matrices  $D^t$  y  $Z^t$  son unas matrices auxiliares definidas mediante la operación:

$$U^t = U^{-1} \det(U) \quad (\text{c.16})$$

siendo  $U$  una matriz diagonal cualquiera que tenga inversa. Nótese que en ausencia de anisotropía, esto es,  $\xi^l = 0 \quad \forall l$ , se recuperan las expresiones usuales para el polinomio de Turing [Murray, 2003b].

Finalmente, la expresión para el autovalor que caracteriza la estabilidad lineal del sistema, resolviendo la ecuación característica (c.14), es trivialmente:

$$\begin{aligned} 2\Lambda_{\pm} = & - \left[ k^2 \text{tr}(D) - ik \text{tr}(Z) - \text{tr}(J) \right] \pm \\ & \pm \sqrt{\left[ k^2 \text{tr}(D) - ik \text{tr}(Z) - \text{tr}(J) \right]^2 - 4II(k, D, J, Z)} \end{aligned} \quad (\text{c.17})$$

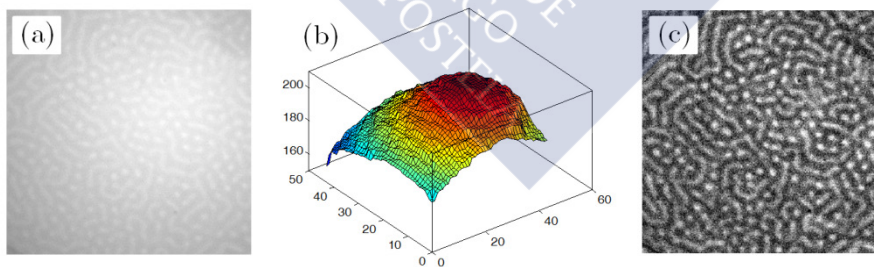
Debido a la naturaleza compleja del autovalor, independientemente del valor de su radicando, la interpretación de las condiciones de Turing (Sec. 1.3.1) debe de ser redefinida. De manera que en lugar de imponer que el autovalor sea positivo,  $\Lambda_{\pm}(k) > 0$ , con el fin de desestabilizar el sistema en el entorno de sus puntos fijos; ahora se ha de considerar que los números de onda,  $k$ , capaces de generar Turing, y verificar por tanto la condición anterior, son aquellos que verifican que únicamente la parte real del autovalor ha de ser mayor que cero,  $\text{Re}(\Lambda_{\pm}(k)) > 0$ .

## Apéndice D

# Tratamiento de Imágenes

### D.1 Optimización de Imágenes Experimentales

Las imágenes experimentales obtenidas en laboratorio suelen presentar gradientes luz que dificultan su análisis posterior, véase por ejemplo, la Figura D.1(a). Por esta razón, es necesario aplicar una serie de filtros que eliminen dichos gradientes transformando el fondo de la imagen en uniforme. Como se ve en la Figura D.1(b) la distribución de la iluminación no es uniforme, sino que presenta un máximo entorno al centro de la figura. Así pues, una vez cuantificada la distribución del fondo de luz (ver algoritmo en Sec. D.1.1) que distorsiona la imagen, éste puede ser sustraído de la imagen original obteniendo una imagen con iluminación uniforme (ver Fig. D.1(c)).



**Figura D.1:** Optimización de las imágenes experimentales con gradientes de luz. (a) Imagen original. (b) Fondo del gradiente de luz. (c) Imagen con luz uniforme, mediante extracción del fondo de luz.

### D.1.1 Algoritmo de Optimización de Imágenes en MATLAB (R2010a)

```

function [B,I2,I3,I4]=LightGradSupress(I)

%ARG IN:
%=====
% I = experimental image.png

%ARG OUT:
%=====
% B = background
% I2 = I - background
% I3 = high constrast image
% I4 = black and white image

figure, imshow(I)
background = imopen(I,strel('disk',20));
figure, surf(double(background(1:8:end,...
    1:8:end))),zlim([0 200]);
set(gca,'ydir','reverse');
I2 = I - background;
figure, imshow(I2)
I3 = imadjust(I2);
figure, imshow(I3);
level = graythresh(I3);
I4 = im2bw(I3,level);
I4 = bwareaopen(I4, 50);
figure, imshow(I4)

end

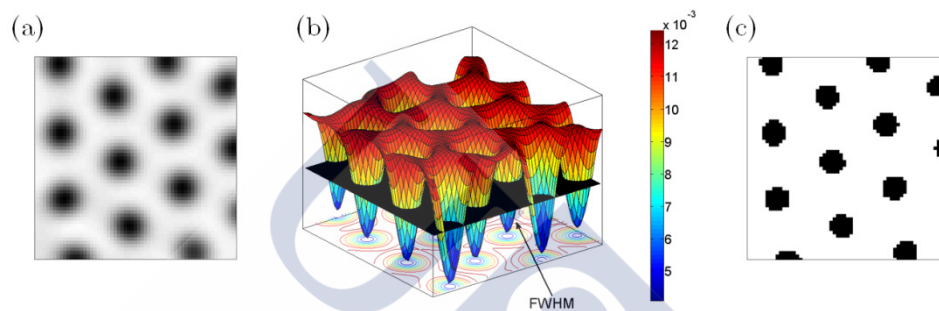
```

## D.2 Binarización de Imágenes en Escala de Grises

Para aplicar los funcionales de Minkowski (ver Sec. 3.1) sobre una imagen de un patrón de Turing en escala de grises es necesario convertir dicha imagen en una imagen binaria, es decir, en blanco y negro. Para realizar la conversión se utiliza el algoritmo de Otsu [Otsu, 1979], el cual consiste en convertir a píxeles blancos,  $n_w$ , todos aquellos cuyo valor en escala de grises supera un cierto umbral (ver Fig. D.1(b)), y de la misma manera en negros,  $n_b$ , todos aquellos que se encuentran por debajo del umbral.



La Figura D.2 muestra un ejemplo del procedimiento de binarización, donde a partir de una patrón ejemplo de hexágonos negros en escala de grises (Fig D.2(a)) obtenemos su correspondiente en escala de blanco y negro (Fig. D.2(c)). La elección del umbral para la binarización afecta sensiblemente al valor de algunos funcionales, como por ejemplo el área blanca,  $A^w$ , por esta razón es recomendable fijar su valor con un indicador como el FWHM.



**Figura. D.2:** Transformación de una imagen en escala de grises a una imagen discreta o binaria. (a) Imagen en escala de grises correspondiente a una porción (80 x 80 píxeles) de la Figura 3.2(d). (b) Representación 3D de la imagen en escala de grises, con el plano de valor umbral para la binarización calculado sobre el nivel FWHM. (c) Imagen discreta resultante, con la distribución de píxeles negros y blancos.

### D.2.1 Algoritmo de Binarización en MATLAB (R2012a)

La inclusión aquí de este sencillo código obedece a razones puramente de autoconsistencia del capítulo.

```
function [A]=bandw (a,p)

%ARG IN:
%=====
% a = original matrix
% p = threshold parameter

%ARG OUT:
%=====
% A = black and white matrix

[n,m]=size(a);% square matrix!
A=zeros(n,m);
```

```

for i=1:m
  for j=1:n
    if (a(i,j)>p)
      A(i,j)=1;
    end
  end
end
end
end

```

### D.3 Excentricidad Asociada a una Distribución de Píxeles

En procesamiento de imágenes los momentos de una imagen son unas magnitudes que ofrecen información de la distribución espacial promedio de las intensidades de cada píxel. Además, como se verá a continuación permiten calcular la excentricidad asociada a un determinado clúster de píxeles.

Los diferentes momentos,  $M_{pq}$ , para una imagen discreta dada se definen como:

$$M_{p,q} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M i^p j^q I(i, j) \quad (\text{d.1})$$

donde  $p, q \in \mathbb{N}_0$ ,  $I(i, j)$  es la intensidad asociada al píxel de coordenadas  $(i, j)$  y  $M$  y  $N$  son las dimensiones de la imagen. Para el caso concreto de una imagen discreta en blanco y negro  $I(i, j)$  sólo toma los valores 0 o 1, respectivamente.

Obsérvese que el momento  $M_{00}$  coincide con el número total de píxeles blancos, esto es el primer funcional de Minkowski,  $A_w$ , el área blanca. Así mismo, las coordenadas del centroide de la imagen pueden obtenerse según:

$$(\langle x \rangle, \langle y \rangle) = \frac{(M_{10}, M_{01})}{M_{00}} \quad (\text{d.2})$$

A partir de las coordenadas del centroide se pueden definir los mo-

mentos centrales de la imagen:

$$\mu_{pq} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (i - \langle x \rangle)^p (j - \langle y \rangle)^q \quad (\text{d.3})$$

De acuerdo con [Hu, 1962; Flusser, 2000], a partir de los momentos centrales de primer y segundo orden se puede obtener información de la orientación y de la elongación de la distribución de píxeles. Para ello se construye la matriz de covarianza de la distribución:

$$\text{cov}[I(i, j)] = \begin{bmatrix} m_{20} & m_{11} \\ m_{11} & m_{02} \end{bmatrix} \quad (\text{d.4})$$

donde  $m_{pq}$  son los momentos centrales normalizados según  $\mu_{pq}/\mu_{00}$ . Los autovalores de la matriz de covarianza se corresponden con el eje mayor y menor de la distribución de píxeles:

$$\lambda_{\pm} = \frac{m_{20} + m_{02}}{2} \pm \frac{\sqrt{4m_{11}^2 + (m_{20} - m_{02})^2}}{2} \quad (\text{d.5})$$

Por lo tanto, una medida de la elongación del clúster, o sea, su excentricidad se obtiene a partir de:

$$\varepsilon^w = \sqrt{1 - \frac{\lambda_+}{\lambda_-}} \quad (\text{d.6})$$

## D.4 Algoritmo para el Cálculo de los Funcionales de Minkowski en MATLAB (R2012a)

```
function [area,peri,euler,exten,excentri]= Minkows_Fun
(bw, N)
```

```
%ARG IN:
```

```
%=====
% N = Number of Nearest Neighbours
% bw = Binary Black&White Square Matrix
```

```

%ARG OUT:
%=====
% area = White Area Minkowski Functional (MF)
% peri = Boundary Length MF
% euler = Euler Characteristic MF
% exten = Area Divided by the Area of the Bounding Box
% excentri = Mean Eccentricity for Cluster Distribution

if nargin == 1
    N=8;
elseif nargin == 2
    if N~=4 || N~=8
        error('the number of nearest neighbours must be 4 or 8')
    end
end

cc = bwconncomp(bw, N);

%OPTIONAL
%=====
% graindata(10).AreA
% grain = false(size(bw));
% grain(cc.PixelIdxList{9}) = true;
% imshow(grain);clear grain;%para ver los clusters uno a
uno
% labeled = labelmatrix(cc);
% RGB_label = label2rgb(labeled, @spring, 'c', 'shuf-
file');
% imshow(RGB_label)

graindata = regionprops(cc, 'Area', 'Perimeter', ...
    'Extent', 'EulerNumber', 'Eccentricity');

%OPTIONAL
%=====
%graindata(10).AreA

area=[graindata.Area];
peri=[graindata.Perimeter];
exten=[graindata.Extent];
euler=[graindata.EulerNumber];
excentri=[graindata.Eccentricity];

%OPTIONAL
%=====
% [min_area, idx] = min(grain_areas)
% grain = false(size(bw));

```

```
% grain(cc.PixelIdxList{idx}) = true;
% imshow(grain);
% nbins = 20;
% figure(1), hist(area, nbins)
% title('Area');
% nbins = 20;
% figure(2), hist(exten, nbins)
% title('Extent');
% nbins = 20;
% figure(3), hist(euler, nbins)
% title('EulerNumber');
% nbins = 20;
% figure(4), hist(excentri, nbins)
% title('Eccentricity');

end
```





## Apéndice E

# Elaboración de los Reactivos para la Reacción Química BZ-AOT

En este apéndice se presenta una descripción detallada de los procedimientos utilizados en la preparación de los compuestos que conforman la reacción de Belousov-Zhabotinsky en microemulsiones de aerosol-OT (BZ-AOT). Algunas de las técnicas presentadas aquí no se encuentran fácilmente en la bibliografía general, ya que forman parte de trabajo sistemático de laboratorio, sin embargo son del todo necesarias para la correcta elaboración del sistema químico.

### E.1 Preparación del Ácido Malónico (MA)

El ácido málico (MA) o también ácido propanodiico ( $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ), presenta un estado físico de cristales blancos y una masa molecular de 104.06 g/mol. La preparación de MA 1M se realiza mediante la disolución acuosa de 20,81 g de ácido pulverizado (Malonic Acid, M-1750 SIGMA) en un matraz aforado de 100 mL, en agitación continua hasta que se consiga una mezcla totalmente homogénea.

### E.2 Preparación de Bromato de Sodio ( $\text{NaBrO}_3$ )

El bromato de sodio ( $\text{NaBrO}_3$ ) con masa molecular de 150.89 g/mol se presenta en forma de un granulado blanco. Para la elaboración de una solución acuosa de bromato de sodio (Sodiumbromate, 99% Cat.: 22.487-

1, ALDRICH) 1M se diluyen mediante agitación 15.09 g de dicha sal en un matraz aforado de 100 mL.

### E.3 Preparación de Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Para la elaboración de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 6M se parte de una disolución concentrada de dicho ácido (Sulphuric acid 95.0-98%, Cat.: 32,050-1, ACS Reagent) de la que se extraen 33.33 mL y se diluyen en agua hasta completar un volumen de 100 mL. La naturaleza exotérmica del proceso requiere de la utilización de un baño térmico que absorba el calor desprendido en la disociación y también del empleo de una bureta para derramar el ácido concentrado lentamente sobre el agua.

### E.4 Preparación de Ferroína ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{+2}$ )

La preparación de 1L de ferroína ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{+2}$ ) 25mM se realiza a través de una dilución en agua de, por un lado, 1 mol de Sulfato de Hierro (II) (Fer (II) sulfate, Cat.: 24244.232 PROLABO) de masa molecular 151.908 g/mol, y por otro, de 3 moles de phenantrolina (1,10-phenantroline monohydrate, 99% 77500 FLUKA) de masa molecular 198.22 g/mol. Ambos componentes, en estado sólido de polvo o cristales, se mezclan con el disolvente y se mantienen en agitación un par de horas hasta lograr una solución homogénea.

### E.5 Purificación de Octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )

El proceso de purificación de 1L de octano (octane, 98% Cat.: 41.223-6 ALDRICH) se realiza añadiendo una cierta cantidad de ácido sulfúrico concentrado (en nuestro caso 100 mL a 18M), y agitando el sistema durante tres días. Debido a las diferencias entre la densidad del octano y del ácido, el sistema consta de dos fases inmiscibles, una que ocupa la parte superior del matraz que alberga el octano ya purificado y otra situada en la parte inferior que contiene el ácido concentrado junto con las impurezas procedentes del octano. El proceso de final de separación de ambas fases se realiza por decantación.



## E.6 Preparación de Aerosol-OT ( $C_{20}H_{37}NaO_7$ ) en Octano

El aerosol OT ( $C_{20}H_{37}NaO_7$ ) (Sodium bis(2-ethylhexyl sulfosuccinate, 96 %, FLUKA), se presenta comercialmente en tiras maleables de color blanco. Para la elaboración de 166,67 mL de AOT 1.5M es necesario laminar un cierto número de tiras hasta alcanzar una masa total de 111.14 g, los cuales se diluyen en 70 mL de octano purificado. La mezcla se deja agitando durante 12 horas, tras la cuales se obtiene una disolución homogénea final de 166 mL de AOT 1.5M en octano.





# Bibliografía

- ACHESON, D. J. (1990). *Elementary Fluid Dynamics*. Oxford Applied Mathematics and Computing Science Series. Oxford University Press (Oxford, 1990).
- ALONSO, S., KARIN, J. & MARKUS, B. Complex wave patterns in an effective reaction-diffusion model for chemical reactions in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 094117 (2011).
- ADLER, R. J. & TAYLOR, J. E. *Topological complexity of smooth random functions*. Springer (Heidelberg, 2011).
- ALIEV, R. R. & PANFILOV, A. V. A simple two-variable model of cardiac excitation. *Chaos, Solutions and Fractals* **7**, 293 (1996).
- BALASUBRAMANIAN, D. & RODLEY, G. A. Incorporation of chemical oscillators into organized surfactant assemblies. *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 5995 (1988).
- BARDAN, G. & MOJTABI, A. On the Horton-Rogers-Lapwood convective instability with vertical vibration: onset of convection. *Physics of Fluids* **12**, 2723 (2000).
- BAURMANN, M., GROSS, T. & FEUDEL, U. Instabilities in spatially extended predator-prey systems: Spatio-temporal patterns in the neighborhood of Turing-Hopf bifurcations. *Journal of Theoretical Biology* **245**, 220 (2007).

- BECKER, N., SCHEEL, J. D., CROSS, M. C. & AHLERS, G. Effect of the centrifugal force on domain chaos in Rayleigh-Bénard convection. *Physical Review E* **73**, 066309 (2006).
- BELOUSOV, B. P. *Collected abstracts on radiation medicine*. A. V. Lebedinsky (Medgiz, Moscow 1959).
- BEN-JACOBO, E. & GARIK, P. The formation patterns in non-equilibrium growth. *Nature* **8**, 523 (1990).
- BERESTEIN, I. & MUÑUZURI, A. P. Coexistence of Eckhaus instability in forced zigzag Turing patterns. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 114508 (2008).
- BERRIDGE, M. J. & GALIONE, A. Cytosolic calcium oscillators. *The Federation of American Societies for Experimental Biology* **2**, 3074 (1988).
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. & LIGHFOOT, E. N. *Transport phenomena*. John Wiley & Sons (USA, 2006).
- BLANCHEDEAU, P., BOISSONADE, J. & KEPPER, DE P. Theoretical and experimental studies of spatial bistability in the chlorine-dioxide-iodite reaction. *Physica D* **147**, 283 (2000).
- BLASIUS, H. Grenzschichten in Flüssigkeiten mit kleiner Reibung. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik* **56**, 1 (1908).
- BOLTZMANN L. Über die Natur der Gasmoleküle. *Wiener Berichte* **74**, 553 (1876).
- BOWDEN, C. M., CIFTAN, M. & ROBI, H. R. *Optical bistability Vol. 1*. Plenum Press (New York, 1980).
- BRACEWELL, R. N. *The Fourier transform and its applications*. McGraw Hill (New York, 1986).

- BREU, A. P. J., KRUELLE, C. A. & REHBERG, I. Pattern formation in a rotating aqueous suspension. *Europhysics Letters* **62**, 491 (2003).
- BRIGGS, T. S. & RAUSCHER, W. C. An oscillating iodine clock. *Journal Chemical Education* **50**, 496 (1973).
- BRITTON, N. F. Reaction-diffusion equations and their applications to Biology. Academic Press (London, 1986).
- CALLEN, H. B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. Wiley (New York, 1960).
- CAMAZINE, S., DENEUBOURG, J. L., FRANKS, N. R., SNEYD, J., THERAULAZ, G. & BONABEAU, E. *Self-organization in biological systems*. Princeton University Press (New Jersey, 2001).
- CARBALLIDO-LANDEIRA, J., VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. Patterns in the Belousov-Zhabotinsky reaction in water-in-oil microemulsion induced by a temperature gradient. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 3656 (2010).
- CARBALLIDO-LANDEIRA, J., TABOADA, P. & MUÑUZURI, A. P. Effect of electric field on Turing patterns in a microemulsion. *Soft Matter* **8**, 2945 (2012).
- CARTWRIGHT, J. H. E. Labyrinthine Turing pattern formation in the cerebral cortex. *Journal Theoretical Biology* **217**, 97 (2002).
- CARETA, C. & SAGUÉS, F. External noise effects on quasimarginal relaxations in a bistable chemical system. *The Journal of Chemical Physics* **95**, 3399 (1991).
- CASTETS, V., DULOS, E., BOISSONADE, J. & KEPPER, DE P. Experimental evidence of a sustained standing turing-type nonequilibrium chemical pattern. *Physical Review Letters* **64**, 2953 (1990).
- CHAY, T. R. Bifurcations in the heart rhythms. *International Journal of Bifurcation and Chaos* **5**, 1439 (1995).

- CHEVALIER, Y. & ZEMB, T. The structure of micelles and microemulsions. *Reports on Progress in Physics* **64**, 2953 (1990).
- CHUA, L. O. *CNN: A paradigm for complexity*. World Scientific Publishing (Singapore, 1998).
- COHEN, I. M. & KUNDU, P. K. *Fluid mechanics*. Academic Press (San Diego, 1990).
- COURTEMANCHE, M., SKAGGS, W. & WINFREE, A. T. Stable three-dimensional action potential circulation in the Fitzhugh-Nagumo model. *Physica D: Nonlinear Phenomena* **4**, 173 (1990).
- CROSS, M. & GREENSIDE, H. *Pattern formation and dynamics in nonequilibrium systems*. Cambridge University Press (Cambridge, 2009).
- DARCY, T. Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau. Dalmont (Paris, 1856).
- DÄHMLÖW, P., ALONSO, S., BÄR, M. & HAUSER, M. J. B. Twists of Opposite Handedness on a Scroll Wave. *Physical Review Letters* **110**, 234102 (2013).
- DANIELSSON, I. & LINDMAN, B. The definition of microemulsion. *Colloid Surface* **3**, 391 (1981).
- DIU, D., GUTHMANN, C., LEDERER, D., & ROULET, B. *Introduction à la Physique Statistique*. Hermann (Paris, 1989).
- DUFLET, V. & BOISSONADE, J. Conventional and unconventional Turing patterns. *The Journal of Chemical Physics* **96**, 664 (1992).
- DULOS, E., DAVIES, P., RUDOVICS, B. & KEPPER, DE P. From quasi-2D to 3D Turing patterns in ramped systems. *Physica D: Non linear Phenomena* **98**, 53 (1996).

- EINSTEIN, A. Über die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* **322**, 549 (1905).
- EPSTEIN, I. R. & POJMAN, J. A. An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns and chaos. Oxford University Press (New York, 1998).
- EPSTEIN, I. R. & VANAG, V. K. Complex patterns in reactive microemulsions: Self-organized nanostructures?. *Chaos* **15**, 047510 (2005).
- EPSTEIN, I. R., POJMAN, J. A. & STEINBOCK, O. Introduction: self-organization in nonequilibrium chemical systems. *Chaos* **16**, 037101 (2006).
- ESCALA, D. M., GUIU-SOUTO, J., CARBALLIDO-LANDEIRA, J., MUÑUZURI, A. P. & VÁZQUEZ-CENDÓN, M. E. *Changes in buoyancy-driven instabilities using a reaction-diffusion system*. Numerical Methods for Hyperbolic Equations. Taylor and Francis (London, 2013).
- FARADAY, M. On a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by a group of particles upon vibrating elastic surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)* **121**, 299 (1831).
- FELDMAN, Y., KOZLOVICH, N., NIDO, I., GARTI, N., ARCHIPOV, V., IDIYATULLIN, Z., ZUEV, Y. & FEDOTOV, V. Mechanism of transport of charge carries in the sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate-water-decane microemulsion near the percolation temperature threshold. *Journal of Physical Chemistry* **100**, 3745 (1996).
- FELDMAN, D., NAGAO, R., BÁNSÁGI, JR., EPSTEIN, I. R. & DOLNIK, M. Turing patterns in the chlorine dioxide-iodine-malonic acid reaction with square spatial periodic forcing. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 6577 (2012).
- FECHNER, A. TH. Ueber umkehrungen der polarität der einfachen kette. *Schweigg Journal für Chemie und Physik* **53**, 129 (1828).

- FERMI, E. *Thermodynamics*. Courier Dover Publications (Mineola, New York, 1956).
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., RONCAGLIA, D. I., PÉREZ-VILLAR, V., MUÑUZURI, A. P. & PÉREZ-MUÑUZURI, V. Chemical-wave dynamics in a vertically oscillating fluid layer. *Physical Review E* **77**, 026204 (2008).
- FICK, A. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik* **170**, 59 (1855).
- FIELD, R. J., KÖRÖS, E. & NOYES, R. M. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-Cerium-malonic acid system. *Journal of the American Chemistry Society* **94**, 1394 (1972).
- FIELD, R. J. & NOYES, R. M. Oscillations in chemical systems IV. Limite cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *The Journal of Chemical Physics* **60**, 1877 (1974).
- FIELD, R. J. & BURGER, M. Oscillations and travelling waves in chemical systems. Wiley (New York, 1985).
- FITZHUGH, R. A. Impulses and physiological states in theoretical models of nerve membrane. *Biophysical Journal* **1**, 445 (1961).
- FLACKE, M., HUDSON, J. L., CAMACHO, P. & LECHLEITER, J. D. Impact of mitochondrial  $\text{Ca}^{2+}$  cycling on pattern formation and stability. *Biophysical Journal* **77**, 37 (1999).
- FLETCHER, C. A. J. *Computational techniques for fluid dynamics*. Springer-Verlag (Berlin, 1988).
- FLUSER, J. On the independence of rotation moment invariants. *Pattern Recognition* **33**, 1405 (2000).
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., RONCAGLIA, D. I., PÉREZ-VILLAR, V., MUÑUZURI, A. P. & PÉREZ-MUÑUZURI, V. Chemical wave dynamics in a vertically oscillating fluid layer. *Physical Review E* **77**, 026204 (2008).



- GERARD, T & WIT, A. DE. Miscible viscous fingering induced by simple  $A + B \rightarrow C$  chemical reaction. *Physical Review E* **79**, 016308 (2009).
- GETLING, A. V. *Rayleigh-Bénard convection: structures and dynamics*. World Scientific Publishing (Singapore, 1998)
- GILL, A. E. The boundary-layer regime for convection in a rectangular cavity. *Journal of Fluid Mechanics* **26**, 515 (1966).
- GLANSDORFF, P. & PRIGOGINE, I. *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*. Wiley-Interscience (NewYork, 1971).
- GRAY, B. F. & BUCHANAN-MORLEY, T. Some criticism concerning the brusselator model of an oscillating chemical reaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **81**, 77 (1985).
- GRINDROD, P. The theory and applications of reaction-diffusion equations: patterns and waves. Oxford (Clarendon, 1996).
- GHERGU, M. & RADULESCU, V. D. Nonlinear PDEs: Mathematical models in Biology, Chemistry and Population Genetics. Springer (Berlin, 2012).
- GÓMEZ-GESTEIRA, M., FERNÁNDEZ-GARCÍA, MUÑUZURI, A. P., PÉREZ-MUÑUZURI, V., KRINSKY, V. I., STARMER, C. F. & PÉREZ-VILLAR, V. Vulnerability in excitable Belousov-Zhabotinsky medium: from 1D to 2D. *Physica D: Nonlinear Phenomena* **76**, 359 (1994).
- GÓMEZ-DÍAZ, D., MEJUTO, J. C. & NAVAZA, J. M. Density, viscosity and speed of sound of solutions of AOT reverse micelles in 2,2,4-Trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data* **51**, 409 (2006).
- GUIU-SOUTO, J. CARBALLIDO-LANDEIRA, J., PÉREZ-VILLAR, V & MUÑUZURI, A. P. Manipulation of diffusion coefficients via periodic vertical forcing controls the mechanism of Turing pattern formation. *Physical Review E* **82**, 066209 (2010).

- GUIU-SOUTO, J. CARBALLIDO-LANDEIRA, J. & MUÑUZURI, A. P. Harmonic vibration on a reactive fluid at boundary layer regime modifies the Turing instability. *Journal of Physics: Conference Series* **296**, 012016 (2011).
- GUIU-SOUTO, J. CARBALLIDO-LANDEIRA, J. & MUÑUZURI, A. P. Characterizing topological transitions in a Turing-pattern-forming reaction-diffusion system. *Physical Review E* **85**, 056205 (2012).
- GUIU-SOUTO, J., ESCALA, D. M., CARBALLIDO-LANDEIRA, J., MUÑUZURI, A. P. & MARTÍN-ORTEGA, E. *Viscous fingering instabilities in reactive miscible media*. Numerical Methods for Hyperbolic Equations. Taylor and Francis (London, 2013a).
- GUIU-SOUTO, J., MICHAELS, L., KAMEKE, VON A., CARBALLIDO-LANDEIRA, J. & MUÑUZURI, A. P. Turing instability under centrifugal forces. *Soft Matter* **9**, 4509 (2013b).
- GUIU-SOUTO, J. & MUÑUZURI, A. P. Oscillatory centrifugal force influence on Turing pattern formation mechanism. *Submitted to Physical Review E* (2014).
- GUNARATNE, G., OUYANG, Q. & SWINNEY, H. L. Pattern formation in the presence of symmetries. *Physical Review E* **50**, 2802 (1994).
- HAKEN, H. Synergetics-some basic concepts and recent results. Self-Organization Autowaves and Structures Far from Equilibrium. Springer Series in Synergetics **28**, 2 (1984).
- HAKEN, H. Advanced Synergetics: Instability Hierarchies of Self-Organizing Systems and Devices. Springer-Verlag (New York, 1993).
- HAKEN, H. Slaving principle revisited. *Physica D* **97**, 95 (1996).
- HAGBERG, A. & MERON, E. Pattern formation in non-gradient reaction-diffusion systems: the effects of front bifurcations. *Nonlinearity* **7**, 805 (1994).

- HARALICK, R. M. & SHARIPO, L. G. *Computer Robot Vision Vol. I*. Addison-Wesley (New York, 1992).
- HE, J. Approximate analytical solution of Blasius equation. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* **3**, 260 (1998).
- HOAR, T. P. & SHULMAN, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature (London)* **12**, 103 (1943).
- HOMSY, G. M. Viscous fingering in porous media. *Annual Review of Fluid Dynamics* **19**, 271 (1987).
- HORSTHEMKE, W., FEDOTOV, S. & MÉNDEZ, V. Reaction-transport systems: mesoscopic foundations, fronts and spatial instabilities. Springer (Berlin, 2010).
- HORVÁTH, J., SZALAI, I. & KEPPEL, DE P. Pattern formation in the thiourea-iodate-sulfite system: Spatial bistability, waves and stationary patterns. *Physica D* **239**, 776 (2010).
- HU, M. K. Visual pattern recognition by moment invariants. *IRE Transactions on Information Theory* **8**, 179 (1962).
- HUANG, K. *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons (Massachusetts, 1987).
- JCGM 100:2008. *Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Document produced by Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (<http://www.bipm.org>).
- JOHANSEN, A. Spatio-temporal self-organization in a model of disease spreading. *Physica D* **78**, 186 (1994).
- KAMEKE, A. VON, HUHN, F. & PÉREZ-MUÑUZURI, V. Asymptotic diffusion coefficients and anomalous diffusion in a meandering jet-flow under environmental fluctuations. *Physical Review E* **85**, 017201 (2012).

- KAMEKE, VON A., HUHN, F. FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., MUÑUZURI, A. P. & PÉREZ-MUÑUZURI, V. Double Cascade Turbulence and Richardson Dispersion in a Horizontal Fluid Flow Induced by Faraday Waves, *Physical Review Letters* **107**, 074502 (2011)
- KAMINAGA, A., VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. “Black Spots” in a surfactant-rich Belousov-Zhabotinsky reaction dispersed in a water-in-oil microemulsion system. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 174706 (2005).
- KAMINAGA, A., VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. A reaction-diffusion memory device. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 3087 (2006).
- KAPRAL, R. & SHOWALTER, K. *Chemical waves and patterns*. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht, 1995).
- KARAHALIOGLU, K & BALKIR, S. Bio-inspired compact cell circuit for reaction-diffusion systems. *IEEE Transactions on Circuits and Systems-II: Express Briefs* **52**, 558 (2005).
- KEPPER, P. DE & BOISSONADE, J. *From bistability to sustained oscillations in homogeneous chemical systems in flow reactor mode*. Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems. John Wiley and Sons (New York, 1985).
- KEPPER, P. DE, CASTETS, V. DULOES, E. & BOISSONADE, J. Turing-type chemical patterns in the chlorite-iodide-malonic acid reaction. *Physica D* **49**, 161 (1991).
- KEENER, J. P. & TYSON, J. J. Spiral waves in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Physica (Amsterdam) D* **21**, 307 (1986).
- KOCH, A. J. & MEINHARDT, H. Biological pattern formation, from basic mechanisms to complex structures. *Review of Modern Physics* **66**, 1481, (1994).

- KONDEPUDI, D. K. *Introduction to modern Thermodynamics*. John Wiley & Sons (England, 2008).
- KONDO, S. & ASAI, R. A reaction-diffusion wave on the skin of the marine angelfish Pomacanthus. *Nature* **376**, 765 (1995).
- KONDO, S. The reaction-diffusion system: a mechanism for autonomous pattern formation in the animal skin. *Genes to Cells* **7**, 535 (2002).
- KRINSKY, V. I. Self-organization: autowaves and structures far from equilibrium. Springer-Verlag (Berlin, 1984a).
- KRINSKY, V. I. Autowaves: results, problems, outlooks. Self-Organization Autowaves and Structures Far from Equilibrium. *Springer Series in Synergetics* **28**, 9 (1984b).
- KUNDU, P. & COHEN, I. M. *Fluid Mechanics*. Academic Press (California, USA, 2002).
- LANDAU, L. D. & LIFSHITZ, E. M. *Física Estadística Vol. 5. Curso de Física Teórica*. Reverte (Barcelona, 1988).
- LANGEVIN, D. Microemulsions. *Accounts of Chemical Research* **21**, 255 (1988).
- LAROCHE, C., DOUADY, S. & FAUVE, S. Convective flow of granular masses under vertical vibrations. *Journal de Physique Archives* **50**, 699 (1989).
- LENGYEL, I., RÁBAI, G. & EPSTEIN, I. R. Experimental and modeling study in the chlorine dioxide-iodine-malonic acid reaction. *Journal of the American Society* **112**, 9104 (1990).
- LENGYEL, I. & EPSTEIN, I. R. A chemical approach to designing Turing patterns in reaction-diffusion systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **89**, 3979 (1992).

- LEVIN, J, SCANNAPIECO, E., GASPERIS, G. DE, SILK, J. & BARROW, J. D. How the universe got its spots. *Physical Review D* **58**, 123006 (1998).
- LEWIS, G. N. & RANDALL, M. *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. McGraw-Hill Book Co (New York, 1923).
- LIKOS, C. N., MECKE, K. R. & WAGNER, H. Statistical morphology of random interfaces in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics* **102**, 9350 (1995).
- LINDNERA, B. GARCÍA-OJALVO, J., NEIMAND, A. & SCHIMANSKY-GEIERE, L. Effects of noise in excitable systems. *Physics Reports* **392**, 321 (2004).
- LIVIU, G. & CHUA, O. L. Turing patterns in CNNs-part: II: equations and behaviors. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications* **42**, 1057 (1995).
- MAINI, P. K., PAINTER, K. J. & CHAU, H. N. P. Spatial pattern formation in chemical and biological systems. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **93**, 3061 (1997).
- MAINI P. K., WOOLLEY, THOMAS E. R., EAMONN, E. B., GAFFNEY, A. & LEE, S. S. Turing's model for biological pattern formation and the robustness problem. *Interface Focus* **2**, 487 (2012).
- MCILWAINE, R., VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. Temperature control of pattern formation in the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed BZ-AOT system. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 1581 (2009).
- MECKE, K. R, BUCHERT, T & WAGNER, H. Robust morphological measures for large-scale structure in the universe. *Astron. Astrophys.* **288**, 697 (1994).
- MEINHARDT, H. *The algorithmic of beauty sea shells*. Springer (Berlin, 1995).

- MÍGUEZ, D. G., NICOLA, E. M., MUÑUZURI, A. P., CASADEMUNT, J., SAGUÉS, F. & KRAMER, L. Traveling-stripes forcing generates hexagonal patterns. *Physical Review Letters* **93**, 048303 (2004).
- MÍGUEZ, D. G., PÉREZ-VILLAR V. & MUÑURUZI, A. P. Turing instability controlled by spatiotemporal imposed dynamics. *Physical Review E* **71**, 066217 (2005).
- MÍGUEZ, D. G., ALONSO, S., MUÑUZURI, A. P. & SAGUÉS, F. Experimental Evidence of Localized Oscillations in the Photosensitive Chlorine Dioxide-Iodine-Malonic Acid Reaction. *Physical Review Letters* **97**, 178301 (2006a).
- MÍGUEZ, D. G., DOLNIK, M., MUÑUZURI, A.P. & KRAMER, L. Effect of Axial Growth on Turing Pattern Formation. *Physical Review Letters* **96**, 048304 (2006b).
- MIKHAILOV, A. S. Foundations of synergetics I: distributed active systems. Springer (Berlin, 1990).
- MIKHAILOV, A. S. & LOSKUTOV, A. Y. *Foundations of synergetics II. chaos and noise*. Springer (Berlin, 1991).
- MINKOWSKI, H. Volumen und Oberfläche. *Mathematische Annalen* **57**, 447 (1903).
- MINKOWSKI, H. Theorie der konvexen Körper, insbesondere Begründung ihres Oberflächenbegriffs. Gesammelte Abhandlungen Vol. 2. Teubner (Leipzig, 1911)
- MOORE, D. R. & WEISS, N. O. Two-dimensional Rayleigh-Bénard convection. *Journal of Fluid Mechanics* **58**, 289 (1973).
- MUÑURUZI, A. P. Controlling Spatio-Temporal Structures by means of Externally Imposed Forcings in Active Media. Ph.D. thesis. University of Santiago de Compostela (Spain, 1996).

- MUÑUZURI, A. P., DAVYDOV, V. A., PÉREZ-MUÑUZURI, V., GÓMEZ-GESTEIRA, M. & PÉREZ-VILLAR, V. General properties of the electric-field-induced vortex drift in excitable media. *Chaos, Solitons & Fractals* **7**, 585 (1996).
- MUÑUZURI, A. P., DOLNIK, M., ZHABOTINSKY, A. M. & EPSTEIN, I. R. Control of the chlorine dioxine-iodine-malonic acid oscillating reaction by illumination. *Journal of the American Chemical Society* **121**, 8065 (1999).
- MURRAY, J. D. Mammalian coat patterns: how the leopard gets its spots. *Scientific American* **256**, 80 (1988).
- MURRAY, J. D. & MYERSCOUGH, M. R. Pigmentation pattern formation on snakes. *Journal of Theoretical Biology* **149**, 339 (1991);
- MURRAY, J. D. *Mathematical Biology: I: An introduction*. 3<sup>rd</sup> Edition. Springer-Verlag (Berlin, 2003a).
- MURRAY, J. D. *Mathematical Biology: II: Spatial models and biomedical applications*. 3<sup>rd</sup> Edition. Springer-Verlag (Berlin, 2003b).
- NAKAO, H. & MIKHAILOV, A. S. Turing patterns in network-organized activator–inhibitor systems. *Nature Physics* **6**, 544 (2010).
- NAVE, S., EASTOE, J., HEENAN, R. K., STEYTLER, D. & GRILLO, I. What is so special about Aerosol-OT? Part 2: microemulsion systems. *Langmuir* **16**, 8741 (2000).
- NEUBERT, M. G., CASWELL, H. & MURRAY, J. D. Transient dynamics and pattern formation: reactivity is necessary for Turing instabilities. *Mathematical Biosciences* **175**, 1 (2002).
- NICOLIS, G. *Introduction to nonlinear science*. Cambridge University Press (Cambridge, 1995).
- NICOLIS, G., & PRIGOGINE, I. *Self-organization in nonequilibrium systems*. Wiley (New York, 1977).



- NICOLIS, G. & PRIGOGINE, I. Self-Organization in non-equilibrium chemical systems, from dissipative structures to order through fluctuations. Wiley (New York, 1997).
- NOZAKURA, T. & IKEUCHI, S. Formation of dissipative structures in galaxies. *The Astrophysical Journal* **279**, 40 (1984).
- OATES, A. C., MORELLI, L. G. & ARES, S. Patterning embryos with oscillations: structure, function and dynamics of the vertebrate segmentation clock. *Development* **139**, 625 (2012).
- OSTWALD, W. Periodisch veraenderliche Reaktionsgeschwindigkeiten. *Phys. Zeitsch.* **8**, 87 (1899).
- OTSU, N. A threshold selection method from grey level histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* **9**, 62 (1979).
- OUYANG, Q. & SWINNEY, H. L. Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns. *Nature* **352**, 610 (1991).
- OUYANG, Q., RUSHENG, L., GE, L. & SWINNEY, H. L. Dependence of Turing pattern wavelength on diffusion rate. *The Journal of Chemical Physics* **102**, 2551 (1995).
- PAINTER, J. K. *Models for pigment pattern formation in the skin of fishes*. Mathematical Models for Biological Pattern Formation vol. 121, Springer-Verlag, (Netherlands, 2000).
- PALMEIRIN, I, HENRIQUE, D. ISH-HOROWICZ, D. & POURQUIÉ, O. Avian hairy gene expression identifies a molecular clock linked to vertebrate segmentation and somitogenesis. *Cell* **91**, 636 (1997).
- PASCHALIS, A., HOLZWARTH, J. F. & HATTON, T. A. Thermodynamics of droplet clustering in percolating AOT water-in-oil microemulsions. *The Journal of Chemical Physics* **99**, 8222 (1995).

- PEÑA, B., PÉREZ-GARCÍA, C., SANZ-ANCHELERGUES, A., MÍGUEZ, D. G. & MUÑUZURI, A. P. Transverse instabilities in chemical Turing patterns of stripes. *Physical Review E* **68**, 056206 (2003).
- PERELSON, A. S., MAINI, P. K., MURRAY, J. D., HYMAN, J. M. & OSTER, G. F. Nonlinear pattern selection in a chemical model for morphogenesis. *Journal of Mathematical Biology* **25**, 525 (1986).
- PÉREZ-VILLAR, V., PORTEIRO, J. L. & MUÑUZURI, A. P. Active media under rotational forcing. *Physical Review E* **74**, 046203 (2006).
- PETROV, V., GÁSPÁR, V., MASERE, J. & SHOWALTER, K. Controlling chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Nature* **361**, 240 (1993).
- PRIGOGINE, I. Time, structure and fluctuations. *Science (New Series)* **201**, 777 (1978).
- PROVATA, A., NICOLIS, G. & BARAS, F. Oscillatory dynamics in low-dimensional supports: a lattice Lotka–Volterra model. *The Journal of Chemical Physics* **110**, 8361(1999).
- RAZVAN, A. S., MENZINGER, M. & MAINI, P. K. Turing instabilities in general systems. *Journal of Mathematical Biology* **41**, 493 (2000).
- RABAI, G., KUSTIN, K. & EPSTEIN, I. R. A systematically designed pH oscillator: the hydrogen peroxide-sulfite-ferrocyanide reaction in a continuous-flow stirred tank reactor. *Journal of the American Chemical Society* **111**, 3870 (1989).
- ROYER, S., MARTINA, M. & PARÉ, D. Bistable behavior of inhibitory neurons controlling impulse traffic through the Amygdala: Role of a slowly deinactivating K<sup>+</sup> current. *Journal of Neuroscience* **20**, 9034 (2000).
- ROSSI, F., RISTORI, S., RUSTICI, M., MARCHETTINI, N. & TIEZZI, E. Dynamics of pattern formation in biomimetic systems. *Journal of Theoretical Biology* **255**, 404 (2008).

- ROSSI, F., BUDRONI, M. A., MARCHETTINI, N. & CARBALLIDO-LANDEIRA, J. Segmented waves in a reaction-diffusion-convection system. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **22**, 0371109 (2012).
- ROTHER, F. Global solutions of reaction-diffusion systems. Springer-Verlag (Berlin, 1984).
- ROVINSKY, A. B. & MENZINGER, M. Chemical instability induced by a differential flow. *Physical Review Letters* **8**, 1193 (1992).
- RUDOVICS, R., BARILLOT, E., DAVIES, P. W., DULOS, E., BOISSONADE, J. & KEPPEL, DE P. Experimental studies and quantitative modeling of Turing patterns in the (chlorine dioxide, iodine, malonic acid) reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 1790 (1999).
- SABELIS, M. W., DIEKMANN, O. & JANSEN, A. Metapopulation persistence despite local extinction: predator-prey patch models of the Lotka-Volterra type. *Biological Journal of the Linnean Society* **42**, 267 (1991).
- SAGUÉS, F. & EPSTEIN, I. R. Nonlinear chemical dynamics. *Dalton Transactions* **1**, 1201 (2003).
- SCHLICHTING, H. & GERSTEN, K. *Boundary layer theory*. Springer (Berlin, 2000).
- SCHMALZING, J. & GÓRSKI, K. G. Minkowski functionals used in the morphological analysis of cosmic microwave background anisotropy maps. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **297**, 355 (1998).
- SCHNELL, S., PAINTER, K. J. MAINI, P. K. & OTHMER, H. G. *Spatiotemporal pattern formation in early development: A review of primitive streak formation and somitogenesis*. Volumes in Mathematics and its Applications: Mathematical Models for Biological Pattern Formation. Springer-Verlag (Berlin, 2000).

- SCHULMAN, L. S. & SEIDEN, P. E. Percolation and galaxies. *Science* **223**, 425 (1986).
- SENDIÑA-NADAL, I., MIHALIUK, E., WANG, JICHANG, W., PÉREZ-MUÑUZURI, V. & SHOWALTER, K. Wave propagation in subexcitable media with periodically modulated excitability. *Physical Review Letters* **86**, 1656 (2001).
- SERRA, J. Image analysis and mathematical morphology vol.1 and vol.2. Academic Press (New York, 1982).
- SHAO, X., WU, Y., ZHANG, J., WANG, H. & OUYANG, QI. Inward propagating chemical waves in a single-phase reaction-diffusion system. *Physical Review Letters* **100**, 198304 (2008).
- SHOWALTER, K, NOYES, R. & TURNER, H. Detailed studies of trigger waves initiation and detection. *Journal of American Chemical Society* **101**, 7463 (1979).
- SOLÉ, R. V. & MANRUBIA, S. C. *Orden y caos en sistemas complejos*. Ediciones UPC (Barcelona, 2001).
- STRIKWERDA, J. C. *Finite difference schemes and partial differential equations*. Wadsworth & Brooks/Cole Advance Books & Software (Pacific Grove, CA, 1989 ).
- STROGATZ, S. H. Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology and engineering. Perseus Books (Massachussets, 1994).
- SZALAI, I. & KEPPER, P. DE. Spatial bistability, oscillations and excitability in the Landolt reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 1105 (2006).
- SZYMANSKI, J., GORECKI, J. & HAUSER M. J. B. Chemo-mechanical coupling in reactive droplets. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 13080 (2013)

- TAPAS, K. DE & MAITRA, A. Solution behavior of aerosol-OT in non-polar solvents. *Advances in Colloid Interface Science* **59**, 95 (1995).
- TASS, P. A. Effective desynchronization by means of double-pulse phase resetting. *Europhysics Letters* **53**, 15 (2001).
- TERAMOTO, T., SUZUKI, K. & NISHIURA, Y. Rotational motion of traveling spots in dissipative systems. *Physical Review E* **80**, 046208 (2009).
- TINSLEY, M. R., TAYLOR, A. F., HUANG, Z. & SHOWALTER, K. Complex organizing centers in groups of oscillatory particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 17802 (2011).
- TOLMAN, R. C. *Principles of Statistical Mechanics*. Oxford University Press (Oxford, 1938).
- TRAUB, R. D. & MILES, R. *Neuronal networks of the Hippocampus*. Cambridge University Press (New York, 1991).
- THOMPSON, D. W. *On growth and form*. Cambridge University Press (Cambridge, UK, 1917).
- THOMPSON, A. C. *Minkowski geometry*. Encyclopedia of mathematics and its applications Vol. 63. Cambridge University Press (New York, 1996).
- TURING, A. M. The chemical basis of morphogenesis. *Philosophical Transactions of Royal Society B* **237**, 37 (1952).
- VANAG, V. K. pH dependence of the Belousov-Zhabotinsky reaction in water-in-oil reverse microemulsion of AOT in octane. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 10609 (1996).
- VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. Pattern formation in a tunable medium: the Belousov-Zhabotinsky reaction in aerosol OT microemulsion. *Physical Review Letters* **87**, 228301 (2001a).

- VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. Inwardly rotating spiral waves in a reaction-diffusion system. *Science* **294**, 835 (2001b).
- VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. Dash waves in a reaction-diffusion system. *Physical Review Letters* **90**, 098301 (2003a).
- VANAG V. K. & EPSTEIN I. R. Segmented spiral waves in a reaction-diffusion system. *Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America* **100**, 14635 (2003b).
- VANAG, V. K. Waves and patterns in reaction-diffusion system. Belousov-Zhabotinsky reaction in water-in-oil microemulsions. *Physics-Uspekhi* **47**, 923 (2004).
- VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. Stationary an oscillatory localized patterns, and subcritical bifurcations. *Physical Review Letters* **92**, 128301 (2004).
- VANAG, V. K. & EPSTEIN, I. R. Cross-diffusion and pattern formation in reaction-diffusion systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 897 (2009).
- VILLAR-ÁLVAREZ, E., CARBALLIDO-LANDEIRA, J., GUIU-SOUTO, J., TABOADA, P. & MUÑUZURI, A. P. Modulation of volumen fraction results in different kinetic effects in Belousov-Zhabotinsky reaction confined in AOT-reverse microemulsion. *The Journal of Chemical Physics* **134**, 094512 (2011).
- WALGRAEF, D. Spatio-temporal pattern formation: with examples from physics, chemistry and materials science. Springer (New York, 1997).
- WATERSTON J. J. On the physics of media that are composed of free and elastic molecules in a state of motion. *Proceeding of the Royal Society* **5**, 604 (1843).
- WHITE, F. M. *Fluid mechanics*. McGraw-Hill (New York, 2006).

- WILLIAM, F. A. Numerical methods for partial differential equations. Academic Press (New York, 1977).
- WINFREE, A. T. Spiral waves of chemical activity. *Science* **175**, 634 (1972).
- WINFREE, A. T. The prehistory of the Belousov-Zhabotinsky oscillator. *Journal of Chemical Education* **61**, 661 (1984).
- WINFREE, A. T. *When Time Breaks Down*. Princeton University Press (New Jersey, 1987).
- WINFREE, A. T. & WOLFGANG, J. Three-dimensional scroll ring dynamics in the Belousov-Zhabotinsky reagent and in the two-variable Oregonator model. *The Journal of Physical Chemistry* **93**, 2823 (1989)
- WINFREE, A. T. Heart Muscle as a Reaction-Diffusion Medium: The Roles of Electric Potential Diffusion, Activation Front Curvature, and Anisotropy. *International Journal of Bifurcation and Chaos* **7**, 487 (1997).
- WIT, A. DE & HOMS, G. M. Viscous fingering in reaction-diffusion systems. *Journal of Chemical Physics* **110**, 8663 (1999)
- WITT, U. Self-organization and economics-what is new?. *Structural Change and Economic Dynamics* **8**, 489 (1997).
- YAMAGUCHI, T., EPSTEIN, I. R., SHIMOMURA, M. & KUNITAKE, T. Introduction: engineering of self-organized nanostructures. *Chaos* **15**, 047501 (2005).
- YANG, L., DOLNIK, M., ZHABOTINSKY, A. M. & EPSTEIN, I. R. Spatial resonances and superposition patterns in a reaction-diffusion model with interacting Turing modes. *Physical Review Letters* **88**, 208303 (2002).

- YANG, L. & EPSTEIN I. R. Oscillatory Turing patterns in reaction-diffusion systems with two coupled layers. *Physical Review Letters* **90**, 178303 (2003).
- YOSHIDA, R., ONODERA, S., YAMAGUCHI, T. & KOKUFUTA, E. Aspects of the Belousov-Zhabotinsky Reaction in Polymer Gels. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 8573 (1999).
- ZAIKIN, A. N. & ZHABOTINSKY, A. M. Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system. *Nature (London)* **225**, 535 (1970).
- ZHABOTINSKY, A. M. Periodical oxidation of Malonic Acid in solution (a study of Belousov Zhabotinsky reaction). *Biofísica* **9**, 306 (1964a).
- ZHABOTINSKY, A. M. Periodic oxidizing reactions in liquid phase. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **157**, 392 (1964b).
- ZHABOTINSKY, A. M. A history of chemical oscillations and waves. *Chaos* **1**, 379 (1991).
- ZHANG, Y., LI, N., DELGADO, J., ZHOU, N., YOSHIDA, R., FRADEN, S., EPSTEIN, I. R. & XU, B. Structural modulation of self-oscillating gels: changing the proximity of the catalyst to the polymer backbone to tailor chemomechanical oscillation. *Soft Matter* **8**, 3056 (2012).
- ZHONG, F., ECKE, R. E. & STEINBERG, V. Rotating Rayleigh-Bénard convection: asymmetric modes and vortex states. *Journal of Fluid Mechanics* **249**, 135 (1993).



# Lista de Publicaciones

Fruto de los estudios realizados en la presente memoria de Tesis se ha publicado la siguiente relación de artículos científicos:

- i. GUIU-SOUTO, J., CARBALLIDO-LANDEIRA, J., PÉREZ-VILLAR, V & MUÑUZURI, A. P. *Manipulation of diffusion coefficients via periodic vertical forcing controls the mechanism of Turing pattern formation.* [Physical Review E \*\*82\*\*, 066209 \(2010\).](#)
- ii. VILLAR-ÁLVAREZ, E., CARBALLIDO-LANDEIRA, J., GUIU-SOUTO, J., TABOADA, P. & MUÑUZURI, A. P. *Modulation of volume fraction results in different kinetics effects in Belousov-Zhabotinsky reaction confined in AOT-reverse microemulsion.* [The Journal of Chemical Physics \*\*134\*\*, 094512 \(2011\).](#)
- iii. GUIU-SOUTO, J., CARBALLIDO-LANDEIRA, J. & MUÑUZURI, A. P. *Harmonic vibration on a reactive fluid at boundary layer regime modifies the Turing instability.* [Journal of Physics: Conference Series \*\*296\*\*, 012016 \(2011\).](#)
- iv. GUIU-SOUTO, J., CARBALLIDO-LANDEIRA, J. & MUÑUZURI, A. P. *Characterizing topological transitions in a Turing-pattern-forming reaction-diffusion system.* [Physical Review E \*\*85\*\*, 056205 \(2012\).](#)
- v. ESCALA, D. M., GUIU-SOUTO, J., CARBALLIDO-LANDEIRA, J., MUÑUZURI, A. P. & VÁZQUEZ-CENDÓN, E. *Changes in buoyancy-driven instabilities using a reaction-diffusion system.* Numerical Methods for Hyperbolic Equations. Taylor and Francis (London, 2013).

- vi. GUIU-SOUTO, J., ESCALA, D. M., CARBALLIDO-LANDEIRA, J., MUÑUZURI, A. P. & MARTÍN-ORTEGA, E. *Viscous fingering instabilities in reactive miscible media*. Numerical Methods for Hyperbolic Equations. Taylor and Francis (London, 2013a).
- vii. GUIU-SOUTO, J., MICHAELS, L., KAMEKE, VON A., CARBALLIDO-LANDEIRA, J. & MUÑUZURI, A. P. *Turing instability under centrifugal forces*. [Soft Matter \*\*9\*\*, 4509 \(2013b\)](#).
- viii. GUIU-SOUTO, J. & MUÑUZURI, A. P. *Oscillatory centrifugal force influence on Turing pattern formation mechanism* (enviado a Physical Review E, 2014).
- ix. GUIU-SOUTO, J. & MUÑURUZI, A. P. *Effect of a time-dependent anisotropic perturbation on meandering spirals waves* (en preparación).



# Índice Alfabético

- Acelerómetro, 41  
Ácido (ver reactivos)  
Activador, 7, 14, 18, 33, 51, 81, 104, 149  
Aerosol-OT, 20-32, 102, 181  
Ajuste por mínimos cuadrados, 117  
Algoritmo, 51, 64, 171-173  
Amplificador de potencia, 41  
Análisis de estabilidad, 105, 112, 118, 167  
*Ancistrus Triradiatus*, 63  
Anfifílica, 24  
Anfipática, 24  
Anisotropía, 44, 70, 77, 80, 101  
Antagónico, 7, 9  
Apolar, 24-39, 74, 149  
Área (funcional), 48-64  
Armónica, 20, 41, 72, 83, 99, 140  
Arrastre, 105, 117, 135, 167  
Arritmia, 7  
Autómata celular, 13  
Autoondas, 3, 23, 143  
Autoorganización, 1-7, 67-70, 87, 100-103, 139, 143  
Autovalor, 16-18, 90-95, 106-109, 168  
*Bacillus Subtilis*, 4  
Belousov B. P., 3, 11, 19, 24, 32, 102, 143  
Bifurcación, 14, 18, 60, 116  
Binaria, 25, 49, 51, 172, 173  
Binarización, 51, 174  
Biofísica, 2  
Campo  
– próximo, 103, 121, 135  
– lejano, 103, 121, 130  
Capa límite ( $\delta$ ), 20, 67-70, 88, 95, 102, 143, 146  
Catalizador, 15, 22, 32-34, 95  
Celdas de Rayleigh-Bénard, 6, 68, 103  
Ciclo límite, 8  
Clúster, 50-60, 176  
Coeficiente de difusión ( $D$ ), 6, 27, 35, 71, 80  
Colectividad canónica, 67, 70, 79, 140  
Competición, 9, 11, 30  
Concentración ( $c$ ), 3, 6, 22, 24, 95, 102, 167  
Condiciones de Neumann, 37, 90  
Condiciones de Turing, 15, 90, 170

- Constante de Boltzmann ( $k_B$ ),  
   27, 73, 82, 104, 150  
 Convección, 67, 87, 103  
 Coordenadas generalizadas, 73,  
   151  
 Córtex cerebral, 7  
 Covarianza, 177  
  
 Delta de Kronecker ( $\delta_{ij}$ ), 167  
 Densidad ( $\rho$ ), 68, 147  
 Determinante (det), 106, 169  
 Diagrama espacio-temporal, 61,  
   132  
*Dictyostelium discoideum*, 2  
 Diferencias finitas, 35  
 Digitación viscosa, 6, 68, 143  
 Dinámica no Lineal, 1-5, 63  
 Diodos LED, 41  
 Disco Petri, 22  
 Distribución promediada de la  
   intensidad (DPR), 96  
 Du Fort Frankel (método), 35  
  
 Epilepsia  
 Equilibrio  
 Equipartición, 67, 82  
*Equus Grevyi*, 4  
 Error, 155  
 Escala  
   – de grises, 51, 172  
   – microscópica, 89, 100, 117  
   – mesoscópica, 89  
   – macroscópica, 89, 13  
 Espacio  
   – de fases, 7-9, 73, 111  
   – de Fourier, 96  
 Estabilidad, 15  
  
 Estacionario, 8, 14, 34, 38, 52,  
   60, 119  
 Estructuras espacio-temporales  
   – autoondas, 23  
   – bandas, 31  
   – *black spots*, 60, 111, 123-  
   136  
   – *black eyes*, 101, 126, 136,  
   142  
   – espirales, 19, 30  
   – hexágonos  $H_0$ , 15, 35  
   – hexágonos  $H_n$ , 14, 47, 56  
   – inversas, 24, 31, 64  
   – laberintos, 14, 31  
   – ondas segmentadas, 30  
   – oscilones, 30  
   – reversas, 52  
   – *travelling waves*, 103  
 Estructuras disipativas, 3, 5  
 Euler (ver número)  
 Excentricidad ( $\varepsilon$ ), 50-58, 172  
  
 Fase  
   – acuosa, 28  
   – oleica, 20, 26  
 Factor de forma de colisión, 153  
 Ferroína (ver reactivos)  
 Finanzas, 2  
 Fluctuaciones térmicas, 71-78,  
   117, 140  
 Fracción volúmica ( $\phi$ ), 26-30, 38  
 Frecuencia angular (ver veloci-  
   dad angular)  
 Fuerza centrífuga, 35, 44, 77  
 Full width at high maximum  
   (FWHM), 98, 173

- Función de Bessel modificada de primera especie ( $I_0$ ), 164  
 Función de densidad de probabilidad, 74, 151  
 Función de partición, 72, 150, 162  
 Funcionales de Minkowski, 48-51, 139, 170  
  
 Gas ideal, 72, 82  
 Gaussiana, 97  
 Generador de funciones, 41  
 Geometría integral, 49  
 Grados de libertad, 70-85, 100, 140  
  
 Hamiltoniano, 72, 78, 150  
 Hidrodinámica, 14, 69  
 Histéresis, 101, 132, 137, 142  
  
 Incertidumbre, 54, 97, 114  
 Incremento relativo, 76, 91, 118  
 Inestabilidad
  - de Faraday, 67, 87
  - de Eckhaus, 123, 132
  - de zig-zag, 123
 Inhibidor, 7-22, 31-36, 49, 52, 71, 140  
 Ión metálico, 22  
 Isótaca, 107, 110, 111  
  
 Jacobiana (ver matriz)  
  
*Lampropeltis Getulus*, 4  
 Longitud de onda ( $\lambda$ ), 14-18, 31, 48, 52, 88, 91, 102  
 Longitud característica, 69, 147  
  
 Masa ( $m$ ), 33, 72, 78, 89, 104, 140, 149  
 Matemática, 2  
 Matlab, 51, 174-177  
 Matriz
  - de difusión, 16, 106, 167
  - de covarianza, 177
  - jacobiana, 16, 91, 106, 167
 Medios activos, 68  
 Micelas, 20-30, 39, 102  
 Microemulsión, 20-31, 38, 48, 149  
 Minkowski H., 48  
 Modelo
  - de Blasius, 68
  - de Fitzhugh-Nagumo, 7-1
  - de Field-Körös-Noyes, (FKN), 21, 29
  - de Kaminga, 32, 47, 94
  - de Oregonator, 32, 34, 47, 88, 102
 Modo
  - longitudinal ( $\Delta\lambda^L$ ), 116
  - transversal ( $\Delta\lambda^T$ ), 116
 Modulación de la gravedad, 21, 35, 41, 68  
 Momento cuadrático medio, 67, 73, 150  
 Morfogén, 2  
 Morfogénesis, 2, 13  
 Movimiento
  - circular uniforme, 77
  - rotacional, 20, 45, 101-120  
 Norma, 49  
 Nulclines, 7-10

- Número
- de colisiones ( $B$ ), 74, 15
  - de clústeres ( $C$ ), 54-57
  - de Euler ( $E$ ), 49, 50
  - de onda ( $k$ ), 16-18, 91-97, 106, 168
  - de Reynolds ( $Re$ ), 68, 147
- Ondas de Faraday, 6, 99
- Oscilador, 41
- Osciloscopio, 42
- Ostwald F. W.
- Otsu (algoritmo), 51, 64, 174
- Pantera Pardus*, 63
- Panthera Tigris*, 63
- Parkinson, 11
- Parámetro  $\Gamma$ , 56-60
- Patrones de Turing, 15, 28, 51
- Percolación, 25-28
- Perímetro (funcional), 48-55
- Píxel, 50-56, 97, 174
- Polar, 20-26
- Polinomio de Turing, 17, 106, 170
- Pomacathus Circulatis*, 4
- Premio
- Lenin, 4
  - Nobel, 4
- Prigogine I., 3
- Punto fijo, 8, 16, 106, 167
- Química, 17
- Radio
- acuoso ( $R_w$ ), 26
  - hidrodinámico ( $R_h$ ), 26, 38, 149
- Reacción
- BZ, 20-40
  - BZ-AOT, 20, 30, 39
  - CDI, 12
  - CDIMA, 4, 12, 62
  - CIMA, 19, 30
  - FIS, 12
- Reaccion-Difusión (ver Sistema)
- Reactivos
- ác. malónico, 15, 21, 30, 181
  - ác. sulfúrico, 3, 21, 38, 182
  - bromato de sodio, 38, 181
  - ferroína, 38, 181
  - octano, 26, 39, 182
- Reactor, 38, 39
- Recorrido libre medio ( $l_{\text{mean}}$ ), 70-80
- Régimen
- oscilante, 8, 12
  - excitable, 8, 11
  - biestable, 9, 12
- Renormalización, 154
- Rotor, 44
- Ruido aleatorio, 37, 60, 90
- Ruptura de simetría, 3, 13, 61
- Sección eficaz ( $\sigma$ ), 74, 153
- Serie de Taylor, 150
- Simetría
- Sincronización
- Sistema de reacción-difusión, 5, 15
- Sistemas no lineales, 3, 99
- Stichopthalma Camdeva*, 4

Stokes-Einstein (relación), 27  
Superdifusión, 87, 99  
Surfactante (ver aerosol-OT)

*Tachycardia*, 10

Temperatura absoluta ( $T$ ), 27,  
82, 89, 104

Tensioactivo, 24

Termodinámica, 3, 11

Teorema

- de equipartición, 67, 82
- de Reynolds, 6

Tiempo característico ( $\tau$ ), 102,  
120-140

Thompson D., 1, 2, 3

Traza (tr). 10

Turing A. M., 13

Vector posición ( $\mathbf{r}$ ), 6, 16, 71,  
168

Velocidad

- característica ( $v$ ), 42, 107-  
116, 146
- angular ( $\omega$ ), 45, 102, 110,  
119

Vibrador electromagnético, 41

Viscosidad ( $\mu$ ), 27, 68, 145

Zhabotinsky A. M., 21