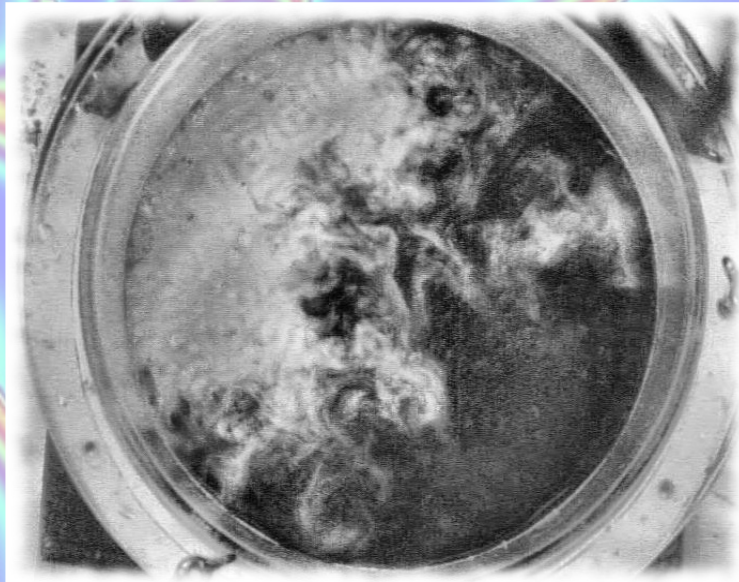




*Universidad de Santiago de Compostela  
Facultad de Física  
Dpto. de Física de la Materia Condensada  
Grupo de Física no Lineal*

# **Estructuras espacio-temporales en sistemas de reacción-difusión-advección**

*Memoria para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas*



*Guillermo Fernández García*

# Estructuras espacio-temporales en sistemas de reacción-difusión-advección

Guillermo Fernández García





UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Facultad de Física  
Departamento de Física de la Materia Condensada  
Grupo de Física no Lineal

# Estructuras espacio-temporales en sistemas de reacción-difusión-advección

Memoria para la obtención del grado de Doctor en  
Ciencias Físicas

Guillermo Fernández García  
Julio de 2008

*Estructuras espacio-temporales en sistemas de reacción-difusión-advención*

Copyright ©

Universidad de Santiago de Compostela

Guillermo Fernández García

Julio de 2008.

**D. Vicente Pérez Villar**, Catedrático del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Santiago de Compostela, y **D. Vicente Pérez Muñuzuri**, Profesor Titular del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Santiago de Compostela,

INFORMAN

que la presente memoria, titulada *Estructuras espacio-temporales en sistemas de reacción-difusión-advección* fue realizada por **D. Guillermo Fernández García** bajo su dirección, y que constituye la memoria que presenta para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y, para que así conste, firman el presente en Santiago de Compostela a 9 de Julio de 2008.

VICENTE PÉREZ VILLAR

VICENTE PÉREZ MUÑUZURI



A MI FAMILIA...  
POR TANTAS COSAS



# Agradecimientos

Como en todas las empresas en las que nos embarcamos los seres humanos la realización de un Doctorado es un camino imposible de recorrer sin el apoyo de otras personas. De las muchas que me han ayudado, deseo agradecer en primer lugar a mis directores, los Profesores Vicente Pérez Villar y Vicente Pérez Muñuzuri por su dedicación, paciencia y generosidad. Una nave para llegar a puerto necesita tripulantes, pero sin capitán que la dirija no puede ni zarpar.

El trabajo que he realizado no hubiese sido posible sin la ayuda de los Profesores Alberto Pérez y Moncho Gómez; ni sin la colaboración de Valentin Krinsky, C. F. Starmer y Diana Roncaglia. Mi agradecimiento al Dr. Patrick Hanusse en cuyo laboratorio de Burdeos trabajé durante tres fructíferos e instructivos meses.

A mis compañeros de laboratorio que han sido un gran apoyo en todo momento, a parte de los buenos ratos que hemos pasado juntos: Gonzalo Míguez gracias al cual he descubierto que el cambio climático habelo haino, Igal Berenstein con quien es genial discutir de cualquier cosa y quien me ha ayudado en tantas ocasiones con mi inglés, Jorge Carballido con quien estou de acordo en case todo e sin quen o laboratorio non sería o mesmo, Daniel Cuiñas cuyo buen humor le levanta el ánimo a cualquiera, Alejandra von Kameke, Ángeles Lago, María Malvesada, Ignacio Fernández, Alexandre Ríos, Alejandro Vázquez, Lucía Gestal, Alberto Martínez, Hellen Yoshie, Julio Mosquera, Juan Taboada, Maite de Castro, Chus Souto, Pedro Montero, Inés Pérez y Nieves Lorenzo.

Mi agradecimiento a la Profesora Mercedes Torneiro por haberme proporcionado, entre otras cosas, el argón indispensable para gran parte del trabajo experimental. Deseo, así mismo, manifestar mi agradecimiento a los Profesores Victor Mosquera y Pablo Taboada por haberme permitido usar sus equipos de laboratorio para determinar las medidas de viscosidad, densidad y tensión superficial de la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Especialmente deseo agradecer a Pablo Taboada su dedicación al asesorarme en el manejo de dichos instrumentos.



# Abstract

In an active media there are generally many types of coupling due to different transport processes such as diffusion, convection or migration by an electric potential. Yet most of the research carried out so far deal only with one kind of transport.

The evolution of colonies of plankton in the ocean or chemical reactions taken place in big reactors suggest that besides diffusion we should also consider convective fluxes. The same can be said when studying complex living systems.

Here we present results on active media of the reaction diffusion type in the presence of convection. Reaction-diffusion systems by themselves present a wealth of patterns such as stationary structures, travelling and spiral waves. Our goal is to study the effect of convection in such structures. To do so we begin by considering the refractory period (vulnerability) which is a basic mechanism of interaction and creation of waves, which can help us understand processes which then include convection. Then by numerical simulation we study the presence of a chaotic advective field in an excitable medium, where a set of excited dots that spread through the medium is found for some period and amplitude forcing values. We also study experimentally the different behaviors of an oscillatory media, Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction, under the influence of a convective field generated by the Faraday instability. This instability (Faraday instability) arises when a fluid is vertically vibrated which generates a pattern in the free surface and convection in the bulk of the fluid.

In this experiment we can confirm the presence of large vortical structures in the nonreactive fluid that have seldom been studied.

Finally we study in detail one of the regimes found in the BZ system. In this region we consider the joint action of diffusion and advection as a whole diffusive term, and preliminary results suggest that the transport in this region is of the superdiffusive type with the presence of Lévy flights.



# Resumen

Generalmente en un medio activo hay presentes varios tipos de acoplamiento debidos a diferentes procesos de transporte como la difusión, convección o migración por diferencias de potencial eléctrico. Sin embargo, en la mayoría de las investigaciones el acoplamiento está dominado por un único tipo de transporte. En algunos casos, como la evolución de las colonias de plancton en el océano o procesos industriales en los que se llevan a cabo reacciones químicas en grandes reactores, es inevitable tener en cuenta no sólo el transporte debido a la difusión si no también a la presencia de flujos convectivos. Lo mismo sucede cuando se intenta estudiar los fenómenos complejos en sistemas vivos como la comunicación intracelular e intercelular, conducción en tejidos nerviosos, etc.

En este trabajo se presenta el estudio realizado sobre medios activos del tipo reacción con difusión y la presencia de convección (sistemas reacción-difusión-advección). Los sistemas reacción-difusión son ya sistemas clásicos que presentan un amplio abanico de estructuras espacio-temporales (patrones estáticos, ondas viajeras no lineales tales como espirales, anillos, etc.). El objetivo al realizar este estudio es tener en cuenta la presencia de regímenes convectivos en la formación de dichas estructuras espacio-temporales.

Para ello, se inicia el estudio con la influencia del periodo de refractividad en medios de reacción-difusión (vulnerabilidad) por ser un mecanismo básico en la interacción y génesis de ondas que servirá para entender situaciones que se originan en presencia de convección. Posteriormente se hace un estudio mediante simulación numérica de las consecuencias de la presencia de un campo advectivo caótico en un medio excitable, donde destaca, la observación de patrones persistentes en forma de «lunares», para determinados valores de los parámetros de forzamiento. A continuación se presenta un estudio experimental de los diferentes comportamientos que se observan en un medio oscilante (reacción de Belousov-Zhabotinsky) sujeto al flujo convectivo originado por la inestabilidad paramétrica de Faraday. Dicha inestabilidad surge cuando un fluido es agitado verticalmente, lo que da lugar a la formación de patrones en la superficie libre así como a la presencia

de convección en su interior. El experimento permite además confirmar la presencia de grandes estructuras vorticales en el campo advectivo del fluido que hasta ahora han sido muy poco estudiadas. Para terminar, se estudia en detalle uno de los regímenes encontrados en el experimento de Faraday con BZ. Para ello, en dicho experimento se considera la acción conjunta de la difusión y la advección como un único término difusivo. Los resultados preliminares inducen a pensar que el transporte en dicha región pudiera ser superdifusivo (con presencia de vuelos de Lévy).

# Índice general

<b>Abstract</b>	<b>XI</b>
<b>Resumen</b>	<b>XIII</b>
<b>Índice general</b>	<b>XV</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	1
1.1.1. Sistemas homogéneos . . . . .	3
1.1.2. Estructuras espacio-temporales . . . . .	6
1.1.3. Transporte . . . . .	10
1.2. Objetivos . . . . .	18
1.3. Organización del texto . . . . .	18
<b>2. Modelos y métodos experimentales</b>	<b>21</b>
2.1. Sistema químico . . . . .	21
2.1.1. La reacción de Belousov-Zhabotinsky . . . . .	21
2.1.2. Preparación . . . . .	23
2.2. Modelos de la reacción de BZ . . . . .	24
2.2.1. Modelo FKN . . . . .	24
2.2.2. Oregonator de dos variables . . . . .	25
2.3. Forzamientos externos . . . . .	27
2.3.1. Flujo sinusoidal alterno . . . . .	27
2.3.2. Inestabilidad paramétrica de Faraday . . . . .	29
<b>3. Vulnerabilidad</b>	<b>39</b>
3.1. Introducción . . . . .	39
3.2. Vulnerabilidad en la reacción BZ . . . . .	40
3.3. Resultados numéricos . . . . .	45
3.4. Discusión . . . . .	48

<b>4. Medios activos excitables y mezclado</b>	<b>51</b>
4.1. Introducción . . . . .	51
4.2. Fragmentación de los frentes de onda . . . . .	53
4.3. Periodos del medio activo . . . . .	55
4.4. Lunares . . . . .	56
4.5. Exponentes de Lyapunov y eficiencia de mezclado . . . . .	57
4.6. Discusión . . . . .	59
<b>5. Estudio de las ondas de Faraday</b>	<b>61</b>
5.1. Ondas en la superficie libre . . . . .	61
5.2. Resolución del problema de autovalores . . . . .	63
5.3. Consideraciones experimentales . . . . .	64
<b>6. Medios activos oscilantes y mezclado</b>	<b>67</b>
6.1. Introducción . . . . .	67
6.2. De oscilante a monoestable . . . . .	68
6.3. Periodos del medio activo . . . . .	72
6.4. Discusión . . . . .	75
6.5. Atmósfera con oxígeno . . . . .	78
<b>7. Medio activo y superdifusión</b>	<b>81</b>
7.1. Introducción . . . . .	81
7.2. Estudio del medio pasivo . . . . .	83
7.3. Estudio del medio activo . . . . .	87
7.4. Discusión . . . . .	89
<b>8. Conclusiones</b>	<b>91</b>
<b>Apéndices</b>	<b>93</b>
<b>A. Estudio del SHC</b>	<b>93</b>
A.1. Linealización del SHC . . . . .	93
A.2. Ecuaciones en la superficie libre . . . . .	95
A.3. Reducción a un problema de autovalores . . . . .	97
<b>B. Parámetros de la reacción de BZ</b>	<b>101</b>
B.1. Medida de densidad . . . . .	101
B.2. Medida de tensión superficial . . . . .	102
B.3. Medida de viscosidad . . . . .	102
<b>C. Códigos Matlab</b>	<b>105</b>
C.1. Seguimiento de las partículas aleatorias . . . . .	105
C.2. Lenguas de Mathieu . . . . .	108

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	XVII
<b>Lista de publicaciones</b>	<b>113</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>115</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>129</b>
<b>Índice alfabético</b>	<b>135</b>



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes

El estudio de las *estructuras espacio-temporales*, o si se quiere de la formación y evolución de *patrones* tiene gran importancia desde el punto de vista científico pero también técnico. De hecho, la cuestión del origen de la *forma* de la mayoría de los objetos cotidianos que nos rodea es algo que ha intrigado a filósofos y científicos a lo largo de la historia. Desde el relieve de la arena de los desiertos hasta los patrones que caracterizan la piel de muchos animales los ejemplos son innumerables. Muchos de dichos patrones, además, no son estáticos sino que están sujetos a modificaciones. El propio de la arena de los desiertos cuyos relieves pueden cambiar de un día para otro por efecto del viento, la arena de las payas sujetas a los efectos de las mareas, los sistemas de nubes que cubren el cielo y cambian caprichosamente con las condiciones meteorológicas o simplemente las estructuras que se forman en nuestra taza de café con leche al agitarlo con la cuchara son ejemplos que vemos a diario.

Los avances de las últimas décadas en la *ciencia no lineal*, que ha surgido recientemente como una meta-ciencia que abarca desde la física a las matemáticas pasando por la biología, química y un largo etc, han permitido descubrir que la mayoría de los ejemplos anteriores están relacionados por el hecho de que podemos describirlos usando las mismas herramientas matemáticas. Es decir, aunque aparentemente pertenecientes a campos distintos, muchos de ellos obedecen las mismas leyes.

Como se encargó de demostrar Ilya Prigogine, Premio Nobel de Química en 1977 ([Prigogine, 1977](#)), si un sistema está alejado del equilibrio pueden formarse en él estructuras espaciales de tamaño macroscópico, dando así un importantísimo impulso a la termodinámica de sistemas fuera del equi-



Figura 1.1: Ejemplos patrones en forma de bandas. De izquierda a derecha: Nubes tipo cirrus sobre la península arábiga (imagen tomada desde el transbordador espacial de la NASA); cebra y arenas en el desierto del Sahara.

librio. Prigogine bautizó a dichas estructuras como *estructuras disipativas* (Prigogine y Nicolis, 1977) ya que el sistema necesita disipar energía para sustentar su estado.

Pero la termodinámica no es la única forma de aproximarse al estudio de la formación de estructuras espacio-temporales. El estudio de otra teoría, la de los *sistemas dinámicos no lineales*, surgida inicialmente como una rama de la mecánica clásica, ha permitido de forma muy importante ayudarnos a avanzar en dicho problema. Es de destacar que aunque dicha teoría es determinista, algunos de los sistemas que describe encierran en su interior un enorme grado de impredecibilidad, y como consecuencia es una herramienta básica para estudiar y entender el *caos determinista*<sup>1</sup>.

Así los sistemas deterministas se han convertido en una herramienta muy útil con la que poder estudiar las estructuras espacio-temporales, y que generalmente se describen desde un punto de vista matemático mediante ecuaciones no lineales en derivadas parciales. Citemos a modo de ejemplo las ecuaciones de *Navier-Stokes* para los fluidos, o los sistemas *reacción-difusión* para describir gran número de sistemas tanto Químicos como Biológicos. Sobre ambos ejemplos volveremos más adelante.

Hay dos ideas básicas a la hora de abordar las estructuras generadas fuera del equilibrio. Así, a lo largo de este trabajo se usará la terminología de *medio activo* (Mikhailov, 1994) para referirnos a un sistema que puede ser biológico, químico, físico, etc, en el que podemos definir unas estructuras básicas del mismo, *constituyentes*, en forma de conjuntos de partículas elementales (átomos, moléculas, celdas, etc) agrupadas en elementos de volumen de tal

---

<sup>1</sup>La forma más aceptada de definir matemáticamente el caos es decir que se trata de la propiedad que poseen ciertos sistemas deterministas de que dos estados que inicialmente están infinitamente próximos se separan mutuamente siguiendo una ley exponencial en el tiempo. Esta propiedad es la que nos hace tan difícil poder predecir la evolución futura del sistema (el ejemplo de la meteorología es paradigmático) ya que como consecuencia de la anterior definición una variación infinitesimal en las condiciones iniciales del sistema lo lleva en tiempos no demasiado largos a escenarios absolutamente diferentes.

forma que desde el punto de vista de cierto número de propiedades (físicas, químicas, biológicas, etc) dichos constituyentes son equivalentes entre sí, y por tanto indistinguibles, estando localmente en equilibrio termodinámico; dicho sistema es espacialmente distribuido y los citados constituyentes tienen una dinámica propia interactuando entre sí mediante algún tipo de *acoplamiento*.

La segunda idea importante es la de *inestabilidad* que definiremos como la respuesta a una perturbación en un medio activo inicialmente homogéneo<sup>2</sup>. Puede suceder que dicha perturbación crezca y se propague por el medio conduciéndolo a un nuevo estado no homogéneo. El mecanismo global que conduce el sistema al nuevo estado es consecuencia del tipo de interacción de los distintos elementos del medio y de la naturaleza de la dinámica de los elementos del sistema.

### 1.1.1. Sistemas homogéneos

Desde el punto de vista de un medio activo podemos considerar dos situaciones extremas en cuanto al acoplamiento de las distintas regiones y/o elementos del sistema. Así, hipotéticamente podemos considerar que el sistema está totalmente acoplado, es decir que la interacción entre las distintas partes es la misma e independiente de la distancia entre ellas. O en otras palabras que el medio está totalmente *homogeneizado* por lo que podría ser modelizado por un sistema dinámico de dimensión espacial cero, y, por tanto, su dinámica sería equivalente a la de uno sólo de sus elementos. Es frecuente en la bibliografía utilizar el término *dinámica homogénea* para referirse a su comportamiento temporal. Por otra parte, también podemos imaginar un medio activo en el que la interacción entre elementos es nula con lo que la dinámica global se reduciría a la suma de cada uno de dichos elementos.

Los elementos constituyentes de un medio activo no siempre tienen una fácil caracterización, pero muchas veces es posible describirlos mediante un sistema dinámico determinista, es decir usando ecuaciones diferenciales. Así describiremos su estado mediante un conjunto de variables dependientes del tiempo  $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n)$  y su dinámica por un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{p}) \quad (1.1)$$

en donde la función  $\mathbf{f}$ , que describe la dinámica, depende de los parámetros  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_m)$ . Por ejemplo, en el caso de que la naturaleza del medio

---

<sup>2</sup>Citando a Prigogine la inestabilidad «destruye la equivalencia entre el nivel individual y el nivel estadístico, al extremo de que las probabilidades cobran una significación intrínseca» (Prigogine, 1983).

sea química  $\mathbf{f}$  representará la cinética de la reacción. En general, dicha función poseerá términos no lineales y en algunas ocasiones su dimensión será elevada lo que dará lugar a comportamientos realmente complejos (Strogatz, 1994; Verhulst, 1996; Guckenheimer y Holmes, 1990).

Sin embargo, las dinámicas de muchos medios homogéneos de especial importancia práctica pueden describirse con un número pequeño de variables lo que los hace mucho más tratables. A continuación se describen varios ejemplos de sistemas dinámicos que destacan por su simplicidad, bastan dos grados de libertad para representarlos, y por poseer gran importancia en el estudio de patrones espacio-temporales. Así, es frecuente hablar de sistemas dinámicos monoestables, biestables, excitables u oscilantes (Mikhailov, 1994). De ellos el más simple corresponde al caso *monoestable* en el que existe un único punto fijo estable en el espacio de fases de tal forma que cuando el elemento activo es perturbado siempre retorna al estado de dicho atractor.

Consideremos el siguiente sistema con dos grados de libertad

$$\begin{aligned} dc_1/dt &= f(c_1, c_2) \\ dc_2/dt &= g(c_1, c_2) \end{aligned} \tag{1.2}$$

en el que se verifica que: La dinámica de la variable  $c_1$  es mucho más rápida que la de la variable  $c_2$ ; y, las curvas implícitas definidas por las componentes del campo de velocidades,  $f(c_1, c_2) = 0$  y  $g(c_1, c_2) = 0$  a las que nos referiremos como «nullclines», se intersecan en las proximidades de dos extremos relativos de la primera de ellas, como se esquematiza en la figura 1.2. La dinámica que se observa en un sistema así resulta ser muy general y se resume en las siguientes tres posibilidades:

### Sistema excitable

Al igual que en el caso monoestable, el sistema excitable también posee un único punto fijo estable de forma que, para pequeñas perturbaciones muy próximas a dicho punto, el sistema decae rápidamente al estado de equilibrio. Sin embargo, y como consecuencia de la diferencia entre las escalas temporales entre ambas variables, cuando el sistema es alejado del equilibrio por encima de un cierto umbral, éste, realiza una larga excursión por el espacio de fases antes de regresar de nuevo al punto de equilibrio.

El umbral de excitación queda determinado por la rama intermedia (inestable) entre los extremos relativos de la curva  $f(c_1, c_2) = 0$ , de forma que una vez superado dicho valor, el sistema es atraído por la rama derecha (estable) de la citada curva, lo que da lugar a un desplazamiento por el espacio de fases que se muestra en la figura 1.2(a). El tiempo necesario para que el sistema se recupere de una excitación recibe el nombre de *periodo de refractoriedad*.

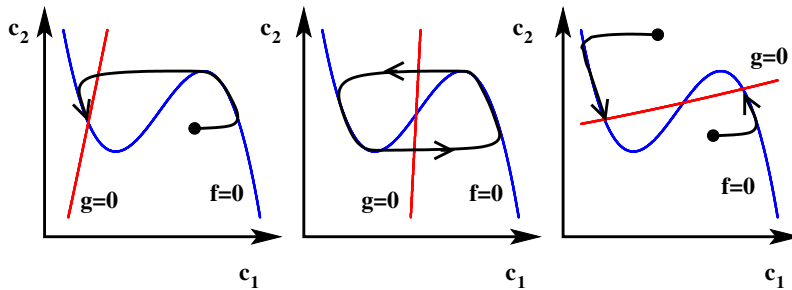


Figura 1.2: Diagrama de fases en el que junto con las curvas definidas por las componentes del campo de velocidad («nullclines») se esquematiza la dinámica de: (a) un sistema excitable, (b) un sistema oscilante y (c) un sistema biestable. Se ha supuesto que la dinámica de la variable  $c_1$  es mucho más rápida que la de la variable  $c_2$ .

### Sistema oscilante

En otras ocasiones el sistema dinámico poseerá un ciclo límite estable<sup>3</sup> con un punto de equilibrio inestable en su interior, en ese caso el sistema es *oscilante*. En la figura 1.2(b) se resume dicho comportamiento, en donde el único punto de intersección de las nullclines es el punto fijo inestable y el ciclo límite se representa por la curva cerrada en la que las flechas indican el sentido del movimiento. Como quiera que dicho ciclo límite es estable, cualquier perturbación del sistema hará que éste regrese al ciclo límite. El tiempo necesario para que el sistema realice una oscilación completa en el espacio de fases recibe el nombre de *periodo natural* del sistema.

Por su naturaleza un sistema oscilante puede ser descrito en términos de variables de amplitud y de fase lo que nos permite descubrir una propiedad importante de dichos medios. Así, mientras la amplitud, periodo y forma orbital son propiedades intrínsecas del sistema, la fase, sin embargo, no lo es. Supongamos que aplicamos una pequeña perturbación a un sistema oscilante, entonces tras un periodo de relajación se recuperan tanto la amplitud como la forma de las oscilaciones; no así la fase que mantendrá un cierto desajuste provocado por la perturbación.

<sup>3</sup>El teorema de Poincaré-Bendixon garantiza que en el plano toda curva solución de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que permanece acotada en cierta región convergerá bien a un punto de equilibrio, bien a un único ciclo límite. La convergencia puede entenderse hacia adelante o hacia atrás en el tiempo, siendo así que el punto o ciclo límite pueden ser estables o inestables, o si se prefiere, atractivos o repulsivos (Verhulst, 1996).

### Sistema biestable

Cuando el sistema posee dos puntos fijos estables se dice que es biestable. En la figura 1.2(c) podemos ver como las nullclines se intersecan en tres puntos, dando lugar a dos puntos fijos estables y entre ambos un tercer punto fijo inestable. Una vez el sistema es desviado del equilibrio éste retornará a uno de los dos puntos estables dependiendo de si se encuentra en la cuenca de atracción de uno u otro de los puntos estables.

La cuencas de atracción, en general, dependen de las escalas temporales de cada una de las variables pero en las proximidades de la rama inestable ésta representa un valor umbral para que el sistema se decida por uno u otro atractor.

### 1.1.2. Estructuras espacio-temporales

#### Medios de reacción-difusión

Dado un medio activo en el que se ha fijado la dinámica de sus elementos lo siguiente que queda por fijar son los diferentes grados de acoplamiento entre las partes del sistema, independientemente de que éste sea continuo o discreto. El grado de acoplamiento puede medirse en función de su alcance. Así, podemos hablar de acoplamientos locales o globales, en función de su amplitud o fortaleza. En el apartado anterior se han puesto dos ejemplos extremos en los que el acoplamiento era total o nulo. Experimentalmente estos casos extremos no suelen observarse ya que generalmente hay algún tipo de interacción no global entre las distintas partes de los sistemas naturales. Concretamente la *difusión* es un mecanismo universal ya que está presente en la mayoría de los sistemas proporcionando interacción entre distintas partes de los mismos. Los llamados *sistemas reacción-difusión* son por tanto especialmente importantes al describir un número enorme de sistemas naturales.

Desde un punto de vista matemático los sistemas reacción-difusión se pueden modelar sustituyendo el sistema de ecuaciones diferenciales 1.1 en un sistema acoplado de ecuaciones en derivadas parciales

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{p}) + D\Delta \mathbf{c} \quad (1.3)$$

al que le hemos añadido un término difusivo en el que  $D$  representa el coeficiente de difusión, que en general puede ser un tensor de orden  $n$  aun que en la práctica dicho tensor suele reducirse a una matriz diagonal, y  $\Delta$  es el operador laplaciano.

Así, la ecuación 1.3 sirve de modelo por ejemplo para un reactor químico no agitado, y en el que por lo tanto las concentraciones de las diferentes es-

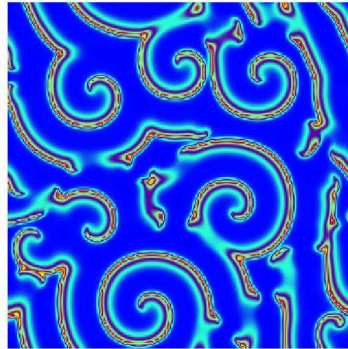


Figura 1.3: Ondas en un medio excitable. Simulación realizada con el modelo del Oregonator (ver apartado 2.2).

pecies pueden variar de unas regiones a otras del mismo induciendo flujos difusivos. Otros ejemplos se podrían haber sacado de la biología, oceanografía, etc (Mikhailov, 1994; Murray, 1989).

En muchas ocasiones usando el *principio de esclavitud* (Haken, 1987) el número de variables de 1.3 se puede reducir a sólo dos que se suelen llamar: *Activador e inhibidor*. Dicho principio se basa en despreciar las variables que convergen muy rápidamente hacia el estado estacionario y por tanto tienen poca influencia en la dinámica global. Los sistemas activador-inhibidor se caracterizan por la propiedad de *autocatálisis* del activador, que le permite autogenerarse, y la propiedad del inhibidor de «suprimir» activador. La competencia que se establece por el juego entre ambas especies es el mecanismo que está detrás de la formación de estructuras estables en el medio.

Como ya ha sido dicho, el tipo de estructura que surge en el medio activo depende de la naturaleza de los elementos del sistema y de su acoplamiento. Así en un sistema reacción-difusión si la dinámica local es biestable y el medio activo se encuentra en un estado homogéneo, determinado por uno de los puntos de equilibrio excepto por una pequeña porción o perturbación, con valores suficientemente grandes del coeficiente de difusión, si la perturbación inicial es suficientemente grande se activará una transición local en los vecinos de los elementos perturbados que los hará saltar al otro punto de equilibrio de forma que la perturbación se propagará por todo el medio en forma de una onda viajera o *onda de activación*. En este caso decimos que el medio activo es biestable y las ondas de activación son las estructuras espacio-temporales típicas que puede sustentar dicho medio.

Análogamente cuando hablamos de medios excitables nos referimos a los medios activos cuyos elementos constituyentes poseen una dinámica ex-

citable. Así, si en un sistema reacción-difusión la dinámica local es excitable, con valores suficientemente grandes del coeficiente de difusión y el medio activo se encuentra en el estado de equilibrio, excepto por una pequeña porción o perturbación, cuando la perturbación supera cierto umbral se producirá una transición local en los vecinos de los elementos perturbados que los excitará a realizar también ellos una transición en el espacio de fases de cada uno de ellos. Al igual que en el medio biestable dicha perturbación se propagará por todo el medio en forma de una *onda de excitación*. Una vez el medio ha recuperado localmente el punto de equilibrio, tras el paso de la onda de excitación, estará listo para que una nueva onda pase por el mismo sitio. Esto hace que la variedad de las estructuras espacio-temporales observadas en medios excitables sea más rica que la observada en medios biestables. De ellas las más habituales en dos dimensiones son las ondas concéntricas y las ondas espirales, ver figura 1.3. Estas últimas se forman cuando una onda posee extremos libres, que se puede producir, por ejemplo, por la ruptura de una onda concéntrica. En ese caso los extremos comienzan a curvarse y la onda a girar entorno a dichos extremos formando una espiral. La propia dinámica de las espirales puede ser muy rica en función de los movimientos de su centro (Pérez-Muñuzuri et al., 1991; Muñuzuri et al., 1993; JTaboada et al., 1994; Gómez-Gesteira et al., 1996; Ruiz-Villarreal et al., 1997) llegando a observarse transiciones a regímenes caóticos debidos a sucesivas rupturas de dichas ondas espirales (Bär y Eiswirth, 1993).

Al igual que sucede en los medios biestables y excitables los medios activos cuyos elementos constituyentes tienen dinámica oscilatoria, que llamaremos *medios oscilatorios*, también sustentan la propagación de perturbaciones en forma de ondas viajeras de forma similar a la descrita para medios excitables. Además, como ha sido descrito en el apartado anterior la dinámica local puede ser representada por variables de fase y de amplitud, siendo que la fase no depende de los elementos en sí, lo que permite nuevos tipos de estructuras espacio-temporales como las ondas de fase.

Las ondas de fase hacen acto de presencia en un medio oscilante como respuesta a la inestabilidad global que provocan los gradientes de fase. En ese caso, se inducen ondas viajeras mucho más rápidas que las ondas de excitación, entre otras cosas porque por su naturaleza son casi independientes de la difusión (Epstein y Pojman, 1998). Por ese mismo motivo su periodo está muy próximo al periodo natural de los elementos del medio (Aliev y Biktashev, 1994).

### Tipos de estructuras espacio-temporales

Las ondas viajeras que se han descrito en el capítulo anterior no son los únicos tipos de estructuras espacio-temporales que podemos encontrar en los

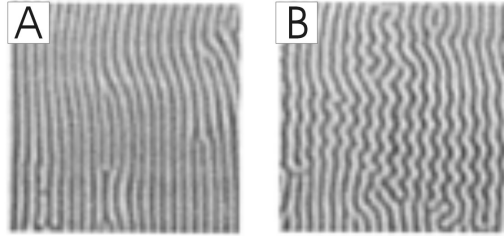


Figura 1.4: Patrones de Turing en la reacción CDIMA

medios activos. De forma general dichas estructuras se suelen clasificar en función de las inestabilidades que las originan. Así, si  $\mathbf{q}_0$  y  $\omega_0$  son el vector de onda y frecuencia de la inestabilidad que genera la estructura espacio-temporal en el sistema, entonces podemos clasificar dichas estructuras en (Cross y Hohenberg, 1993):

- Tipo  $I_s$ : Son periódicas en el espacio y estacionarias en el tiempo ( $\mathbf{q}_0 \neq 0$  y  $\omega_0 = 0$ ). La inestabilidad de Turing es un ejemplo típico y está en el origen de, por ejemplo, los patrones que exhiben las pieles de muchos animales. Fue predicha de forma teórica a mediados del siglo pasado por Alan Turing (Turing, 1952) pero no fue hasta 1991 que en el grupo de P. De Kepper se obtuvieron experimentalmente (Castets et al., 1990). Desde entonces y hasta hoy ha tenido mucha atención por parte de los investigadores (Pérez-Muñuzuri et al., 1995; Horváth et al., 1999; Sanz-Anchelergues et al., 2001; Rüdiger et al., 2003; Míguez et al., 2005, 2006b,a; Berenstein y Muñuzuri, 2006). En la figura 1.4 pueden verse unas imágenes de patrones de Turing obtenidas en el laboratorio.
- Tipo  $III_o$ : Son espacialmente uniformes y periódicas en el tiempo ( $\mathbf{q}_0 = 0$  y  $\omega_0 \neq 0$ ). Este tipo de patrones no exhiben distribución espacial alguna y únicamente presentan una oscilación temporal periódica. Suelen recibir el nombre de *estados pulsantes*.
- Tipo  $I_o$ : Son periódicas tanto en el espacio como en el tiempo ( $\mathbf{q}_0 \neq 0$  y  $\omega_0 \neq 0$ ). En general suelen recibir el nombre de *ondas no lineales*, aunque también se las conozca como *autoondas* en la literatura soviética (Krinsky, 1984). A este grupo pertenecen los ya mencionados trenes de ondas viajeras que se caracterizan por su relación de dispersión  $\omega(q)$ . Pertenecen también a este tipo las llamadas *ondas solitarias* que se encuentran en medios no disipativos. Finalmente, también se

Propiedad	Ondas clásicas	Ondas no lineales
Conservan la energía	Sí	No
Conservan la amplitud y la forma	No	Sí
Reflejan	Sí	No
Se aniquilan entre sí	No	Sí
Interfieren	Sí	No
Difractan	Sí	Sí

Cuadro 1.1: Propiedades de las ondas no lineales en comparación con las ondas clásicas.

pueden formar *ondas estacionarias* como consecuencia de la superposición de frentes contrapuestos lo que incrementa considerablemente la riqueza de las estructuras tipo  $I_s$  ya descritas.

Destacar que las ondas no lineales o autoondas poseen una serie de propiedades que las caracterizan y diferencian de las ondas clásicas. En el cuadro 1.1 se resume dichas diferencias.

### 1.1.3. Transporte

#### Advección

A parte de la difusión existen otros mecanismos que proporcionan interacción entre los distintos elementos de un medio activo. Cuando el medio es fluido una de ellas es la presencia de un campo de velocidades convectivo que como consecuencia produce *advección*. Para ser más precisos, cuando hablamos de advección estamos refiriéndonos a la situación en la que una partícula se mueve con el fluido, a veces también se habla de advección pasiva para enfatizar que dicha partícula es tan sumamente ligera e inerte que lo único que es capaz de hacer es precisamente seguir al fluido. Así, ajustará su velocidad de forma instantánea a la del fluido que la circunda, por lo que formalmente podremos escribir:

$$\mathbf{V}_{particula} = \mathbf{V}_{fluido} \quad (1.4)$$

En particular, la propia cinemática del fluido es en sí misma de tal forma que cada partícula de fluido está sujeta a advección pasiva.

La presencia de advección en los medios fluidos es muy difícil de eliminar en el laboratorio, desde gradientes de temperatura hasta pequeñas vibraciones son múltiples las causas que originan su presencia lo que la convierte



Figura 1.5: Mezclado de ferroína en una disolución de glicerol.

en un mecanismo omnipresente en la naturaleza. De ahí que su estudio tenga una gran relevancia tanto científica como práctica. Uno de esos casos, que es el que nos ocupa en este trabajo, es el de un medio fluido activo en el que hay presente un campo advectivo. Como veremos, la presencia del campo advectivo provoca una inestabilidad en el medio activo que como resultado inducirá la formación de patrones que en algunos casos serán cualitativamente diferentes a los ya presentes en el sistema reacción-difusión.

Desde un punto de vista matemático los sistemas reactivos en los que interviene la difusión y la advección se pueden modelar de la siguiente forma

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{c} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{p}) + D\Delta \mathbf{c} \quad (1.5)$$

en donde al sistema de ecuaciones en derivadas parciales 1.3 hemos añadido un término advectivo en el que  $\mathbf{V}$  es el campo de velocidades y  $\nabla$  el operador gradiente.

### Mezclados

Comúnmente observamos que cuando una sustancia pasiva es introducida en el interior de un fluido se produce un efecto de mezclado, ver figura 1.5, que consiste en que dicho pasivo se va expandiendo por todo el fluido hasta ocuparlo completamente, de forma que con el transcurso del tiempo se aproximará asintóticamente a una concentración espacialmente uniforme. Sabemos que uno de los procesos fundamentales que intervienen en dicho mezclado es la difusión, pero también sabemos que podemos acelerar dicho proceso si aumentamos la dispersión de las partículas, es decir si agitamos

el fluido. La difusión, la entendemos como un proceso a nivel molecular que sucede debido a la colisión de las moléculas presentes en el medio y que provoca que intercambien cantidad de movimiento causada por un gradiente de las variables del sistema. En general, dicho proceso será mucho más lento que el mezclado debido a la agitación, es decir debido a la advección en el fluido.

Así pues, el estudio de los procesos de mezclado inducidos por un campo advectivo tienen una gran importancia para la ingeniería ya que el diseño de utensilios y maquinarias que sirvan para mezclar de una forma eficiente tiene una gran utilidad práctica en la industria química, metalúrgica, y un largo etc.

El mecanismo fundamental que subyace a los procesos de mezclado por agitación se puede reducir a lo siguiente (Ottino, 1989): El campo advectivo ejerce un proceso mecánico sobre la mancha inicial de sustancia pasiva que consiste en estirla y doblarla repetidamente. Por lo tanto cualquier campo de velocidades presente en el fluido que alterne estos dos mecanismos es de esperar que acelere el proceso de mezclado que podemos lograr por simple difusión. Sin embargo, se ha comprobado (Ottino, 1989) que dicho proceso mecánico es aún más eficiente cuando actúa también a nivel más molecular, y eso se logra cuando las trayectorias de los elementos de fluido son caóticas. En este sentido, al estudio del mezclado le ha proporcionado un gran impulso el desarrollo teórico que se ha producido a finales del siglo pasado en relación con la llamada «advección caótica».

### Advección caótica

La idea de *advección caótica* fue formalmente introducida por primera vez por Aref (Aref, 1984) a mediados de la década de los 80 del siglo pasado. Dicha idea ha sido muy exitosa, como lo prueba el número de veces que su artículo ha sido citado desde entonces. Esencialmente viene a establecer que no es necesario que el fluido esté en régimen turbulento para que las partículas advectivas sigan trayectorias caóticas. Concretamente lo que propuso Aref es la existencia de un subrégimen advectivo dentro del laminar, y por tanto no turbulento, que él denominó «advección caótica». Uno de los motivos que ha contribuido al enorme número de trabajos científicos que exploran las implicaciones de dicho régimen advectivo es que, al contrario de lo que sucede con el caso turbulento, es mucho más accesible a ser modelado matemáticamente, de hecho en tres dimensiones ni siquiera es necesario que el flujo sea dependiente del tiempo para obtener caos. Si el flujo es dependiente del tiempo entonces es posible encontrar caos determinista en dos dimensiones.

En el caso de los fluidos incompresibles bidimensionales su tratamiento

matemático se hace más accesible al poder tratarse mediante un formalismo Hamiltoniano. Para fijar notación usaremos

$$\mathbf{V}_{particula} = \left( \frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt} \right) \quad (1.6)$$

en donde  $(x, y)$  es el vector de posición de la partícula en coordenadas cartesianas; mientras que la velocidad del fluido la denotaremos por

$$\mathbf{V}_{fluido} = (u(x, y, t), v(x, y, t)) \quad (1.7)$$

Pues bien, de la condición de incompresibilidad

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1.8)$$

se deduce que existe una función  $\psi$ , que se suele llamar función de flujo, tal que

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (1.9)$$

Si combinamos dicha ecuación con la ecuación 1.4 obtenemos que

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \frac{dy}{dt} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (1.10)$$

Es decir, la cinemática del movimiento de las partículas pasivas en un flujo incompresible bidimensional es equivalente a la dinámica de una masa puntual en la formulación Hamiltoniana. O si se quiere, en este caso particular el espacio de fases coincide con el espacio de configuraciones, en donde la función de flujo hace el papel de Hamiltoniano. Gracias a esta correspondencia podemos usar todos los resultados conocidos de la dinámica Hamiltoniana. Por ejemplo, como los Hamiltonianos unidimensionales y no dependientes del tiempo son integrables, lo mismo sucede con los flujos incompresibles, bidimensionales y no dependientes del tiempo (estacionarios). Por la misma analogía concluimos que los flujos no estacionarios, incompresibles y bidimensionales no son en general integrables.

Así pues, resulta, que un sencillo campo de velocidades que es totalmente determinista en la formulación Euleriana puede producir un comportamiento esencialmente estocástico en la dinámica advectiva de un pasivo en la formulación Lagrangiana.

El otro motivo del profundo éxito de la idea de advección caótica es que la posibilidad de que fluidos incompresibles y no turbulentos puedan producir caos tiene profundas implicaciones prácticas y muchas de ellas derivan del hecho de que la presencia de caos determinista acelera considerablemente los procesos de mezclado. Así, ya en el trabajo original de Aref se muestran simulaciones hechas en un flujo bidimensional (concretamente el «blinking vortex») en donde se observa que la dispersión de las partículas discretas durante un periodo de tiempo fijo es drásticamente mayor en el régimen caótico que en el régimen integrable o quasi-integrable.

### Eficiencia del mezclado y exponentes de Lyapunov finitos

Cuando un sistema es meramente difusivo una forma natural de cuantificar la eficiencia de mezclado es el coeficiente de difusión. Sin embargo, cuando hablamos de un medio advectivo debemos buscar nuevas formas de determinar dicha eficiencia. Como hemos visto en los apartados anteriores, cuando un fluido se encuentra en un régimen de advección caótica, dos partículas inicialmente próximas aumentan su separación de forma exponencial con el tiempo. Por ello la forma natural de cuantificar el transporte en dichos regímenes es estudiando la dispersión relativa de dichas partículas. En la práctica existen diferentes formas de cuantificar la eficiencia de mezclado en tales situaciones. Una de dichas formas está relacionada con el coeficiente de difusión y consiste en medir la dispersión de una magnitud escalar pasiva,  $\theta$ . Dichas medidas involucran la varianza de la magnitud escalar,  $\langle \theta^2 \rangle$ , en donde los promedios se toman en el espacio y en el tiempo (Doering y Thiffeault, 2006).

Existen otras formas que no implican la presencia de una magnitud escalar pasiva. De ellas, la más sencilla consiste en considerar dos partículas elementales de fluido inicialmente separadas una distancia  $d(0)$  y medir su separación  $d(\tau)$  después de transcurrido el tiempo  $\tau$ . Entonces se puede definir la eficiencia para cierta escala temporal  $\tau$  de la siguiente forma:

$$\xi_\tau = \frac{d(\tau)}{d(0)}. \quad (1.11)$$

En dicha escala temporal el mezclado será tanto más eficiente cuanto mayor sea la separación final de dos partículas lagrangianas inicialmente próximas, y, por lo tanto,  $\xi_\tau$  aumenta con la eficiencia del mezclado.

Otras formas más elaboradas de medir la eficiencia del mezclado involucran los exponentes de Lyapunov. Así, si consideremos que dos partículas en un instante de tiempo  $t$  poseen posiciones  $\mathbf{R}(t)$  y  $\mathbf{R}(t) + \mathbf{r}(t)$ , respectivamente, donde  $\mathbf{r}(t)$  representa la distancia entre ambas, la evolución en el tiempo de dicha separación viene determinada por el campo de velocidades  $\mathbf{V}$  de la siguiente manera

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{V}(\mathbf{R}(t) + \mathbf{r}(t), t) - \mathbf{V}(\mathbf{R}(t), t). \quad (1.12)$$

Si consideramos tiempos suficientemente pequeños<sup>4</sup> nos permite linealizar 1.12 en un entorno de  $\mathbf{R}(t)$ . Y como hemos supuesto que el campo advectivo

---

<sup>4</sup>Por otra parte, si consideramos tiempos suficientemente grandes la distancia de separación entre las partículas generalmente vendrá dada por una ley difusiva (Artale et al., 1997), bien browniana o bien anómala, ver apartado siguiente.

es caótico la separación entre ambas partículas será exponencial, es decir

$$r(t) \simeq r(0)e^{\lambda t} \quad (1.13)$$

donde  $\lambda$  es el exponente de Lyapunov lagrangiano (Guckenheimer y Holmes, 1990). Dicho exponente es una excelente medida de la eficiencia de mezclado, ya que nos informa del poder de dispersión del campo de velocidades. Ahora bien, en la práctica no suele ser posible alcanzar los intervalos de tiempo que justifiquen la aproximación 1.13. Es más, incluso cuando se conoce analíticamente el campo de velocidades, no suele ser trivial calcular los exponentes de Lyapunov por lo que se suele terminar recurriendo a métodos numéricos. Por todo ello, se hace necesario utilizar magnitudes que no sean asintóticas.

Consideremos la definición de exponente de Lyapunov:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{r(0) \rightarrow 0} \frac{1}{t} \ln \frac{r(t)}{r(0)} \quad (1.14)$$

Existen dos formas de desprendernos de los límites en dichas definiciones. Por una parte podemos fijar un tiempo suficientemente pequeño,  $\tau$ , y medir la distancia de separación entre dos partículas durante dicho tiempo. Obtenemos así el llamado *exponente de Lyapunov de tiempo finito* (Yoden y Nomura, 1993; Artale et al., 1997; Lapeyre, 2002)

$$\lambda_\tau = \frac{1}{\tau} \ln \frac{r(\tau)}{r(0)} \quad (1.15)$$

cuyo valor será función de la posición y del tiempo contrariamente a lo que sucede con el exponente asintótico. Sus valores se distribuyen en torno a un valor medio que no es otro que el exponente de Lyapunov (Boffetta et al., 2002). Dicho valor, al ser distribuido en el tiempo, es capaz de medir no sólo el grado de eficiencia del mezclado en la escala temporal fijada sino que además arrastra información sobre la persistencia de estructuras que controlan el proceso de mezclado.

Por otra parte, cuando  $r(t)$  toma valores finitos, o si se quiere, valores próximos a las longitudes características del sistema, se suelen usar los *exponentes de Lyapunov de espacio finito* (Aurell et al., 1996, 1997)

$$\lambda_d = \frac{1}{t} \ln \frac{d}{d_0} \quad (1.16)$$

donde  $t$  es el tiempo necesario para que dos partículas inicialmente separadas una distancia  $d_0$  alcancen una separación umbral  $d$ . La magnitud  $\lambda_d$  nos informa del grado de crecimiento (exponencial) de una escala espacial de mezclado  $d_0$  a otra  $d$ . Es decir, nos informa del grado de crecimiento de la zona de mezclado considerada. Al igual que sucede con los exponentes de tiempo finito su valor será función tanto de la posición como del tiempo.

### Difusión anómala

Supongamos una «mancha» de una sustancia pasiva, inicialmente de pequeño tamaño, inmersa en un fluido. Intuitivamente entendemos la difusión como el incremento de tamaño que experimenta dicha mancha en el transcurso del tiempo. Experimentalmente se sabe que en el caso de la difusión normal o browniana la mancha incrementa su tamaño linealmente con el tiempo. Si tomamos la varianza de las posiciones de las partículas en el sistema de referencia del centro de masas como una medida de su tamaño, entonces se define el coeficiente de difusión como

$$D = K \frac{S^2}{t} \quad (1.17)$$

donde  $S^2$  es la varianza de la distribución de posiciones y  $K$  es una constante<sup>5</sup>. Sin embargo, matemáticamente resulta conveniente interpretar la difusión en términos de *paseos aleatorios*. Así, si  $\mathbf{R}$  es la variable aleatoria que denota la posición de una partícula tras  $n$  saltos estocásticos podemos interpretar el conjunto de puntos de la mancha como una realización de dicha variable aleatoria. Cuando  $n$  es suficientemente grande el Teorema Central del Límite dice que  $\mathbf{R}$  seguirá una ley Gaussiana y nos permite identificar la varianza muestral con la poblacional de forma que sustituyendo  $S^2$  por  $\sigma^2$  y usando la relación 1.17 obtenemos

$$\sigma^2 = \frac{1}{K} Dt. \quad (1.18)$$

que usando  $\sigma^2(t) = \langle \mathbf{R}^2(t) \rangle - \langle \mathbf{R}(t) \rangle^2$  y dado que en una distribución gaussiana la media es nula

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle = dDt. \quad (1.19)$$

La relación 1.19 nos dice que la media temporal del desplazamiento cuadrático de una partícula browniana evoluciona linealmente en función del tiempo. Esta propiedad, y su equivalente 1.17, se suelen usar tanto de forma experimental, como numérica y teórica para determinar si el mecanismo de transporte estudiado es o no browniano.

El desorden añadido por la dispersión puede tener dos tipos de efectos sobre la difusión. Por una parte puede que sólo afecte a los valores de los parámetros de transporte tales como la velocidad, la constante de difusión, etc. Por otra parte, también puede suceder que altere las leyes estocásticas que rigen el movimiento aleatorio de la partícula. Los mecanismos de transporte en los que los movimientos se pueden describir mediante un proceso

---

<sup>5</sup>Dicha constante es igual a  $1/2d$ .

aleatorio e isotrópico, como el caso de la difusión clásica, pero que violan la ecuación 1.18 y en su lugar verifican

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle \propto Dt^\nu \quad (1.20)$$

con  $\nu \neq 1$  se denominan *difusión anómala* (Montroll y Shlesinger, 1984; Bouchaud y Georges, 1990; Ben-Avraham y Havlin, 2000), en contraposición a la difusión normal o browniana. Existen muchos fenómenos naturales en los que frecuentemente se observan procesos difusivos que se rigen por una ley como la 1.20.

Como fue indicado, cuando el exponente dinámico toma el valor  $\nu = 1$  estamos en el caso de difusión browniana o clásica en el que el movimiento aleatorio del conjunto de las partículas puede ser modelada por una ley de distribución de probabilidad Gaussiana. Si el valor del exponente es  $\nu < 1$  se dice que el sistema está en un régimen de *subdifusión*. Este tipo de difusión ha sido observado en medios altamente heterogéneos como por ejemplo en el transporte de soluto en medios porosos (Drazer y Zanette, 1999) o en el movimiento de las proteínas en el núcleo celular (Wachsmuth et al., 2000). Finalmente, cuando los valores del exponente son  $\nu > 1$  decimos que el medio está en un régimen de *superdifusión*. Se ha encontrado superdifusión por ejemplo en la migración celular (Thurner et al., 2003), el movimiento de partículas inertes en flujos turbulentos (Richardson, 1926; Shlesinger et al., 1987), disoluciones micelares (Ott et al., 1990), cristales porosos (Stapf et al., 1995), refrigeramiento por láser (Bardou et al., 2002) y flujos caóticos (Solomon et al., 1993; Paoletti et al., 2006).

Al igual que sucede con la difusión browniana la difusión anómala puede ser interpretada en términos de paseos aleatorios. Dichos paseos aleatorios cuando el medio es superdifusivo reciben el nombre de *vuelos de Lévy* (Hughes et al., 1981; Shlesinger et al., 1993) en honor del matemático Paul Lévy que fue el primero en estudiarlos por la década de los años 30 del siglo XX. Una de sus características físicas más importantes es que las partículas elementales que siguen un régimen superdifusivo, junto con periodos de relativo estancamiento, de forma aleatoria experimentan saltos entre partes muy alejadas del sistema, los *vuelos de Lévy*.

Matemáticamente, los vuelos de Lévy se caracterizan porque la varianza (o momentos de segundo orden) de las variables aleatorias que dan la distancia recorrida en cada salto,  $l$ , por la partícula estocástica diverge (Bouchaud y Georges, 1990; Shlesinger et al., 1993). En este caso, el Teorema Central del Límite ya no es aplicable. Las leyes probabilísticas estudiadas por Lévy son de la forma:

$$p(l) \sim l^{-\mu} \quad (1.21)$$

con  $2 < \mu < 3$ , que poseen media finita pero para las que los momentos de

segundo orden

$$\langle l^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} l^2 p(l) dl \quad (1.22)$$

son divergentes. En este caso la varianza de la distancia recorrida,  $\sigma^2(t) = \langle R^2(t) \rangle$ , crece de forma no lineal, concretamente siguiendo la ecuación 1.20 con  $1 < \nu < 2$ , lo que se corresponde con el régimen superdifusivo.

Finalmente indicar que cuando se asume que la velocidad de cada salto es constante los trabajos de [Klafter et al. \(1987\)](#); [Wang \(1992\)](#); [Geisel et al. \(1985\)](#) muestran que la relación entre los exponente de la difusión anómala y la distribución de Lévy es de la forma

$$\nu = 4 - \mu. \quad (1.23)$$

## 1.2. Objetivos

Los objetivos generales de este trabajo son:

- Estudiar la interacción de los principales fenómenos de transporte con los medios activos y más concretamente
- analizar la influencia de dichos fenómenos de transporte en la formación de estructuras disipativas.
- Estudiar la generalidad de los resultados obtenidos.

## 1.3. Organización del texto

El resto del texto está organizado de la siguiente forma: En el capítulo siguiente se hace una descripción de los medios y técnicas experimentales (reacción de Belousov-Zhabotinsky, inestabilidad paramétrica de Faraday) así como de los modelos teóricos de los que se ha hecho uso a lo largo del trabajo (modelos de la reacción Belousov-Zhabotinsky, campo de velocidades sinusoidal alterno, etc.).

A continuación se comienza por introducir en el capítulo 3 la noción de *vulnerabilidad*, que es un mecanismo que da lugar a la iniciación de ondas espirales en una región por la que haya pasado recientemente una onda. Inicialmente estudiada en electrofisiología cardíaca –en donde fue acuñado el término– juega un papel importante en medios activos en general, y en particular en el desarrollo de patrones en presencia de advección como veremos más adelante.

Por su parte, en el capítulo 4 se hace un estudio teórico del comportamiento de la formación de patrones en presencia de un medio advectivo

caótico cuando el medio es excitable, desde el punto de vista de los periodos del medio.

En el capítulo 5 se estudian las ondas de Faraday (en la superficie libre del fluido) para el caso en el que el fluido es la reacción de Belousov-Zhabotinsky. El estudio servirá para en el capítulo siguiente relacionar la inestabilidad paramétrica de Faraday con los resultados obtenidos en el medio activo.

En el capítulo 6 se estudia experimentalmente la interacción entre la inestabilidad paramétrica de Faraday y un sistema de reacción-difusión químico (la reacción de Belousov-Zhabotinsky) en régimen oscilante. Posteriormente en el capítulo 7 se muestra la aparición de un régimen superdifusivo en el fluido sujeto a la inestabilidad paramétrica de Faraday tanto desde el punto de vista del medio pasivo como activo.

Finalmente en el capítulo 8 se exponen las conclusiones.



## Capítulo 2

# Modelos y métodos experimentales

### 2.1. Sistema químico

La reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) y otras reacciones capaces de sustentar patrones, como la CDIMA (siglas en inglés de dióxido de cloro, yodo y ácido malónico), a parte de su interés en sí mismas, son modelos extraordinariamente útiles para mejorar nuestro conocimiento de la dinámica de sistemas complejos. En este apartado se presenta una descripción de la misma junto con las recetas usadas en el trabajo experimental.

#### 2.1.1. La reacción de Belousov-Zhabotinsky

La llamada reacción de Belousov-Zhabotinsky fue inicialmente descubierta por Boris Belousov en algún momento entre 1951 y 1958 (la fecha exacta varía dependiendo de las fuentes). Un hecho singular que caracteriza la reacción de BZ y que la hace extremadamente relevante es el hecho de que la concentración algunas especies que participan en la misma sufren una serie de oscilaciones durante un periodo de tiempo relativamente prolongado. Ha de destacarse que durante dichas oscilaciones el sistema no pasa por el punto de equilibrio, lo que implicaría una violación de la segunda ley de la termodinámica. Como consecuencia en la reacción de BZ se observan macroscópicamente oscilaciones y patrones espaciales, que son estructuras típicas de sistemas fuera del equilibrio, como se indicó en la introducción.

Esta reacción no sólo posee gran importancia desde el punto de vista físico como ya se ha mencionado, químico (su estudio dio lugar a conceptos nuevos

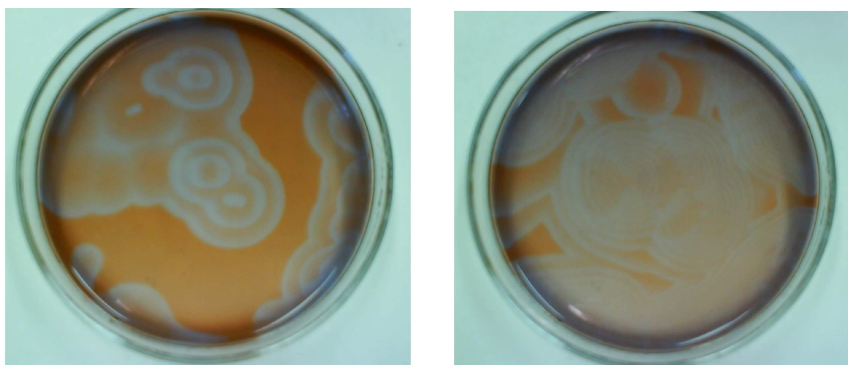


Figura 2.1: Ondas en la reacción BZ

como el de oscilador químico no lineal) y matemático (las ecuaciones que la modelan poseen interés en sí mismas) sino que además es extremadamente sugerente desde un punto de vista biológico. Al ser un ejemplo clásico de termodinámica fuera del equilibrio no fue inicialmente bien acogida por la comunidad científica de la época, al considerarse que precisamente violaba las leyes de la termodinámica.

La reacción de BZ surgió como consecuencia del trabajo de su descubridor al intentar encontrar un análogo inorgánico del ciclo de Krebs. Concretamente en la receta original se hacía reaccionar una disolución de bromato y ácido cítrico en ácido sulfúrico con iones de cerio ( $Ce^{+4}$ ). Lo que Belousov pretendía ver era la conversión del color amarillo del  $Ce^{+4}$  en el incoloro  $Ce^{+3}$ . Su sorpresa fue observar que tras volverse incolora la disolución volvía al color amarillo, y de nuevo incolora de forma repetida. Es más, observó que cuando la solución no era agitada se formaban en ella ondas de color amarillo que se propagaban por el medio.

Intentó publicar su descubrimiento en varias revistas de la Europa del este, pero le fue rechazada su publicación al ser considerado “imposible” su existencia, su única publicación sobre la reacción aparece en el libro de resúmenes sin referenciar de una conferencia sobre biología y radiación. Frustrado por este hecho, Belousov decidió abandonar la ciencia para siempre a pesar de los esfuerzos del bioquímico E.E. Schnoll para convencerle de que prosiguiese su trabajo. Belousov se limitó a transmitirle a Schnoll su receta.

Fue así como bajo la dirección de Schnoll el joven estudiante de doctorado A.M. Zhabotinsky continuó el trabajo en esta reacción, motivo por el cual la reacción recibe el nombre de Belousov y Zhabotinsky. En su trabajo Zhabotinsky hizo los primeros estudios en los que se describe el mecanismo

de la reacción al tiempo que estudió la distribución espacial de los patrones que en ella aparecen. Aún así, el trabajo de Zhabotinsky no se dio a conocer en el resto del mundo hasta una conferencia en Praga en 1968. En 1980 Belousov (fallecido en 1970), A.M. Zhabotinsky, V.I. Krinsky y G.R. Ivanitsky recibieron el premio Lenin (máxima distinción científica en la antigua Unión Soviética) por su trabajo con la reacción.

Ya en sus trabajos originales Belousov había usado la ferroína (un indicador redox que es de color rojo en forma reducida y azul en su forma oxidada) en algunos experimentos para aumentar el contraste de los cambios de color durante las oscilaciones. Zaikin y Zhabotinsky descubrieron que la ferroína por sí sola podía catalizar la reacción de BZ sin la necesidad del cerio. De esta forma quedó fijada definitivamente la receta clásica.

### 2.1.2. Preparación

Se realizaron dos tipos de experimentos: Unos en los que se deseaba eliminar la convección en el medio (vulnerabilidad) y otros en los que la convección era una parte esencial (forzamiento con la inestabilidad paramétrica de Faraday). Por ese motivo se usaron dos recetas diferentes:

#### BZ líquida

La fórmula de la reacción de BZ que ha sido usada en los experimentos es la siguiente:

Ácido sulfúrico 0,9479 *M*, ácido malónico 0,2604 *M*, bromato  
sódico 0,0594 *M*, sulfato de cerio (IV) 0,0019 *M* y ferroína 0,0008  
*M*.

Con estas concentraciones la disolución resultante oscilaba del rojo al azul mientras se mezclaba con el agitador, y en estado de reposo se podían observar ondas de fase por lo que se encontraba en régimen oscilante.

Como se observa en esta receta se están usando dos catalizadores. El motivo de usar esta receta es que tiene una duración muy prolongada aun en estado de agitación lo que permite realizar medidas con la duración necesaria.

#### BZ sobre gel

La reacción de BZ con la ferroína inmovilizada en gel de sílice (Yamaguchi *et al.*, 1991) fue preparada de la siguiente forma:

Silicato sódico al 15 % en agua, ácido sulfúrico 6 *M*, Ferroína  
0.025 *M* en proporciones 3:2:4, respectivamente. Una vez vertida sobre el disco petri y tras media hora de espera para que

gelifique sobre dicha capa se vierten una mezcla líquida con los siguientes componentes de la reacción: Ácido malónico  $1/6$  M, bromato sódico  $1/6$  M y ácido sulfúrico en diferentes concentraciones para conseguir distintas excitabilidades en el medio resultante.

Con estas concentraciones la reacción de BZ estaba en régimen excitable.

## 2.2. Modelos de la reacción de BZ

En 1968 Prigogine y Lefever (Prigogine y Lefever, 1968) publicaron su modelo de un sistema no lineal oscilante. Recibió el nombre de *Brusselator* (Tyson, 1973) por la ciudad en la que se descubrió, y daba una descripción cualitativa bastante razonable de la reacción de BZ.

Un paso importante en la aceptación por la comunidad científica de los osciladores químicos fue el desarrollo de una teoría que describía las etapas de la reacción de BZ, es decir, la sucesión de reacciones elementales que a nivel molecular conducen a la transformación final.

De todos los reactivos de la BZ el único irremplazable es el  $BrO_3^-$ . Por ejemplo, como catalizador se pueden usar varios iones metálicos tales como  $Ce^{+3}$  y  $Mn^{+2}$  o complejos metálicos como  $Fe^{+2}(phen)_3$  y  $Ru^{+2}(bpy)_3$ , donde *phen* indica fenaltrolina mientras que *bpy* indica bipyridina. Los dos últimos complejos citados suelen usarse cuando se desea observar las ondas de concentración con instrumentos ópticos por proporcionar un elevado contraste. Concretamente en este trabajo se usó la ferroína,  $Fe^{+2}(phen)_3$ .

### 2.2.1. Modelo FKN

Field, Körös y Noyes propusieron el primer modelo realista capaz de explicar el comportamiento cualitativo de la reacción de BZ (Noyes et al., 1972a,b). Su modelo, conocido como FKN, involucra más de veinte pasos elementales y especies químicas. A pesar de representar un hito desde el punto de vista de la química para entender la reacción, en su momento era intratable desde el punto de vista de una simulación numérica, dejando ya de lado la búsqueda de las soluciones analíticas.

El modelo FKN fue posteriormente simplificado por Field y Noyes, quienes usando aproximaciones de cinética química consiguieron reducirlo a sólo tres variables de la concentración ( $HBrO_2$ ,  $Br^-$  y  $Ce^{+4}$ ) manteniendo las características esenciales de la reacción completa (Field y Noyes, 1974). Este modelo recibió el nombre de *Oregonator* por la ciudad en la que fue creado, y su esquema se muestra en la tabla 2.1.

Reacción	Velocidad de reacción
$A + Y \rightarrow X + P$	$r = k_3AY$
$X + Y \rightarrow 2P$	$r = k_2XY$
$A + X \rightarrow 2X + 2Z$	$r = k_5AX$
$2X \rightarrow A + P$	$r = k_4X^2$
$B + Z \rightarrow \frac{1}{2}fY$	$r = k_cBZ$

Cuadro 2.1: Esquema de las reacciones que intervienen en el modelo del Oregonator donde  $A = [HBrO_3^-]$ ,  $B$  son las concentraciones de especies orgánicas oxidables,  $P = [HOBr]$ ,  $X = HBrO_2$ ,  $Y = [Br^-]$  y  $Z$  la concentración del catalizador, por ejemplo  $[Ce^{+3}]$ . Finalmente las  $k_i$  indican constantes de velocidad.

Las ecuaciones que describen la velocidad de las reacciones quedan expresadas según la tabla 2.1

$$\frac{dX}{dt} = k_3AY - k_2XY + k_5AX + 2k_4X^2 \quad (2.1)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_3AY - k_2XY + \frac{1}{2}fk_cBZ \quad (2.2)$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_5AX - k_cBZ \quad (2.3)$$

Tomando variables adimensionales

$$x = \frac{2k_4X}{k_5A}, \quad y = \frac{k_2Y}{k_5A}, \quad z = \frac{k_c k_4 B Z}{(k_5 A)^2}, \quad \tau = k_c B t \quad (2.4)$$

las ecuaciones 2.1-2.3 se transforman en

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon} [qy - xy + x(1 - x)] \quad (2.5)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon'} (-qy - xy + fz) \quad (2.6)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z \quad (2.7)$$

con los parámetros adimensionales

$$\varepsilon = \frac{k_c B}{k_5 A}, \quad \varepsilon' = \frac{2k_c k_4 B}{k_2 k_5 A}, \quad q = \frac{2k_3 k_4}{k_2 k_5} \quad (2.8)$$

### 2.2.2. Oregonator de dos variables

Tyson (Tyson, 1977, 1979) redujo aún más el modelo del Oregonator a un sistema de tan sólo dos variables: Una variable rápida ( $HBrO_2$ ) y una

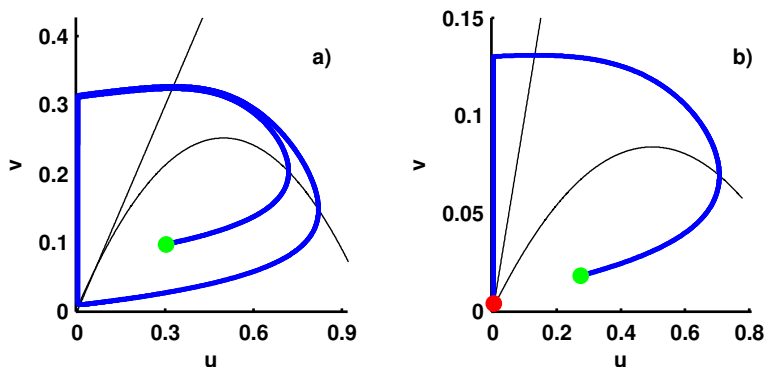


Figura 2.2: Espacio de fases del Oregonator en régimen: a) oscilante ( $f = 1$ ,  $q = 0,002$ ,  $\varepsilon = 0,05$ ) y b) excitable ( $f = 3$ ,  $q = 0,002$ ,  $\varepsilon = 0,025$ ).

variable lenta ( $Ce^{+4}$ ). Así, usando el hecho de que el parámetro  $\varepsilon'$  es mucho menor que  $\varepsilon$  y que  $\varepsilon' \ll 1$ , de forma aproximada podemos considerar que la variable rápida  $y$  está en equilibrio constante con las otras variables,  $\dot{y} \equiv 0$ , por lo que podemos asumir

$$y = \frac{fz}{q+x}. \quad (2.9)$$

Haciendo los cambios de variables  $u = x$ ,  $v = z$  y  $t = \tau$  obtenemos finalmente

$$\varepsilon \frac{du}{dt} = u - u^2 - fv \frac{u-q}{u+q} \quad (2.10)$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v \quad (2.11)$$

El modelo del Oregonator de dos variables pertenece al grupo de modelos del tipo activador e inhibidor (ver sección 1.1.2) siendo el activador la variable rápida y el inhibidor la lenta. En la figura 2.2 se muestran el espacio de fases del Oregonator en modo oscilante y excitable.

El modelo del Oregonator es capaz de reproducir cualitativamente los regímenes oscilatorio, biestable y excitable de la reacción de BZ y es mucho más realista que el modelo del Brusselator, por ejemplo, por lo que es considerado un buen modelo cualitativo. Sin embargo, ni la versión de tres variables es un buen modelo cuantitativo de la reacción de BZ ya que no incorpora la concentración total de los iones metálicos del catalizador, no es capaz de reproducir el perfil de las oscilaciones y no reproduce todas las regiones oscilatorias en su espacio de fases.

En este trabajo se ha utilizado también una versión modificada (Krug et al., 1990; Sendiña Nadal et al., 2000) de las ecuaciones 2.10-2.11

$$\varepsilon \frac{du}{dt} = u - u^2 - (\phi + fv) \frac{u - q}{u + q} \quad (2.12)$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v \quad (2.13)$$

en la que se incluye el término  $\phi$  para describir la reacción de BZ con catalizador  $Ru(bpy)_3^{+2}$ . Dicho catalizador es fotosensible, y por ello se ha usado en experimentos con forzamiento luminoso. En general los resultados obtenidos con dicho modelo se suelen considerar, quizás, más realistas, ya que la propia reacción BZ con ferroína como catalizador posee también cierto grado de fotosensibilidad. El valor de  $\phi$  viene determinado por el flujo de bromo debido a efectos fotoquímicos.

En las simulaciones realizadas para este trabajo se ha usado siempre el modelo del Oregonator de dos variables en modo excitable. Se han considerado dos conjuntos de parámetros en función de los diferentes experimentos simulados. La tabla 2.2 resume dichos conjuntos de parámetros.

	$f$	$q$	$\varepsilon$	$\phi$	$D_u$	$D_v$	$\Delta t$	$\Delta x$
Conjunto 1	3	0'002	0'2	-	1	0	0'001	0'16
Conjunto 2	3	0'002	0'05	0'002	1	0	0'001	1'00

Cuadro 2.2: Parámetros usados en las simulaciones numéricas, en donde  $D_u$  y  $D_v$  son coeficientes de difusión mientras que  $\Delta t$  y  $\Delta x$  son los pasos espaciales y temporales, respectivamente.

## 2.3. Forzamientos externos

### 2.3.1. Flujo sinusoidal alterno

La clave para lograr un mezclado eficiente está en estirar y doblar las porciones de material pasivo innumerables veces, y, como fue dicho en la introducción, los flujos caóticos son especialmente eficientes en lograrlo. Uno de los modelos más simples con los que se logra este efecto es el denominado *flujo sinusoidal alterno*<sup>1</sup>. Su campo de velocidades describe un flujo bidimensional capaz de estirar y enrollar de forma repetida las parcelas de fluido, como puede verse en el esquema de la figura 2.3.

<sup>1</sup>En la literatura inglesa: «sinusoidal shear-flow» (Ottino, 1989; Sturman et al., 2006).

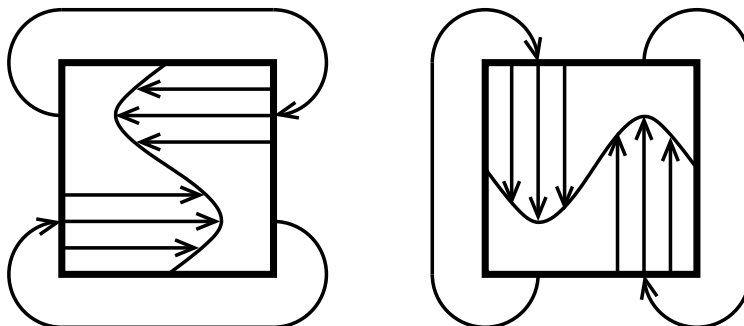


Figura 2.3: Esquema de la acción del flujo tipo «shear-flow» en un elemento de volumen con condiciones periódicas. La acción del flujo es la combinación de dos movimientos ortogonales siendo la velocidad de cada uno sinusoidal. Ambos movimientos se alternan en cada mitad del periodo.

Matemáticamente dicho campo de velocidades viene descrito por las siguientes ecuaciones

$$(V_x, V_y) = \begin{cases} \left( \frac{AL}{T_f} \sin(2\pi y + \varphi_n), 0 \right) & nT_f \leq t < (n + \frac{1}{2}) T_f \\ \left( 0, \frac{AL}{T_f} \sin(2\pi x + \varphi_{n+1}) \right) & (n + \frac{1}{2}) T_f \leq t < (n + 1)T_f \end{cases} \quad (2.14)$$

donde  $T_f$  y  $A$  son el periodo y la amplitud del flujo respectivamente,  $n$  indica el número de periodos,  $L$  las dimensiones espaciales y  $t$  el tiempo. Finalmente  $\varphi_n$  denota una fase aleatoria cuya introducción se explica en los siguientes párrafos.

Como se ve, el flujo se caracteriza por un campo cinemático muy simple definido en un cuadrado de lado  $L$  y que viene dado por una función seno que alterna su dirección en cada medio periodo,  $T_f/2$ . Es, pues, un flujo dependiente del tiempo y por tanto capaz de producir advección caótica. Los valores finitos y positivos de su exponente de Lyapunov obtenidos numéricamente por [Pierrehumbert \(1994\)](#) confirman este extremo.

El flujo sinusoidal alterno sin la fase aleatoria  $\varphi_n$  aun siendo un flujo relativamente simple, puede sin embargo exhibir un amplio comportamiento desde el punto de vista del mezclado como puede observarse al estudiar sus secciones de Poincaré ([Muzzio y Liu, 1996](#)). Así, hay regímenes en los que junto con zonas caóticas se observan regiones, denominadas «islas», en las que el flujo es muy regular. Dichas islas actúan como barreras frente al mezclado convectivo, ya que los elementos de material sólo pueden salir o entrar en los mismos mediante difusión cuyos tiempos característicos son mucho menores que los debidos a la advección caótica.

Estas barreras de transporte son debidas al efecto Kolmogorov-Arnold-Moser (KAM tori) y suelen ser frecuentes en flujos conservativos y periódicos. Precisamente para evitarlas dichas barreras es que se ha introducido la fase aleatoria,  $\varphi$ , cuyo efecto es romper la periodicidad. El valor de la fase aleatoria es escogida de forma independiente para cada iteración en el intervalo  $[0, 2\pi)$ .

### 2.3.2. Inestabilidad paramétrica de Faraday

Consideremos un recipiente cerrado<sup>2</sup> que alberga dos fluidos inmiscibles. Es sabido que entre ambos fluidos, una vez alcanzado el equilibrio, se formará una superficie de separación plana de tal forma que el fluido más denso ocupe la parte inferior del recipiente mientras que el de menor densidad se desplazará hacia la parte superior. Si hacemos oscilar el conjunto en la dirección vertical provocaremos que en el sistema de referencia del recipiente la gravedad quede modulada en función de la amplitud,  $a$ , y frecuencia,  $\Omega$ , de la oscilación,

$$g(t) = g_0 \left( 1 + \frac{a}{g_0} \cos(\Omega t) \right). \quad (2.15)$$

A partir de cierto umbral de dichos valores, en la superficie de separación de ambos fluidos se formarán ondas que poseerán, cuando la profundidad es finita, bien una frecuencia igual a la mitad de la frecuencia de la oscilación que las provoca, *ondas subarmónicas*, bien una frecuencia igual, *ondas armónicas*. Cuando la inestabilidad que induce el surgimiento en un determinado medio de patrones u ondas es provocada por la modulación de uno de los parámetros del sistema es costumbre referirnos a ella con el nombre de *inestabilidad paramétrica*. A su vez, se produce en el interior del fluido un campo de velocidades que ya fue descrito también por su descubridor, Faraday, quien observó una visible acumulación de partículas en el fondo del contenedor.

A partir de ahora nos referiremos a la mencionada inestabilidad con el nombre de *inestabilidad paramétrica de Faraday* (IPF) ya que, como ha quedado dicho, fue el físico británico Michael Faraday quien en 1831 primero describió dicho experimento que por el mismo motivo recibe el nombre de *experimento de Faraday*. Así mismo, las ondas que surgen en la superficie de separación se las conoce con el nombre de *ondas de Faraday*. Se trata, por lo tanto, de un experimento clásico en dinámica de fluidos que sin embargo no empezó a recibir un tratamiento teórico adecuado hasta que en el año 1954 Benjamin y Ursell (Benjamin y Ursell, 1954) estudiaron la estabilidad

<sup>2</sup>Estrictamente no sería necesario que el recipiente esté cerrado, ya que podemos considerar por ejemplo un fluido líquido y otro gaseoso como el aire, en cuyo caso el recipiente podría permanecer abierto.

lineal para el caso de fluidos no viscosos. A partir de dicha fecha el número de publicaciones relacionadas con la inestabilidad paramétrica de Faraday ha crecido enormemente por lo que una revisión bibliográfica completa va mucho más allá del presente texto. Una revisión relativamente reciente puede encontrarse en [Chen y Viñals, 1999b](#); [Müller et al., 1998](#) o [Miles y Henderson, 1990](#), aunque esta última es un poco más antigua.

Se resumen a continuación los hitos más destacados en el estudio del experimento de Faraday. Como fue dicho, la estabilidad lineal de la superficie libre fue estudiada por Benjamin y Ursell para el caso no viscoso. Para dicha situación la ecuación que describe cada uno de los modos de Fourier de la superficie libre se reduce a la ecuación de Mathieu, cuyas soluciones son bien conocidas ([Nayfeh y Mook, 1995](#)). La ecuación de Mathieu posee soluciones con la misma frecuencia (armónicos) que la de forzamiento así como con la mitad de dicha frecuencia (subarmónicos) y ambos modos son excitados al mismo tiempo para cualquier amplitud de forzamiento no nula, lo cual no es realista. El límite de pequeñas viscosidades fue considerado por Landau y Lifshitz pero añadiendo un término fenomenológico de forzamiento a la ecuación de Mathieu ([Landau y Lifschitz, 1975](#)). El análisis lineal para fluidos viscosos y de profundidad finita fue realizado por Kumar y Tuckerman ([Kumar y Tuckerman, 1994](#)) en 1994 mediante una ingeniosa reformulación del problema de estabilidad mediante un problema de autovalores truncado. Trabajos experimentales posteriores mostraron excelente concordancia con dichos estudios ([Bechhoefer et al., 1995](#); [Lioubashevski et al., 1997](#)). En dichos trabajos se muestra que cuando la viscosidad está presente existe un umbral a partir del cual se generan las ondas de superficie, además, generalmente la respuesta subarmónica tiene menor disipación que la armónica por lo que es la que se induce primero. En un trabajo posterior de Kumar ([Kumar, 1996](#)) se muestra la posibilidad de observar la respuesta armónica para pequeñas profundidades del fluido, debido a una mayor disipación para longitudes de onda grandes cuando la profundidad es pequeña. Experimentalmente dicha respuesta armónica había sido observada por Müller ([Müller, 1993](#)). A finales de los años 90 del siglo pasado el interés se centró en derivar una ecuación de amplitud que permitiese estudiar la dinámica de los diferentes tipos de ondas que se habían observado en la superficie: Cuadrados, rectángulos, hexágonos, bandas, etc. Este tipo de aproximación supone que justo por encima del umbral de la inestabilidad lineal la dinámica está dominada por la lenta evolución del modo inestable lineal. Ese objetivo fue logrado por Zhang y Viñals ([Zhang y Viñals, 1996, 1997a,b](#)) para el caso de fluidos débilmente viscosos. Posteriormente Chen y Viñals presentaron una teoría débilmente no lineal para la formación de patrones que no está restringida a bajas viscosidades ([Chen y Viñals, 1999a](#)).

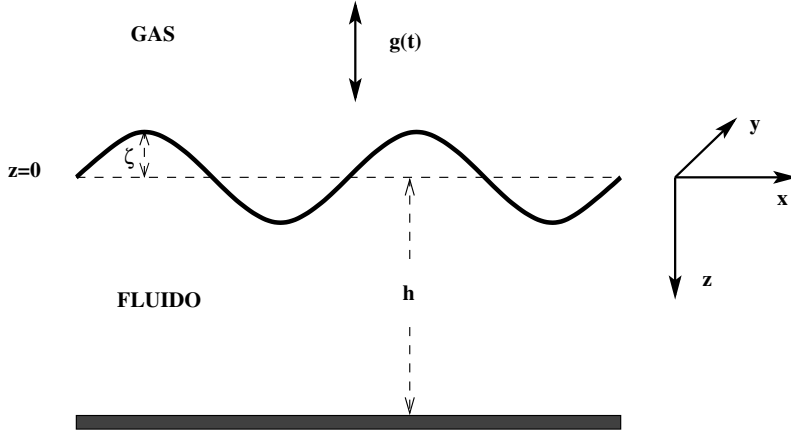


Figura 2.4: Esquema de la inestabilidad paramétrica de Faraday

### Descripción Matemática

En lo que sigue se supondrá que uno de los fluidos es el aire mientras que el otro será incompresible y newtoniano. Debido a las características del problema distinguimos de forma natural dos direcciones principales: Una horizontal al plano del contenedor (perpendicular a la dirección de la fuerza de forzamiento) y otra vertical (paralela al forzamiento). Así, usaremos la siguiente notación: Para el vector de posición usaremos

$$\mathbf{R} = (\mathbf{r}, z) \quad (2.16)$$

en donde  $\mathbf{r}$  denota el vector de posición en un plano perpendicular a la dirección de la fuerza externa

$$\mathbf{r} = (x, y) \quad (2.17)$$

y denotaremos

$$\nabla_{\mathbf{r}} = \mathbf{e}_x \partial_x + \mathbf{e}_y \partial_y. \quad (2.18)$$

Para el campo de velocidades usaremos la notación

$$\mathbf{U} = (\mathbf{V}, W) \quad (2.19)$$

en donde  $\mathbf{V}$  es la velocidad en la dirección horizontal mientras que  $W$  lo es en la vertical.

Denotaremos por  $\mathbf{n}$  al vector unitario normal a la superficie libre apuntando hacia la región del espacio ocupado por el aire, mientras que  $\mathbf{t}_1$  y  $\mathbf{t}_2$

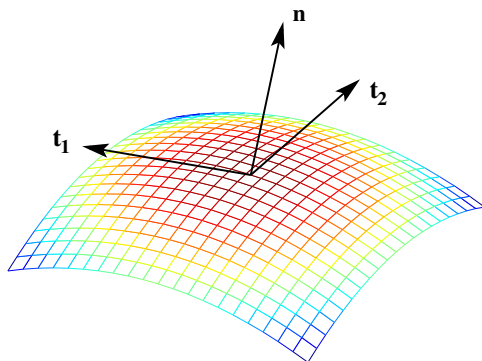


Figura 2.5: Vectores en la superficie del fluido.

representan vectores unitarios linealmente independientes y tangentes a la superficie (en principio no son ortogonales entre sí). Finalmente la posición de la interfase la denotaremos por  $\zeta(\mathbf{r}, t)$ .

El sistema físico queda matemáticamente descrito dando las ecuaciones que rigen en el interior del fluido así como las ecuaciones que describen el comportamiento en las fronteras.

### Interior del fluido

Desde un punto de vista matemático un fluido incompresible lo describimos mediante la *ecuación de Navier-Stokes* en la que interviene el campo de velocidades,  $\mathbf{U}(\mathbf{r}, z, t)$ , que determina la velocidad en cada punto en un instante dado, y el campo de presiones,  $p(\mathbf{r}, z, t)$ , en el seno del fluido. Dicha ecuación se deduce de la aplicación de la segunda ley de Newton al tener en cuenta la suma de las fuerzas que actúan sobre las partículas elementales de fluido: gradientes de presión, fuerzas de rozamiento (viscosidad) y las posibles fuerzas externas, que en el caso que nos ocupa corresponden a la modulación de la gravedad. Así obtenemos

$$\partial_t \mathbf{U} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \Delta \cdot \mathbf{U} + \mathbf{g} \quad (2.20)$$

donde  $\Delta$  es el operador laplaciano,  $\rho$  la densidad,  $\nu$  es el coeficiente de viscosidad cinemática y

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}, z, t) = -g(t) \mathbf{e}_z. \quad (2.21)$$

A este sistema debemos añadir la ley de conservación de la masa que se traduce para el presente problema en que la divergencia del campo de

velocidades ha de ser nula

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (2.22)$$

propiedad que recibe el nombre de *ecuación de continuidad*.

### Condiciones de frontera

Asumiremos dimensiones infinitas en el plano del contenedor, lo cual es razonable si éste tiene un radio muy superior a la longitud de las ondas de superficie. En la base del contenedor se asumen condiciones de no deslizamiento lo que quiere decir que tanto la velocidad como su gradiente deben ser nulos. En particular, para la componente vertical de la velocidad tenemos

$$W(z = -h) = 0, \quad \partial_t W|_{z=-h} = 0 \quad (2.23)$$

La *condición cinemática* expresa el hecho de que la superficie libre se mueve con el conjunto del fluido, es decir, la velocidad normal de un elemento de la citada superficie es igual a la velocidad del fluido en dicho punto

$$\partial_t \zeta + (\mathbf{U}(z = \zeta) \cdot \nabla_r) \zeta = W(z = \zeta) \quad (2.24)$$

Las fuerzas que actúan en la superficie libre proporcionan otras dos condiciones que podríamos denominar *dinámicas*. Para ello debemos considerar el *tensor de esfuerzos* que nos da la fuerza por unidad de área. A dichos esfuerzos contribuyen por un lado la presión y por otro la viscosidad. Teniendo en cuenta que la presión está condicionada por la acción de la modulación de la gravedad y que la viscosidad es la de un fluido newtoniano resulta que las componentes del tensor de esfuerzos son

$$T_{ij} = -\delta_{ij}p + \delta_{iz}\delta_{jz}\rho G(t)z + \rho\nu(\partial_j U_i + \partial_i U_j) \quad (2.25)$$

donde, como es usual,  $\delta$  es la delta de Kronecker y los subíndices  $i, j$  se refieren a las componentes  $x, y, z$ .

Respecto de las fuerzas tangenciales en la superficie libre, si despreciamos la viscosidad del aire, no hay ninguna fuerza que no esté presente también en el interior del fluido. Como el balance de fuerzas debe ser nulo se verifica que

$$\mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{T}(z = \zeta) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{t}_2 \cdot \mathbf{T}(z = \zeta) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.26)$$

En la dirección normal a la superficie del fluido aparece fuerzas debidas a la *tensión superficial*, que tratan de reducir la curvatura de la interfase y cuyo origen físico está en la diferente atracción que experimentan las moléculas de ambos fluidos. Las fuerzas debidas a la tensión superficial son, pues,

proporcionales a la curvatura del medio,  $\nabla \cdot \mathbf{n}$ , por lo que el balance de fuerzas en la componente normal a la interfase da lugar a la condición

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}(z = \zeta) \cdot \mathbf{n} + \sigma \nabla \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.27)$$

en donde  $\sigma$  representa el coeficiente de tensión superficial.

El experimento de Faraday en el que uno de los fluidos es el aire queda completamente descrito mediante las ecuaciones 2.20 y 2.22 en el interior del fluido y 2.23, 2.24, 2.26, 2.27 en las fronteras. A este sistema de ecuaciones lo llamaremos *sistema hidrodinámico completo* (SHC) y por claridad en la exposición lo reproducimos a continuación de forma conjunta

$$\partial_t \mathbf{U} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \Delta \cdot \mathbf{U} + \mathbf{g} \quad (2.28)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (2.29)$$

$$W(z = -h) = 0 \quad , \quad \partial_t W|_{z=-h} = 0 \quad (2.30)$$

$$\partial_t \zeta + (\mathbf{U}(z = \zeta) \cdot \nabla_{\mathbf{r}}) \zeta = W(z = \zeta) \quad (2.31)$$

$$\mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{T}(z = \zeta) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad , \quad \mathbf{t}_2 \cdot \mathbf{T}(z = \zeta) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.32)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}(z = \zeta) \cdot \mathbf{n} + \sigma \nabla \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2.33)$$

### Montaje experimental

El fluido (en nuestro caso la reacción de BZ) fue introducido en un reactor que tiene forma cilíndrica, con un diámetro de 129 mm y una altura de 720 mm. Ver esquema del montaje en la figura 2.6.

Los experimentos fueron realizadas usando un agitador electromagnético modelo TIRAvib S 511 del fabricante TIRA GmbH. Según indica el fabricante este dispositivo alcanza una fuerza pico sinusoidal de 75 N, una aceleración máxima de 50  $g_0$  (donde  $g_0$  es la aceleración de la gravedad), un desplazamiento máximo de 10 mm y un rango de frecuencias de entre 2 y 7000 Hz. El agitador es alimentado por un amplificador de potencia modelo TIRAvib BAA 120 del mismo fabricante que a su vez se alimenta de una señal sinusoidal producida por un generador de funciones modelo HP 33120A.

La aceleración del reactor es medida usando un acelerómetro piezoeléctrico modelo PCB Piezotronics 353B18 y un acondicionador de señal modelo 480C02 del mismo fabricante que el acelerómetro que amplifica la señal para ser recepcionada por un osciloscopio marca HP 54645A. El anclaje del acelerómetro puede hacerse de las siguientes formas:

1. Fijación mediante tornillos. Requiere una superficie de contacto extremadamente lisa. El fabricante sólo lo recomienda para instalaciones

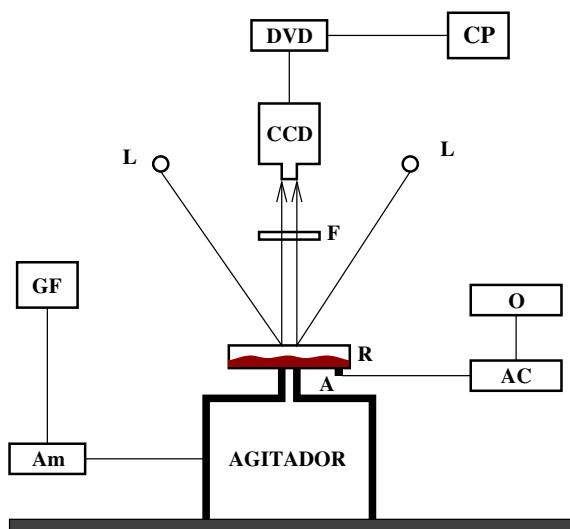


Figura 2.6: Montaje experimental donde: GF es el generador de funciones, Am es el amplificador, R el reactor, A el acelerómetro, AC el acondicionador de corriente, O el osciloscopio, F filtro óptico, L son las lámparas, CCD la cámara de vídeo, DVD la grabadora de vídeo y finalmente CP el computador personal.

permanentes o cuando se trabaja en rangos de frecuencias extremadamente altas.

2. Fijación mediante un adhesivo tipo pegamento. Al igual que el procedimiento anterior está indicado para instalaciones más o menos permanentes.
3. Fijación con un adhesivo tipo cera. Indicado para instalaciones no permanentes ya que permite montar y desmontar fácilmente el dispositivo.
4. Fijación mediante elementos magnéticos. Al igual que el caso anterior es muy cómodo para instalaciones que requieran montar y desmontar fácilmente el dispositivo.

De los métodos indicados el elegido fue el tercero ya que la preparación de la reacción de BZ requiere desmontar el reactor para cada experimento, además de facilitar su limpieza, etc.



Figura 2.7: Imagen del laboratorio con el montaje experimental.

### BZ líquida en el experimento de Faraday

La altura de la capa de reacción BZ en el contenedor fue escogida de  $2\text{ mm}$  de altura y fue preparada usando la fórmula descrita en el apartado 2.1.2. Esta receta fue elegida debido a que se observó que la reacción BZ así preparada presentaba una duración superior a la media hora en agitación. Este hecho es relevante ya que el tiempo que necesitan las estructuras de Faraday para estabilizarse puede ser largo y a ese tiempo aún hay que añadirle el tiempo de medición. La BZ así preparada se encuentra en régimen oscilatorio ya que una vez homogeneizada oscila globalmente durante un cierto periodo de tiempo hasta que los patrones la cubren totalmente (también son indicativos de dicho régimen los cambios de color periódicos al ser convenientemente mezclada en el momento de la preparación). Para dicha disolución ha sido medida una densidad de  $\rho = 1067\text{ kg/m}^3$ , un coeficiente de tensión superficial de  $\sigma = 60'9\text{ mN/m}$  y una viscosidad dinámica<sup>3</sup> de  $\vartheta = 1'485\text{ mPa} \cdot \text{s}$ , ver apéndice B.

El reactor fue cubierto por una pieza de metacrilato transparente para evitar una posible contaminación por polvo de la superficie del líquido (Nicolás y Vega, 2000; Martín y Vega, 2006) así como para minimizar la evaporación. Además se ha utilizado gas inerte argón en su interior para minimizar la presencia de oxígeno. Esto se ha hecho así para conservar las propiedades químicas del fluido ya que por las características del experimento (agitación del medio) si el gas sobre la reacción BZ fuese rico en oxígeno éste entraría a

<sup>3</sup>La viscosidad cinemática será  $\nu = \vartheta/\rho = 1'39 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ .

formar parte de la reacción (Saylor y Handler, 1997) afectando a las medidas en el medio activo y posiblemente enmascarando algunos de los resultados (ver el capítulo 6). El efecto inhibitorio del oxígeno en la reacción BZ está bien documentado en la literatura (Steinbock et al., 2000; Kalishyn et al., 2005).

Durante los experimentos la temperatura de laboratorio fue mantenida constante a  $(22 \pm 0,1) ^\circ C$ . La superficie del líquido es iluminada desde arriba y grabada usando una cámara de vídeo y una regrabadora de DVD, siendo finalmente procesada dicha grabación usando un computador personal.



# Capítulo 3

## Vulnerabilidad

### 3.1. Introducción

Como se ha visto en la introducción, cuando una dinámica es excitable existe un tiempo necesario para que se recupere de una excitación al que hemos llamado *periodo de refractoriedad*. El mismo término lo usamos para referirnos al tiempo necesario para poder volver a generar una onda de excitación en un medio activo excitable. Siguiendo esta última definición podemos definir un periodo de refractoriedad tanto en medios activos oscilantes como biestables, y en general cualquier medio en el que se puedan generar ondas de excitación.

Dicho periodo de refractoriedad tiene una gran trascendencia tanto para la dinámica de las ondas como también en el tipo de ondas a que puede dar lugar una excitación. Al ser una propiedad tan importante en todos los procesos que tienen que ver con la generación y comportamiento de las ondas de excitación merece un estudio detallado antes de abordar la influencia de las interacciones advectivas en los tipos de patrones observados en los sistemas de reacción-difusión.

Una de las propiedades más importantes de los sistemas reacción-difusión que tiene su origen en el periodo de refractoriedad es la *vulnerabilidad*. El término vulnerabilidad tiene su origen en cardiología en donde es frecuente referirse a la vulnerabilidad del músculo cardíaco. Patologías como arritmias o taquicardias se suelen asociar con la aparición de ondas espirales en el tejido cardíaco. Como se sabe las ondas espirales tienen una frecuencia mayor que las ondas concéntricas normales lo que produce interferencias con el ritmo cardíaco normal que en el caso de una persona adulta, sana y en estado no

estresado<sup>1</sup> es de entre 60 y 80 pulsaciones por minuto.

Los experimentos realizados sobre tejidos cardiacos de animales consistieron en lo siguiente (Spach et al., 1981): En las fibras nerviosas del tejido cardíaco se envía un pulso eléctrico, *onda condicionante*, y a continuación tras un cierto retardo,  $t_d$ , se vuelve a estimular eléctricamente con el fin de inducir una nueva onda, *onda condicionada*. Como resultado de ese segundo estímulo se observaron los siguientes comportamientos. Para tiempos de retardo pequeños el estímulo no pudo propagarse, *propagación tipo 0*. Si el retardo era muy grande el estímulo originó una onda similar a la onda condicionante, *propagación tipo 2*. Para ciertos valores comprendidos entre los dos extremos anteriores se observó un fenómeno, que recibió el nombre de *vulnerabilidad*, y que consistía en que el estímulo podía propagarse en ciertas direcciones pero no en otras dando lugar a una onda condicionada que se propagaba de forma anómala en relación a la onda condicionante, *propagación tipo 1*. En concreto se observó la reentrada de la onda condicionada en la zona recientemente excitada.

La primera explicación que tuvo aceptación en la comunidad científica sobre el fenómeno de la vulnerabilidad fue propuesta en 1989 por Keener y Phelps (Keener y Phelps, 1989) se basó en el hecho de que los tejidos cardiacos son discretos y anisótropos por lo que se consideró que podía deberse a un efecto de fallo de propagación (Keener, 1987, 1991; Pérez-Muñuzuri et al., 1992). Así se consideró que el pulso condicionado podría no propagarse, o propagarse a mucha menor velocidad, en determinada dirección debido a la anisotropía del medio discreto, lo que generarían extremos libres en el frente de onda que al irse curvando dan lugar a la formación de espirales. Una de las propiedades de las espirales es que permanecen rotando indefinidamente en torno a un punto lo que justificaría la reentrada observada en los experimentos.

En este trabajo se mostró que el fenómeno de la vulnerabilidad es más general y no está ligado únicamente a sistemas discretos y anisótropos (Gómez-Gesteira et al., 1994b,a; Fernández-García et al., 1994).

## 3.2. Vulnerabilidad en la reacción BZ

Para comprobar la última afirmación del párrafo anterior y que se puede encontrar el fenómeno de la vulnerabilidad en sistemas continuos e isótropos se muestra como se pudo reproducir dicho fenómeno en la reacción de BZ. Para ello se realizaron experimentos en los que la ferroína de la reacción BZ estaba fijada en un gel como se indica en el apartado 2.1.2.

---

<sup>1</sup>Al realizar deporte, por ejemplo el ritmo cardiaco se acelera.

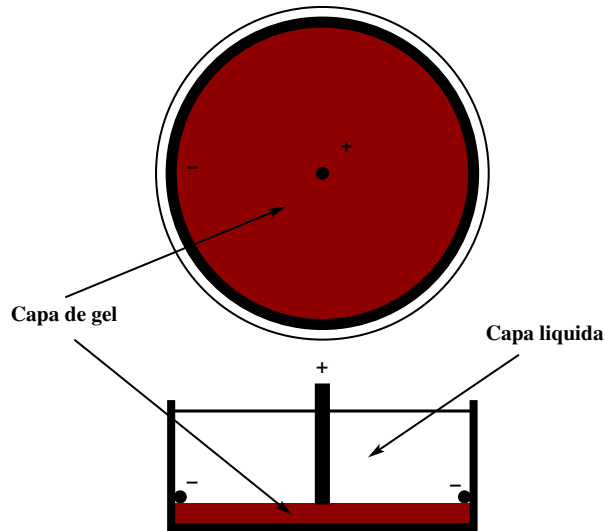


Figura 3.1: Montaje para la excitación de ondas mediante impulsos eléctricos.

## Montaje

Como reactor se usaron discos Petri de diámetro 6'1 cm sobre los que se depositaba una capa de gel de un espesor de 1 mm. La capa de líquido reactivo sobre el gel fue de 5 mm con el fin de intentar minimizar la acción del oxígeno en el mecanismo de la reacción.

Para generar de forma sistemática ondas en la reacción BZ se usaron dos métodos. El primero consistió en usar un alambre de plata (Tyson, 1985; Showalter et al., 1979; Pérez-Muñuzuri et al., 1991) de diámetro 0'3 mm con el que se toca la superficie del gel durante un periodo no superior a cinco segundos. De este modo la perturbación local termina induciendo una onda de excitación. El segundo método consistió en enviar un impulso eléctrico como muestra la figura 3.1. Los electrodos se situaron de la siguiente forma: El positivo, de 0'3 mm de diámetro, se situaba en el centro del reactor (disco Petri) y en contacto superficial con el gel. El electrodo negativo, en forma de anillo, también en contacto superficial pero en los bordes del reactor. La duración del pulso era de 1 segundo y la intensidad de 80 mA.

El proceso experimental consistió en seleccionar una onda a la que llamaremos *onda condicionante* y una pequeña región que llamaremos *punto de control* (centro del reactor en el caso de la excitación con impulso eléctrico). Se deja pasar el frente de la onda condicionante por el punto de control y una vez se haya alejado la distancia deseada de dicho punto se inicia una nueva

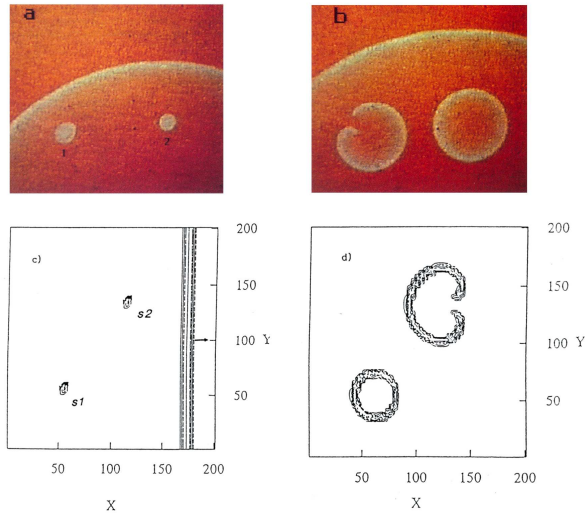


Figura 3.2: Secuencia de fotogramas en la que se aprecia la aparición de ondas continuas y discontinuas en función de la distancia a la onda condicionante, a-b. Simulación numérica en dos dimensiones en la que se aprecia el mismo comportamiento, c-d.

onda en el punto de control, la onda condicionada. Cada experimento es grabado en vídeo usando una cámara CCD para su posterior análisis usando un PC. La velocidad de la onda condicionante es medida para determinar  $t_d$ , el parámetro de control.

Magnitudes tales como la duración, forma o intensidad de la inestabilidad que da lugar a la formación de patrones en un determinado medio condicionan de forma muy importante las características del patrón resultante (Cross y Hohenberg, 1993). En nuestro caso, al menos las siguientes variables afectan a la formación de las ondas: El tamaño y la duración de la perturbación, el carácter más o menos bidimensional de la región sobre la que se induce la inestabilidad así como imprecisiones en la determinación del punto de control, etc. Para aliviar la influencia de dichas imprecisiones y que el resultado final fuera lo más representativo posible se usaron dos métodos distintos para generar las ondas, como fue indicado en los párrafos anteriores; se estudió la influencia del tamaño de la región perturbada y los efectos tridimensionales; cada experimento fue repetido hasta conseguir una estadística aceptable, y, finalmente se repitieron los experimentos mediante una simulación numérica.

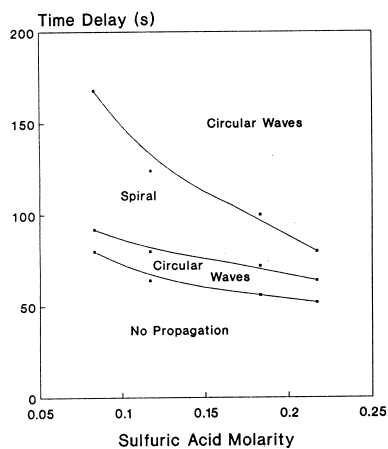


Figura 3.3: Diagrama experimental en el que se muestran los diferentes tipos de patrones observados en función de la excitabilidad del medio (concentración de ácido sulfúrico en el eje de abscisas) y el tiempo de retardo (eje de ordenadas).

## Resultados

Dependiendo del valor del tiempo de retardo, o equivalentemente de la distancia entre el frente de onda condicionante y el lugar en donde se inducía la onda condicionada se observaban diferentes comportamientos de esta última. Incrementando progresivamente dicho valor se observan los siguientes comportamientos: En primer lugar observamos una zona en la que no surge la onda condicionada, *propagación tipo 0*, seguida de una zona en la que se crea una onda circular discontinua, y, finalmente, a suficiente distancia de la onda condicionante se forman ondas concéntricas normales, *propagación tipo 2*.

Las ondas discontinuas o «incompletas» pueden tener dos destinos diferentes en función de nuevo de la distancia inicial a la onda condicionante. Así, las que se forman más próximas a ésta comienzan por espiralizar sus extremos libres pero transcurrido cierto tiempo terminan por colapsar dando lugar de nuevo a una onda circular, *propagación tipo 2*. Sin embargo, a partir de cierta distancia umbral los extremos libres no colapsan sino que continúan evolucionando dando lugar a dos espirales, *propagación tipo 1*. La zona de propagación anómala, en la que se forman las ondas espirales, es la *ventana de vulnerabilidad*.

En la figura 3.2 se observa la aparición de dos ondas una discontinua y

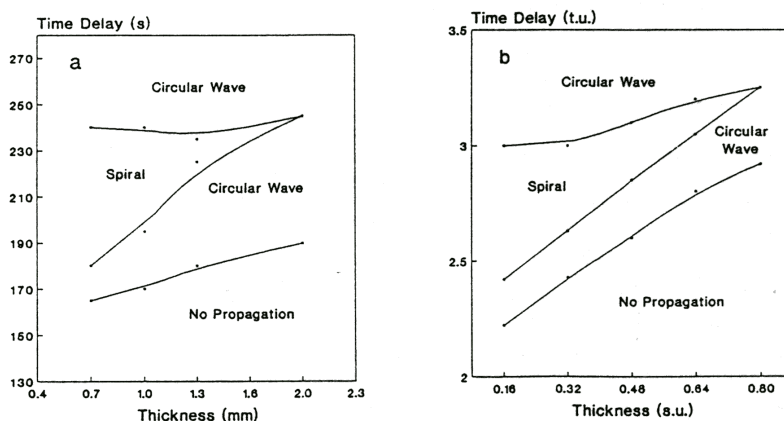


Figura 3.4: Las gráficas muestran los diferentes tipos de ondas observadas en función de la altura de la capa de gel. La gráfica de la izquierda muestra los resultados experimentales, mientras que la gráfica de la derecha muestra los resultados numéricos con el modelo del Oregonator. En este último caso el número de puntos de la red en el eje  $Z$  osciló entre 3 y 7.

otra continua a mayor distancia (y por tanto a mayor tiempo de retardo) que la primera. Estos resultados, que se resumen en la figura 3.3, reproducen el fenómeno de la vulnerabilidad en un medio continuo. Si consideramos la forma estacionaria en el tiempo de los patrones resultantes, los experimentos muestran una segunda región de ondas concéntricas, y es que que la secuencia de aparición de patrones es la siguiente: no excitación, frentes continuos, frentes discontinuos y nuevamente frentes continuos. Además, la región de vulnerabilidad decrece a medida que la excitabilidad del medio aumenta.

Se ha explorado también los posibles efectos tridimensionales. Para ello, se realizaron experimentos con diferentes espesores de la capa de gel, aunque siempre tomando dicho espesor mucho menor que el radio del reactor. Los resultados pueden verse en la figura 3.4, en donde se observa que siguen existiendo cuatro regiones y el mayor efecto sobre el tipo de onda resultante es sobre la región donde inicialmente surgen ondas espirales ya que al aumentar la dimensión vertical aumenta también la probabilidad de que las espirales colapsen y formen de nuevo ondas concéntricas. Así, la región de propagación tipo 1 decrece al aumentar la altura del gel hasta alcanzar una altura crítica, de aproximadamente 2 mm, en la que las espirales dejan de ser estacionarias en el tiempo, y las únicas respuestas observadas a la perturbación para inducir la onda condicionada son la no excitación o la formación de una onda concéntrica. En otras palabras, el aumento del espesor del gel

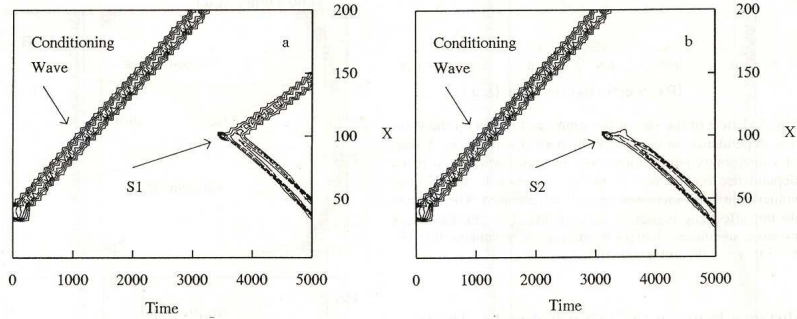


Figura 3.5: Propagación de ondas en una dimensión. En la subfigura *a* observamos propagación bidireccional para un tiempo de retardo suficientemente grande, mientras que en la región de vulnerabilidad la propagación es unidireccional, subfigura *b*.

provoca una disminución de la región en la que se observa vulnerabilidad, llegando a hacerla desaparecer si dicho espesor supera cierto valor umbral.

### 3.3. Resultados numéricos

Para simular la reacción BZ se usó el ya mencionado modelo del Oregonator con dos grados de libertad, ver 2.2.2, al que se le añadieron los correspondientes términos difusivos, ver 1.1.2

$$\begin{aligned} u_t &= \frac{1}{\varepsilon} \left( u - u^2 - f v \frac{u-q}{u+q} \right) + D_u \Delta u \\ v_t &= u - v + D_v \Delta v. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Los valores de las constantes son las del primer conjunto de parámetros de la tabla 2.2. Como ya fue mencionado, con dichos parámetros el sistema está en régimen excitable. Se escogió un valor del coeficiente de difusión de la variable inhibidora,  $D_v$ , nulo para tener en cuenta el hecho de que en los experimentos la ferroína estaba inmovilizada por el gel. Para simular el caso unidimensional se usó una red espacial de  $161 \times 5 \times 3$  puntos mientras que fueron  $161 \times 121 \times 3$  puntos en el caso bidimensional.

El método computacional fue el de Euler explícito con condiciones de contorno de flujo nulo de tal forma que el operador laplaciano se discretizó en diferencias finitas usando 2 vecinos en el caso unidimensional, mientras que para el caso bidimensional se tomaron 4 vecinos.

El mecanismo usado para simular las experiencias de laboratorio fue la siguiente: Se fija el punto de control eligiendo un punto de la red y cuando el

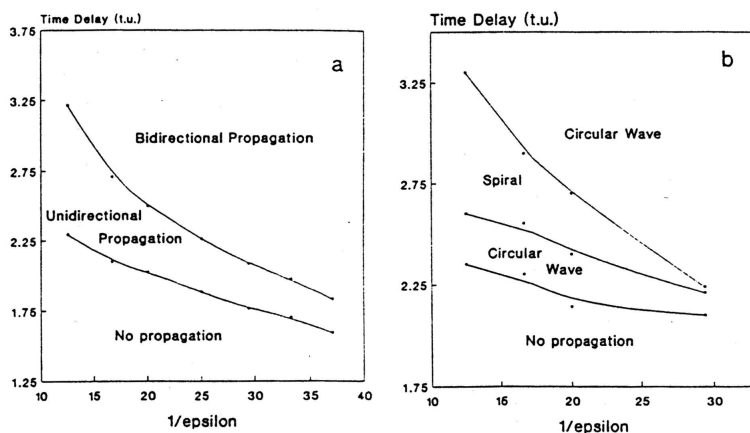


Figura 3.6: Diagrama obtenido por simulación numérica en el que se muestran los diferentes tipos de patrones observados en función de la excitabilidad del medio ( $1/\epsilon$  en el eje de abscisas) y el tiempo de retardo (eje de ordenadas). La gráfica superior corresponde al caso unidimensional mientras que la inferior corresponde al caso bidimensional.

máximo de la onda condicionante llega a dicha posición se inicializa un contador temporal hasta que dicho contador alcanza un cierto valor del tiempo de retardo,  $t_d$ . Una vez alcanzado el tiempo  $t_d$  se inicializa una perturbación en el punto de control y en algunos de sus vecinos, en total se excitan 5 vecinos en el caso unidimensional y  $5 \times 5$  para el bidimensional. La perturbación se creó aumentando el valor de  $u$  hasta hacerlo coincidir con el del máximo de la onda.

Los resultados fueron cualitativamente similares a los obtenidos experimentalmente excepto por el hecho de que en el caso unidimensional en vez de seguir la secuencia de propagación tipo 0, propagación tipo 2, propagación tipo 1 y nuevamente propagación tipo 2; a medida que aumentamos el parámetro de control se obtuvo la secuencia: No excitación o *propagación tipo 0*, frentes unidireccional o *propagación tipo 1* (figura 3.5b) y frentes bidireccionales o *propagación tipo 2* (figura 3.5a).

La diferencia estriba en que el grado de libertad adicional permite que dos ondas espirales colapsen en una única onda concéntrica cuando están suficientemente próximas, mientras que esa posibilidad no existe cuando la propagación es unidireccional. En las gráficas *a* y *b* de la figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos para los casos unidimensional y bidimensional respectivamente.

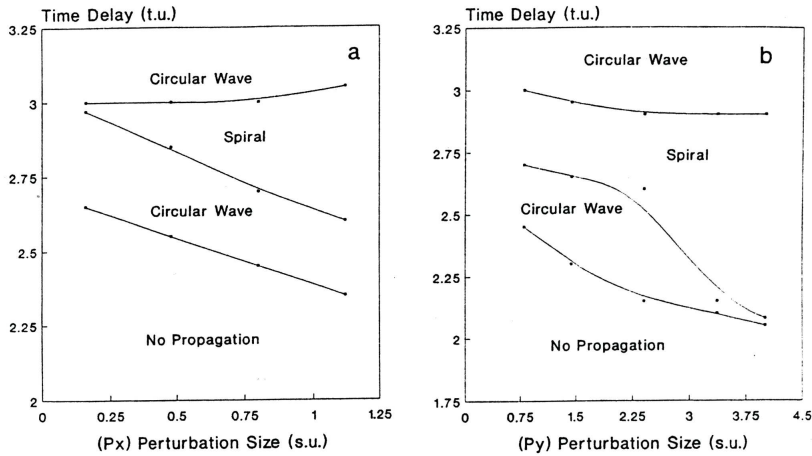


Figura 3.7: Se muestra la influencia del tamaño de la perturbación en la ventana de vulnerabilidad. En la gráfica de la izquierda dicho tamaño varía en la dirección perpendicular a la de propagación de la onda condicionante, mientras en la gráfica de la derecha el tamaño varía en la dirección paralela.

Al igual que sucede experimentalmente la región de vulnerabilidad decrece a medida que la excitabilidad del medio aumenta. En el caso bidimensional se encontró así mismo dos regiones de propagación de ondas concéntricas, confirmando de nuevo los resultados experimentales. Así mismo, y de nuevo igual que en el caso experimental, se observa (figura 3.4b) que al aumentar el espesor del medio la región de vulnerabilidad disminuye, pudiendo desaparecer para valores suficientemente grandes.

También se ha estudiado numéricamente el efecto del tamaño de la excitación con la que se induce la onda condicionada. Para ello se varió dicho tamaño tanto en la dirección de propagación de la onda condicionante ( $P_x$ ) como en la dirección perpendicular ( $P_y$ ). Los resultados se muestran en la figura 3.7 donde podemos observar que la región de vulnerabilidad se incrementa con el tamaño de la perturbación, aun que cuantitativamente el resultado es diferente dependiendo de la dirección en la que se produjo el incremento.

### 3.4. Discusión

Se ha fijado la noción de *vulnerabilidad* como un fenómeno de ciertos medios activos que hace que las ondas inducidas en los mismos por una inestabilidad en una determinada región por la que haya pasado recientemente una onda se propaguen de forma anómala. Por ejemplo, que sólo se propague en ciertas direcciones para el caso unidimensional, o que la onda estacionaria en el tiempo tenga un frente discontinuo, caso bidimensional. A la región en la que surge la propagación anómala suele llamársela *ventana de vulnerabilidad*.

Los resultados mostrados extienden la noción de vulnerabilidad observada en los experimentos de Spach (Spach et al., 1981) y los análisis teóricos de Keener Keener (1987); Keener y Phelps (1989). Se ha comprobado que el fenómeno de la vulnerabilidad no es exclusivo de medios discretos y que el fallo de propagación no es el mecanismo genérico que la explica. Es más, se ha visto que dicho fenómeno es una propiedad genérica de los medios excitables.

En la reacción BZ se ha visto que cuando se induce una onda condicionada ésta puede ser continua o discontinua dependiendo del tiempo esperado tras el paso de la onda condicionante. Además, si la distancia entre los extremos de la discontinuidad es pequeña la onda puede recuperar la continuidad. Esto está relacionado con las propiedades de las ondas espirales que cuando sus extremos libres están muy próximos colapsan y dan lugar a una onda concéntrica (Ruiz-Villarral, 1996). Por lo tanto, deberá haber una distancia umbral entre los extremos libres de un frente discontinuo para que se generen dos ondas espirales. Esta distancia de separación estará relacionada con el tamaño de la perturbación que produce la excitación.

Se ha visto como incrementando el tamaño de la perturbación en la dirección perpendicular a la de propagación de la onda condicionante da como resultado un incremento en el tamaño de la ventana de vulnerabilidad ya que aumenta la distancia entre los extremos libres de la onda condicionada que se induce. Se aprecia en la figura 3.7b que dicho incremento no es monótono, lo que es debido al hecho de que existe un tamaño crítico entre los extremos libres a partir del cual no se produce la aniquilación de las dos espirales en una onda concéntrica. Así, para valores del tamaño de la perturbación próximos a esa distancia crítica pequeñas variaciones tienen un efecto considerable en el tamaño de la ventana de vulnerabilidad.

Por otra parte, un incremento del tamaño de la perturbación en la dirección paralela a la de propagación del frente de onda condicionante también provoca un incremento del tamaño de la ventana de vulnerabilidad ya que se está aumentando la probabilidad de tener una parte de la zona perturbada en la región de vulnerabilidad. Este efecto también existe en el caso

unidimensional.

Para medios excitables en una dimensión existe una relación aproximada (Muñuzuri et al., 1993; Starmer et al., 1993) entre el tamaño de la ventana de vulnerabilidad,  $R$ , la longitud de la región perturbada  $l$  y la velocidad de propagación de las ondas,  $v$ :

$$l/v > R \quad (3.2)$$

De esta relación se concluye que un incremento en la excitabilidad del sistema, que a su vez incrementa la velocidad de propagación del frente de onda, disminuye el tamaño de la ventana de vulnerabilidad, como se observa en las figuras 3.3 y 3.6.

Para comprender el hecho de que al aumentar el espesor del medio activo disminuya la ventana de vulnerabilidad (figura 3.4) debemos percatarnos de que la perturbación se introduce en la parte superior del medio por lo que existirá un retardo hasta que llegue a las partes inferiores. Si suponemos que la zona excitada en la parte superior comprende parte de la ventana de vulnerabilidad, pudiera ser que las zonas inferiores no estén en contacto con dicha ventana cuando la excitación las alcance. De este modo se origina una superficie de propagación que es discontinua en la parte superior y continua en la inferior. Como quiera que la difusión tiende a homogeneizar la superficie final, a mayor profundidad del medio mayor probabilidad de que la superficie termine siendo continua.



## Capítulo 4

# Medios activos excitables y mezclado

### 4.1. Introducción

Los medios excitables son medios activos muy relevantes desde el punto de vista físico, químico (reacciones de oxidación en superficies de platino) y biológico (músculo cardíaco, propagación de incendios en medios naturales) (Epstein y Pojman, 1998). La excitabilidad, por ejemplo, juega un papel básico en la transmisión de señales en los organismos vivos ya que les permite reaccionar de forma adecuada a los estímulos (excitaciones) externas. Todos los sistemas excitables pueden exhibir un comportamiento espacio-temporal realmente rico que abarca desde estructuras ordenadas formadas por ondas viajeras hasta caos espacio-temporal (Kapral y Showalter, 1993).

En dichos medios es muy frecuente que, a parte de la interacción entre elementos que proporciona la difusión, estén también presentes otros mecanismos de transporte como la advección debida a un flujo en el medio. Valga como ejemplo el de las explosiones de plancton en el océano (Abraham et al., 2000; Boyd et al., 2000). Dicho sistema puede ser descrito como la aparición y propagación de perturbaciones en un medio excitable sujeto a las corrientes oceánicas turbulentas (Neufeld et al., 2002b). Así, en los últimos años se ha incrementado de forma importante el interés en el estudio de la acción combinada de mecanismos de reacción, difusión y advección (Nugent et al., 2004; Paoletti y Solomon, 2005; Paoletti et al., 2006; Pérez-Muñuzuri, 2006; Neufeld, 2001; Zhou et al., 2003).

En trabajos realizados por Neufeld (2001); Neufeld et al. (2002c) se describen básicamente tres tipos de escenarios desde el punto de vista de la

propagación de perturbaciones en un medio excitable. Por una parte, cuando la acción del acoplamiento advectivo es muy intensa, no se observa a penas propagación mientras que, el caso opuesto de una acción muy débil por parte del flujo, se observa la presencia de excitaciones incoherentes que se propagan por el medio. Finalmente para valores intermedios, por debajo de cierto valor umbral, lo que se observa es que las perturbaciones iniciales dan lugar a una excitación global coherente: Se forman estructuras filamentosas que terminan por cubrir completamente el sistema, haciéndose cada vez más densas, y, tras un cierto periodo de tiempo, el sistema converge globalmente hacia el estado de equilibrio.

### Oregonator y agitación

El trabajo que se expone en este capítulo se centra en estudiar las estructuras espacio-temporales presentes en un medio excitable sujeto a la acción de un flujo caótico, así como su sensibilidad a los distintos parámetros del sistema (Pérez-Muñuzuri y Fernández-García, 2007). Entre otras cosas se muestra la presencia de un cuarto régimen adicional a los ya descritos por Neufeld (2001); Neufeld et al. (2002c) cuyo estado se caracteriza por la presencia de pequeñas regiones excitadas y aisladas entre sí. Este es un hecho relevante ya que muchas veces se suele dar por asumido que el aumento de la agitación de un medio fluido no homogéneo conduce tarde o temprano a un incremento en su homogeneización espacial. Sin embargo, en la realidad se observa que tanto en procesos químicos como biológicos es frecuente encontrar ejemplos de lo contrario (Ottino, 1989; Tél et al., 2005). Las inhomogeneidades en medios químicamente activos pueden ser muy rápidamente amplificadas, y sobrevivir incluso bajo condiciones de intenso mezclado.

Como fue indicado en la introducción, matemáticamente el modelo queda descrito mediante la ecuación 1.5. En dicha ecuación la componente reactiva la describimos mediante el modelo del Oregonator de dos variables 2.12-2.13 con el segundo grupo de parámetros indicados en la tabla 2.2. Finalmente, el campo de velocidades elegido es el sinusoidal alterno descrito por las ecuaciones 2.14, según fue indicado en el apartado 2.3.1. Se asume que dicho campo es independiente de la concentración de las especies químicas en el medio.

El problema de reacción-advención-difusión ha sido integrado numéricamente usando una red cuadrada  $L \times L$  y un método implícito, Runge-Kutta de cuarto orden, para la advención y difusión. Se tomaron condiciones de contorno periódicas para los campos de concentración. Por otra parte, los valores iniciales de dichos campos son aleatorias en el espacio. Se dejó evolucionar el sistema con advención nula por  $t = 200$  u.t. (unidades temporales) y una vez transcurrido dicho tiempo el campo de velocidades tomaba un

valor no nulo.

Los resultados que se exponen en los siguientes apartados son independientes de las condiciones iniciales aleatorias así como del tiempo transcurrido hasta que el campo de velocidades toma un valor no nulo. En ausencia de advección el medio evoluciona hacia un sistema de trenes de onda con un periodo entre frentes de  $T_0$ . El modelo ha sido investigado para diferentes periodos y amplitudes del campo de velocidades. Así mismo, se ha estudiado también la influencia de la excitabilidad en los resultados obtenidos.

## Reescalado

Por conveniencia en la exposición se ha optado por reescalar las ecuaciones del modelo (Tél et al., 2005; Kiss et al., 2004) para lo cual se hicieron las siguientes transformaciones de unidades: El tiempo se mide en unidades de  $T_f$ , la distancia en unidades de  $L$ , mientras que la velocidad se mide en unidades de  $U_0 = L/T_f$ . Así la siguiente transformación de variables

$$\bar{t} = t/T_f, \quad \bar{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/L, \quad \bar{\mathbf{V}} = \mathbf{V}/U_0 \quad (4.1)$$

aplicada a la ecuación 1.5 nos conduce al siguiente sistema:

$$\frac{\partial u}{\partial \bar{t}} + (\bar{\mathbf{V}} \cdot \nabla) u = Da F_u + Pe^{-1} \nabla^2 u \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \bar{t}} + (\bar{\mathbf{V}} \cdot \nabla) v = \varepsilon Da F_v \quad (4.3)$$

donde

$$Da = T_f/\varepsilon, \quad Pe = L^2/D T_f \quad (4.4)$$

son los números adimensionales de Damköhler y Péclet respectivamente. El número de Damköhler es una medida de la relación entre las escalas temporales del flujo y del medio químico. Valores grandes de  $Da$  son indicativos de que la reacción es muy rápida en la escala temporal de la advección, mientras que para valores pequeños la reacción transcurre más lentamente que la advección. Por otra parte el número de Péclet mide la relación entre el transporte advectivo y difusivo.

## 4.2. Fragmentación de los frentes de onda

En la figura 4.1 se muestra el efecto de la advección periódica en el medio químico excitable según el modelo del Oregonator. A medida que la frecuencia de forzamiento del fluido,  $\nu_f = 1/T_f$ , se incrementa mientras mantenemos constante la amplitud,  $A$ , los patrones iniciales se modifican

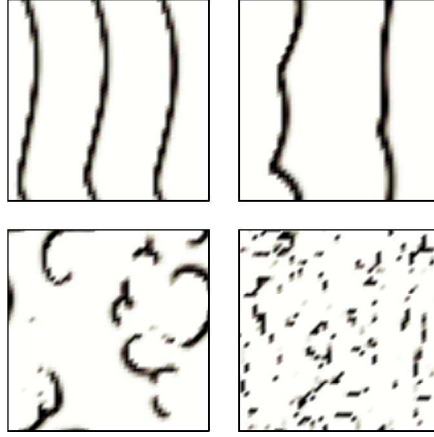


Figura 4.1: Evolución de los campos de concentración de la variable  $u$  para diferentes valores de la frecuencia de agitación,  $\nu_f$ , para el flujo periódico. Siguiendo el orden de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo los valores de forzamiento verifican:  $\log_{10} \nu_f = -1'0$  ( $Da = 200$ ),  $\log_{10} \nu_f = -0'5$  ( $Da = 63$ ),  $\log_{10} \nu_f = -0'25$  ( $Da = 35$ ), y  $\log_{10} \nu_f = 0'25$  ( $Da = 11$ ) respectivamente. Los restantes parámetros tomaron los siguientes valores:  $A = 3'4$ ,  $f = 3$ ,  $\varepsilon = 0'05$ ,  $q = 0'002$ ,  $\phi = 0'002$ ,  $D = 1$  y  $L = 50$ . Para estos parámetros el modelo es excitable y el periodo entre trenes de onda  $T_0 \approx 4'2$  *u.t.*

pasando de trenes de onda periódicos hasta llegar a un conjunto de puntos no estacionarios sin apenas relación entre sí.

Los sucesivos estiramientos y doblamientos de los elementos de fluido en la unidad de tiempo se ven incrementados al aumentar la frecuencia de agitación dando lugar a la fragmentación de los frentes de onda. Este proceso de mezclado da lugar a la ruptura de determinadas partes de la onda cuando se acumula suficiente cantidad de inhibidor frente a dicha onda de excitación. Este mecanismo se ve amplificado cuando se incrementa la amplitud de la agitación dando lugar a que la ruptura de los frentes de onda se produzca a valores menores de la frecuencia.

Una vez se produce la ruptura de los frentes de onda los distintos segmentos tienden a curvarse formando ondas espirales. A su vez, las espirales se ven afectadas de nuevo por el flujo periódico dando lugar a nuevas rupturas de frente de onda, y así sucesivamente. Este comportamiento es similar a otros observados en sistemas químicos excitables bajo la acción de campos eléctricos alternos (JTaboada et al., 1994). En dicho experimento el campo eléctrico juega el papel de un flujo advectivo periódico que sólo actuara en

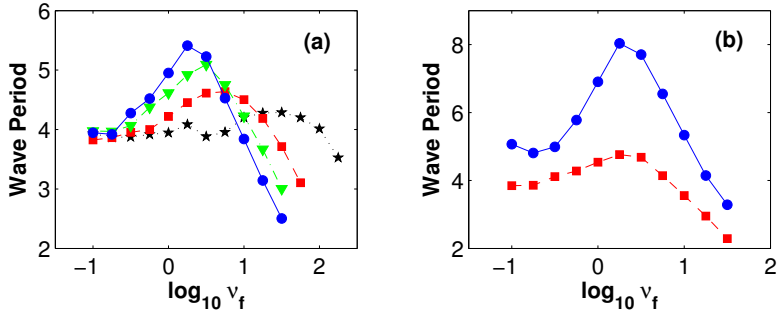


Figura 4.2: Se representan el periodo medio de las ondas en función de la frecuencia de de forzamiento  $\nu_f$  para diferentes valores de la amplitud del flujo,  $A$ , en la gráfica (a) y la excitabilidad del medio químico,  $1/\epsilon$ , en la gráfica (b). Los valores de los parámetros en la gráfica (a) son  $A = 3/4$  para la curva con círculos,  $A = 2/4$  con triángulos,  $A = 1/4$  con cuadrados y  $0/4$  con estrellas para una excitabilidad fija de  $1/\epsilon = 20$ . En la gráfica (b) la amplitud es fija,  $A = 3/4$  mientras que la excitabilidad vale  $1/\epsilon = 16$  para la curva con círculos y  $1/\epsilon = 22$  cuadrados. Los restantes parámetros toman iguales valores que en la figura 4.1.

una dirección. En el caso que nos ocupa, el flujo periódico sinusoidal alterno es capaz de producir estiramientos repetidos de los elementos de fluido, característica que es común a todo flujo advectivo caótico. Finalmente, cuando la frecuencia de forzamiento es suficientemente elevada sólo sobreviven en el sistema algunos puntos de excitación

### 4.3. Periodos del medio activo

Con la intención de caracterizar el comportamiento del medio activo se ha hecho un estudio de los periodos en el sistema. Así, los periodos se calculan para cada punto de la red como el tiempo entre dos máximos consecutivos de la concentración, obtenemos entonces una distribución de periodos. El periodo representativo del sistema será la media espacial de dicha distribución y que denotaremos por  $T$ . Observar que en el medio sin forzar dicho periodo coincide con el periodo del tren de ondas, es decir  $T = T_0$ . Por ello nos referiremos a dicho periodo como el periodo medio de las ondas en el sistema.

En la figura 4.2(a) se muestra el periodo medio de las ondas,  $T$ , como una función de la frecuencia de agitación para distintas amplitudes del flujo. Para todos los valores de  $A$ , el periodo de la onda alcanza un valor máximo

$\nu_f = \nu_{mix}$ . Este valor tiende a decrecer al incrementar el valor de la amplitud del flujo. Más adelante se discutirá este comportamiento en términos de la eficiencia del mezclado del flujo.

Al aparecer el número de Damköhler 4.4 multiplicando el término que representa la dinámica química es razonable pensar que el periodo de la onda se incrementa con la frecuencia de forzamiento, y de hecho esto es lo que se observa para valores  $\nu_f < \nu_{mix}$ . Un comportamiento similar se observa al incrementar la amplitud del flujo de forzamiento, donde, en este caso, el incremento del periodo de la onda es monótonamente creciente.

En la figura 4.2(b) se muestran los resultados al estudiar la influencia de la excitabilidad del medio,  $1/\varepsilon$ , en el periodo de las ondas. Para ello se ha usado el parámetro adimensional «looseness» (JTaboada et al., 1994), que se define como el cociente entre el periodo de la onda y el periodo de refractoriedad del medio. Dicho parámetro nos puede dar una idea del tiempo mínimo que necesita un punto para que pueda volver a ser excitado tras el paso de una onda. A medida que se incrementa la excitabilidad del medio, el valor del parámetro «looseness» decrece por lo que las ondas consecutivas pueden estar más próximas unas de otras para valores bajos de la amplitud de forzamiento lo que favorece la ruptura de los frentes de onda. Así, tenemos que los frentes de onda planos se rompen a valores más bajos de la amplitud y frecuencia de forzamiento aunque el valor de  $\nu_{mix}$  permanece constante. Para valores pequeños de la excitabilidad el periodo crece con mayor pendiente que para valores grandes. El periodo siempre decrece al aumentar la excitabilidad ya que la reacción adquiere una escala temporal más pequeña que el campo de velocidades del medio, y el mismo razonamiento es aplicable con el número de Damköhler.

## 4.4. Lunares

Cuando  $\nu_f > \nu_{mix}$  el comportamiento del sistema cambia drásticamente. Al igual que en el caso anterior, los frentes de onda son estirados y enrollados periódicamente pero ahora sin tiempo suficiente para recuperarse lo que resulta en la aniquilación del frente de onda. Únicamente en aquellas zonas en las que la eficiencia del mezclado no es lo suficientemente grande sobreviven unas pocas porciones formadas por unos pocos puntos excitados cuyo número depende del nivel de mezclado y a los que a partir de ahora nos referiremos como «lunares». Incrementando la difusión, los frentes de onda se hacen más gruesos y por tanto también más difíciles de romper. En este escenario el aumentar la difusión,  $\sqrt{DT_f}$ , hace que ahora las regiones con valores pequeños de la eficiencia de mezclado tengan que ser de mayor tamaño por lo que sólo unos pocos lunares alcanzan a sobrevivir.

#### 4.5. EXPONENTES DE LYAPUNOV Y EFICIENCIA DE MEZCLADO 57

Dicho de otra forma, como sería de esperar, un incremento en la difusión favorece una homogeneización más rápida. Los lunares que se acaban de describir vibran con una frecuencia media de  $1/T$  que aumenta linealmente tanto con la amplitud como con la frecuencia del flujo advectivo siguiendo la relación

$$\frac{1}{T} \approx mA\nu_f + \frac{1}{T_0} \quad (4.5)$$

donde  $T_0$  es el periodo de las ondas en el medio químico sin advección y,  $m$  es una constante obtenida por ajuste que se incrementa con la excitabilidad del medio. La ecuación 4.5 nos indica que los lunares vibran más rápidamente para valores grandes de la amplitud,  $A$ , con lo que resulta ser necesario valores menores de  $\nu_f$  para terminar de aniquilar los lunares que aún sobreviven antes de que podamos considerar el medio completamente mezclado. Observar en la figura 4.2(a) que las curvas son más cortas en el eje de abscisas para valores grandes de  $A$ , indicando que para valores mayores de la frecuencia de forzamiento ya no es posible medir periodos u observar ningún tipo de patrón.

### 4.5. Exponentes de Lyapunov y eficiencia de mezclado

Como ya fue indicado en la introducción, una herramienta útil para estudiar los efectos de la advección caótica son los exponentes de Lyapunov de tiempo finito (ELTF), y eso fue lo que se hizo para el caso que nos ocupa. Para la determinación de dichos exponentes se han simulado la trayectoria de 62500 partículas lagrangianas. Los parámetros usados son los mismos que los de la figura 4.1. En la figura 4.3 se muestran los exponentes de Lyapunov calculados para los mismos parámetros de la figura 4.1. Tomando el valor promedio de los ELTF, se observa que su valor medio se incrementa con la frecuencia de mezclado, así el tiempo necesario para separar dos parcelas de fluido disminuye al aumentar la frecuencia de forzamiento.

Si consideramos ahora la eficiencia de mezclado según fue introducida en 1.11 entonces lo anteriormente dicho podemos expresarlo diciendo que la eficiencia de mezclado se ve incrementada con la frecuencia de forzamiento como se muestra en la figura 4.4. Aquellas regiones en las que los ELTF son grandes es donde la advección estira los filamentos en una dirección y los encoge en la dirección perpendicular. Es decir, son las regiones donde el campo de velocidades y la difusión mejor mezclan los contenidos del fluido. Así, pues, todo frente de onda que atraviese dicha región se verá frenado o aniquilado.

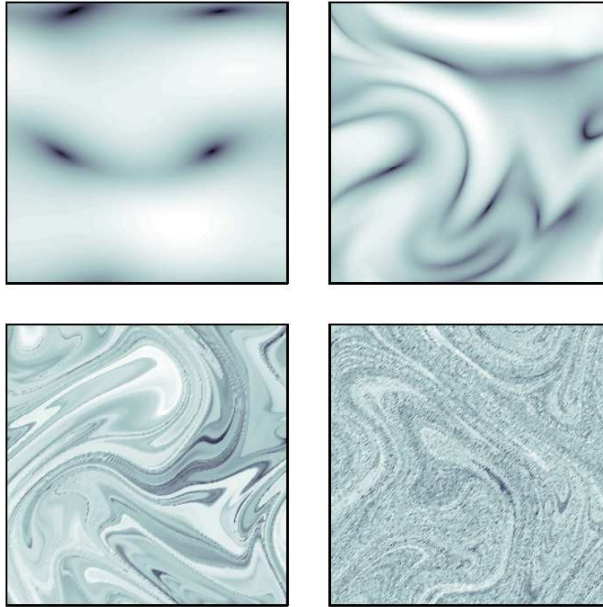


Figura 4.3: Secuencia que muestra la distribución de exponentes de Lyapunov de tiempo finito (ELTF) para distintos valores de la frecuencia de forzamiento  $\nu_f$ . Tonalidades de gris oscuro indican valores bajos de los exponentes de Lyapunov mientras que tonos más claros indican valores más elevados de los exponentes.

Cuando las frecuencias de forzamiento son bajas se forman regiones bastante grandes que son capaces de mantener cierta coherencia espacial a lo largo del tiempo. Son trasladadas y deformadas por el flujo pero conservan su identidad y no desaparecen con el mezclado subsiguiente. En este caso, se pueden producir rupturas de los frentes de onda, pero aún así grandes porciones de los mismos son capaces de permanecer enteros. Así pues, se obtendrá un mejor mezclado cuando estas grandes regiones coherentes se mezclan completamente o, al menos, se aproximan a un mezclado completo. Dicho de una forma más abstracta, se obtendrá un mejor mezclado cuando la varianza de la distribución de los exponentes de Lyapunov tiende a cero, en cuyo caso la distribución espacial a que dan lugar los ELTF tiende a un conjunto fractal.

Para los parámetros de la simulación realizada, el valor óptimo  $\nu_{mix}$  puede ser obtenido como la frecuencia mínima para la que la eficiencia de

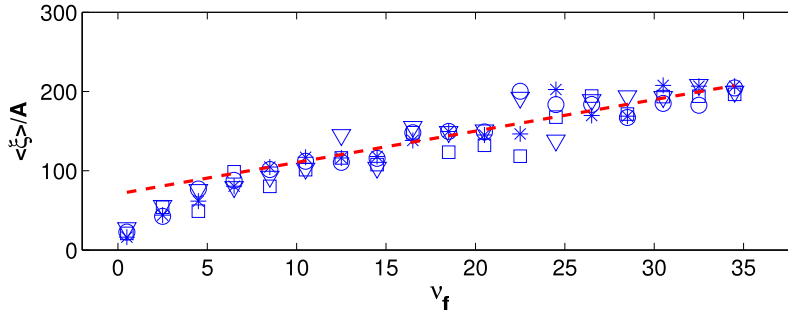


Figura 4.4: Gráfica de la media espacial de la eficiencia de mezclado normalizada por la amplitud de forzamiento,  $\langle \xi \rangle / A$ , en función de la frecuencia de forzamiento,  $\nu_f$ . La línea discontinua muestra el ajuste lineal,  $\langle \xi \rangle \sim A\nu_f$ , de los datos numéricos para  $\nu_f > \nu_{mix}$ . Los símbolos usados representan lo mismo que en la figura 4.2.

mezclado escala como  $Pe \sim \nu_f$  (ver figura 4.4), que se corresponde con el resultado obtenido con el modelo más simple de la difusión turbulenta («eddy diffusion») (Doering y Thiffeault, 2006). Así pues,  $\nu_{mix}$  es el límite inferior de las frecuencias de forzamiento para las que los lunares oscilan a un ritmo proporcional a la eficiencia de mezclado ( $1/T \sim \xi \sim A\nu_f$ ).

## 4.6. Discusión

Se han observado dos comportamientos diferentes desde el punto de vista de la formación de patrones a medida que se incrementa el mezclado del sistema. En el primero de los casos, el periodo de las ondas se incrementa a medida que decrece  $Da$  como se esperaba. La razón a la que crece el periodo se incrementa a medida que aumenta la amplitud del flujo. Resultados semejantes han sido descritos en la bibliografía (Nagypál y Epstein, 1988; Menzinger y Dutt, 1990; López-Tomás y Sagués, 1991; Ali y Menzinger, 1992; Vega et al., 1998; Kiss et al., 2004; Nolen y Xin, 2003) usando diferentes tipos de flujos y medios activos.

Por otra parte, para valores de  $\nu_f$  mayores que un cierto valor crítico  $\nu_{mix}$ , no se observaron ondas sino un conjunto de «lunares» que oscilan con un periodo que decrece a medida que decrece  $Da$ . Así pues, la homogeneización completa puede lograrse para valores altos de la amplitud pero frecuencias pequeñas.

Es, así mismo, destacable la semejanza entre las estructuras encontradas aquí con otras estructuras encontradas en sistemas reacción-difusión lla-

madas «oscilones» (Míguez et al., 2006a). En este último caso las estructuras permanecen temporalmente estacionarias con sólo una pequeña modulación periódica en tamaño y se cree que son una evidencia experimental del acoplamiento entre los modos de Hopf y Turing. En nuestro caso las estructuras tienen forma constante pero oscilan con la frecuencia impuesta externamente y se mueven con el flujo, es decir, permanecen estacionarias en un sistema de referencia móvil. De esta forma podemos establecer una analogía entre ambos casos aunque, ahora, la inestabilidad tipo Turing es inducida por convección (como las estructuras FDS) (Kærn et al., 2002b).

Más recientemente, han sido encontradas numéricamente estructuras similares en un modelo químico biestable forzado con un flujo periódico sinusoidal alterno en el que  $Da$  es lo suficientemente grande como para que en él se pueda propagar una perturbación, pero no lo suficientemente grande como para inducir un estado global homogéneo (Cox, 2006).

Esperamos que nuestros resultados sean válidos para cualquier medio excitable forzado con un flujo caótico y temporalmente periódico. Los procesos aquí descritos, que dan lugar a la ruptura sucesiva de los frentes de onda e incremento del periodo, son generales para cualquier modelo de reacción-difusión-advección en el que  $Da$  multiplica al término reactivo. Así mismo, a medida que la advección caótica se ve incrementada, sólo porciones casi puntuales, «lunares», son capaces de escapar a la homogeneización completa en regiones de la red donde la eficiencia de mezclado es menor que otras regiones adyacentes. Experimentalmente, debería ser posible observar resultados similares para montajes experimentales en los que sea posible alcanzar rangos altos de  $Da$  junto con pequeños valores de la difusión (valores altos de Péclet).

## Capítulo 5

# Estudio de las ondas de Faraday

Previamente a realizar el estudio experimental de la influencia de la inestabilidad paramétrica de Faraday (capítulo 6) en un medio activo, se ha hecho un estudio de las ondas de superficie para el que se han tenido en cuenta los parámetros reales del sistema del laboratorio.

Como fue indicado en la sección 2.3.2 el experimento de Faraday queda completamente descrito desde un punto de vista matemático mediante las ecuaciones del SHC, 2.28-2.33. Los resultados numéricos mostrados en el presente capítulo se obtuvieron a partir del tratamiento de dichas ecuaciones una vez linealizadas, lo que nos permite obtener una primera aproximación de los valores umbrales para el surgimiento de la inestabilidad de Faraday en un sistema de altura finita. En el apéndice A.1 se expone el proceso de linealización tomando como referencia la situación de equilibrio hidrostático.

### 5.1. Ondas en la superficie libre

A partir del sistema linealizado es posible obtener las ecuaciones que describen el fluido en la superficie libre. En el Apéndice A.2 se muestran los pasos que conducen a dichas ecuaciones.

Una vez llegados a este nuevo sistema, y dado que se ha supuesto que el fluido es infinitamente extenso en la dirección horizontal, procedemos a expresar los campos en la superficie del fluido en función de sus modos normales. Siguiendo a Kumar y Tuckerman (1994); Kumar (1996) el sistema que describe la superficie libre en función de los modos normales puede ser reducido a un problema de autovalores. Para ello, es necesario en primer

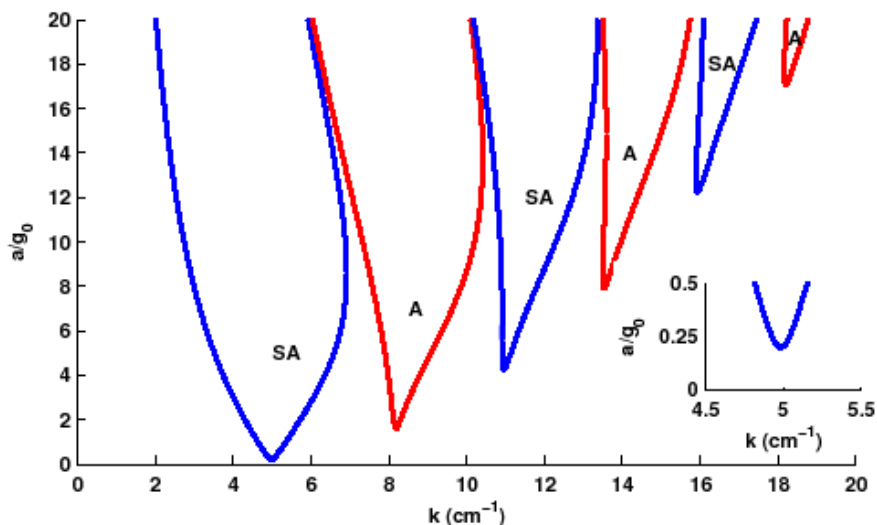


Figura 5.1: Curvas de estabilidad marginal para un experimento de Faraday con reacción BZ como fluido. La frecuencia externa de forzamiento es de  $30 \text{ Hz}$ , la altura de  $2 \text{ mm}$ , densidad  $1067 \text{ Kg/m}^3$ , tensión superficial  $60'9 \text{ mN/m}$  y viscosidad  $1'485 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Las siglas SA y A indican curva subarmónica y armónica respectivamente. En la gráfica pequeña se muestra el primer subarmónico en detalle.

lugar aplicar a dicho sistema la teoría de Floquet, lo que podemos hacer porque la gravedad efectiva en el recipiente, que es el parámetro relevante del sistema, es periódica en el tiempo. Todo este tratamiento matemático puede consultarse en el Apéndice A.3, donde el *exponente de Floquet* lo denotamos por  $\mu = \alpha + i\omega$ .

Para resolver el sistema de autovalores resultante, ecuación A.75, se suele tomar  $\alpha = 0$  ya que este valor corresponde en la teoría de Floquet con el umbral de estabilidad marginal de las soluciones. Además sólo estaremos interesados en los casos físicamente relevantes  $\omega = 0$  y  $\omega = \Omega/2$  (armónico y subarmónico respectivamente). Es más, en el intervalo  $0 < \omega < \Omega/2$  el exponente de Floquet es complejo por lo que las soluciones están acotadas y no dan lugar a inestabilidad. Numéricamente puede comprobarse que los autovalores calculados con estos valores son nulos o extremadamente pequeños por lo que las amplitudes de forzamiento tienden a infinito convirtiéndolas en físicamente irrealizables.

Fijada la frecuencia de forzamiento externo, así como los parámetros relevantes del fluido, se puede resolver el sistema de autovalores para diferentes

valores del número de onda obteniéndose curvas<sup>1</sup> como las que se muestran en la figura 5.1. En el interior de dichas curvas las soluciones no son acotadas. Es decir, a medida que se va incrementando el valor de la amplitud de forzamiento se alcanza un umbral, que se corresponde con el menor de los mínimos, a partir del cual la interfase se vuelve inestable a la formación de ondas. De esta forma queda determinada por un lado el valor de la amplitud crítica,  $a_c$ , a partir de la cual se formarán patrones en la superficie del fluido y, por otro lado, el número de onda crítico,  $k_c$ , que poseerán dichas ondas. Finalmente, la frecuencia de las ondas en superficie vendrá determinada por la curva a la que corresponda el primer mínimo en el plano  $k - a$ , es decir si es la rama subarmónica o armónica.

## 5.2. Resolución del problema de autovalores

El problema de autovalores ha sido resuelto para los parámetros del fluido usado en los experimentos, reacción de BZ líquida según la receta indicada en el apartado 2.1.2. El cálculo fue realizado mediante un programa de Matlab, ver Apéndice C.

Antes de nada indicar que para que el estudio numérico realizado sea válido la altura del fluido debe ser mucho mayor que la capa límite viscosa en el fondo del recipiente que viene dada por la ecuación  $b = \sqrt{2\nu/\Omega}$ , (Kumar, 1996). Condición que cumple nuestro estudio ya que para el rango de frecuencias al que se ha trabajado el valor de dicha capa límite es  $0'07 \leq b \leq 0'25$  (mm).

Las conclusiones más importantes del estudio numérico se resumen en la gráfica de la figura 5.2 y son:

1. Las primeras ondas en surgir en el rango de frecuencias en el que se trabajó experimentalmente, 7 a 90 Hz, son las subarmónicas.
2. Los valores de la aceleración a los que surge la primera inestabilidad oscilan entre 0'2 y 0'4, en unidades de  $g_0$ , lo que se justifica por la baja viscosidad del fluido.
3. A parte del umbral para la aparición de las primeras inestabilidades cualitativamente se observan dos ramas más de amplitudes críticas para la aparición de ondas armónicas y nuevamente subarmónicas, por este orden. Sus valores cuantitativos sin embargo no pueden considerarse representativos por estar muy alejados de la posición de equilibrio hidrodinámico donde la aproximación lineal es válida<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>Suelen denominarse lenguas de Mathieu por su forma característica y por haberse

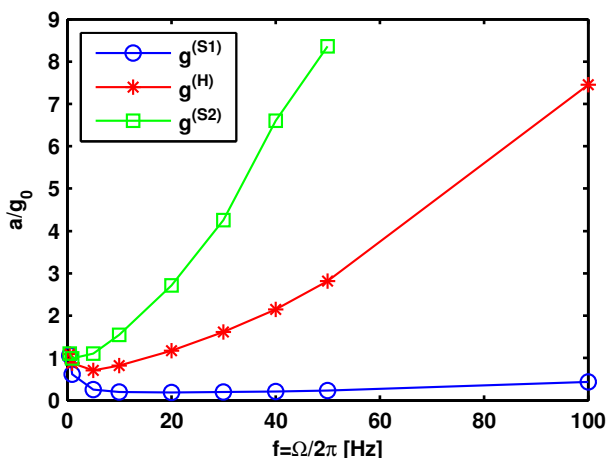


Figura 5.2: Amplitudes críticas para diferentes valores de las frecuencias de forzamiento, los demás parámetros son los mismos que en la figura 5.1. En orden ascendente, la primera curva corresponde a la primera inestabilidad que son ondas de tipo subarmónicas,  $g^{(S1)}$ , la segunda corresponde a la rama armónica,  $g^{(H)}$ , y finalmente la tercera es la segunda subarmónica,  $g^{(S2)}$ .

### 5.3. Consideraciones experimentales

Experimentalmente se ha observado que la amplitud crítica para la aparición de las ondas de Faraday está en concordancia con los resultados numéricos de la gráficas de la figura 5.2.

Para el rango de forzamientos barrido en los experimentos los tipos de onda observados en la superficie del fluido como consecuencia de la inestabilidad paramétrica de Faraday son anillos concéntricos, rectángulos/cuadrados y bandas, ver imágenes de la figura 5.3. A medida que se incrementa la amplitud de forzamiento el primer tipo de ondas en surgir para todas las frecuencias fueron anillos concéntricos, lo que quiere decir que para los parámetros del fluido y a amplitudes de forzamiento bajas los efectos debidos a los bordes no son despreciables y se reflejan en la simetría de las ondas que surgen en la interfase.

---

descrito originariamente en la ecuación de Mathieu.

<sup>2</sup>Para tener valores más representativos habría que recurrir a teorías débilmente no lineales como la desarrollada por Chen y Viñals (Chen y Viñals, 1999a).

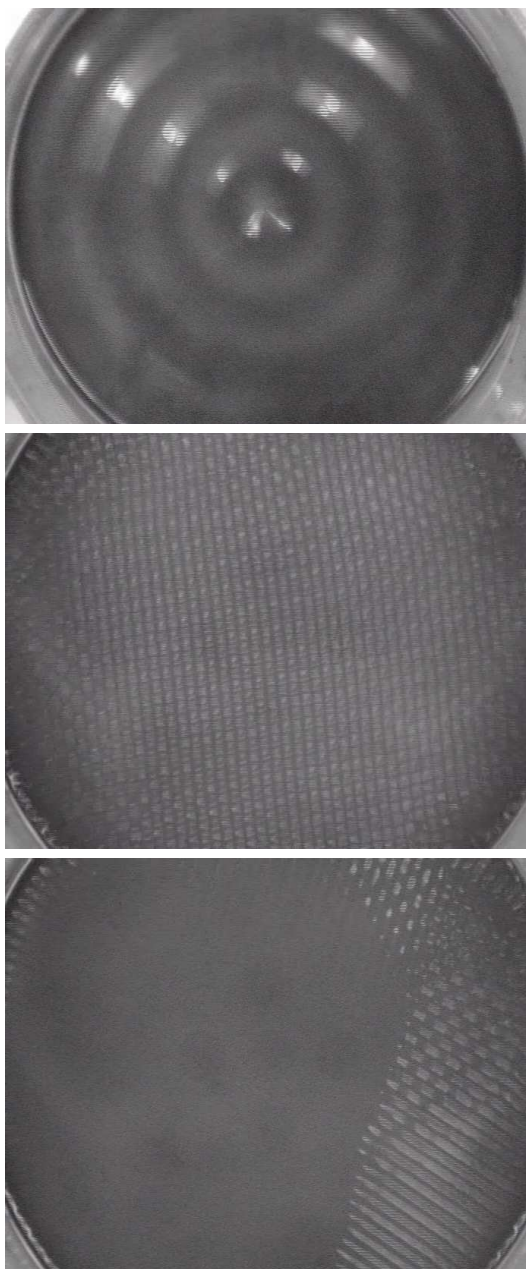


Figura 5.3: Ondas en la superficie de la reacción de BZ (pasivo). De arriba a abajo se observan anillos concéntricos, rectángulos y bandas.



## Capítulo 6

# Medios activos oscilantes y mezclado

### 6.1. Introducción

Los medios activos oscilantes describen una gran cantidad de sistemas naturales, especialmente biológicos (Danø et al., 1999; Winfree, 2000), pero también sociales (Néda et al., 2000), químicos (Kuramoto, 1984) y físicos (Wiesenfeld et al., 1996). Dichos sistemas pueden exhibir una gran variedad de patrones espacio-temporales, como ondas espirales etc., además de fenómenos de sincronización (Pikovsky et al., 2001).

El estudio de la influencia de un campo advectivo en un medio oscilante es, pues, de gran interés, (Ali y Menzinger, 1997; Menzinger y Dutt, 1990; Kærn et al., 2002a). En los estudios realizados hasta ahora (Neufeld et al., 2003; Kiss et al., 2004) se ha observado que el nivel de mezclado determina el acoplamiento global del medio. Concretamente para niveles bajos de mezclado se describe un estado de baja sincronización caracterizado porque se forman estructuras complejas con patrones filamentosos que tienden a seguir las líneas del campo de velocidades. Por una parte para niveles de mezclado altos se observan transiciones a estados de sincronización del sistema. Finalmente para valores de mezclado intermedios a los anteriormente descritos se han observado transiciones a una situación de parada oscilatoria. Desde un punto de vista experimental (Nugent et al., 2004; Paoletti et al., 2006) se han corroborado los resultados anteriores a excepción de la parada oscilatoria a regímenes intermedios anteriormente descrita. Así mismo se ha observado que el número de vórtices recorrido por el frente de onda es conmensurable con el periodo externo de forzamiento (Paoletti y Solomon, 2005).

En este capítulo se aborda el estudio experimental de la influencia en un fluido activo oscilante de un campo de velocidades. El fluido activo elegido es la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) en régimen oscilatorio, mientras que el campo advectivo es el producido por la inestabilidad paramétrica de Faraday (IPF) según fue descrito en el capítulo anterior. El punto de vista es el de estudiar los periodos de las diferentes estructuras espacio-temporales presentes en el medio en función de los parámetros del sistema. Se describirán los distintos regímenes que se observan en el medio oscilante para distintos valores de los parámetros de forzamiento, así como la relación existente entre los patrones del medio activo y las ondas de Faraday (patrones en la superficie libre del fluido) (Fernández-García et al., 2008).

Una vez preparada la disolución, introducida en el reactor y cubierta como se ha descrito en la sección 2.3.2 es agitada para eliminar los posibles patrones y se deja en reposo durante 15 *min*. Durante este tiempo la mezcla es grabada para posteriormente medir el periodo de las ondas del medio sin forzar. El periodo de las ondas de fase es usado después como unidad de tiempo natural,  $\tau$ , para la medida posterior. Una vez hecho esto y fijadas la frecuencia y amplitud de forzamiento se pone en funcionamiento el agitador durante otros 15 *min*.

Previamente a iniciarse la agitación del reactor coexisten en el sistema químico fluido varios patrones de excitación tales como espirales y anillos concéntricos. Todas ellas son formas de organización típicamente observadas en sistemas de reacción-difusión. Debido al forzamiento que supone para el medio activo la inestabilidad de Faraday, estos patrones se ven modificados en función de la frecuencia y amplitud de vibración del reactor para aparecer deformados si el forzamiento externo es débil, mientras que, cuando el forzamiento es mayor, dará lugar a nuevas estructuras.

## 6.2. De oscilante a monoestable

Así, y como consecuencia de dicho forzamiento fueron observados cuatro estados diferentes de organización en el medio activo dependiendo del nivel del forzamiento. En la figura 6.1 se muestra, para diferentes valores de frecuencia y amplitud, un esquema de dichos estados. Las líneas discontinuas con barras de error, marcadas con los nombres  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$ , muestran los diferentes valores para los que se produce el cambio de un estado a otro, dando lugar a cuatro regiones marcadas de I a IV. Los tiempos de relajación hasta que las estructuras adquieren el patrón definitivo pueden variar de segundos a minutos dependiendo también de dichos parámetros de forzamiento externo.

La región I corresponde a la situación en la que el forzamiento no es

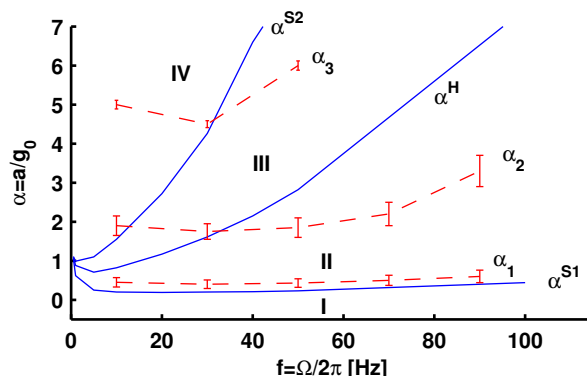


Figura 6.1: Diagrama de fases para la inestabilidad de Faraday, líneas continuas. Las líneas discontinuas con marcadores muestran las fases de la reacción BZ forzada.

lo suficientemente fuerte para que las ondas de concentración típicas de la reacción BZ sin forzar desaparezcán, siendo a lo sumo deformadas y fragmentadas. Esta situación es debida a que el flujo inducido por el experimento de Faraday es todavía débil y la dinámica del sistema sigue siendo dominada por la difusión al igual que en el medio sin forzar.

Incrementando la amplitud de forzamiento los patrones se transforman en estructuras filamentosas, región II, resultado de la competencia entre el efecto combinado de la reacción y difusión con el flujo del medio (advección) (Neufeld et al., 2002a,c; Nugent et al., 2004). Dichos filamentos tienden a organizarse formando pares de vórtices que rotan en sentidos contrarios, ver imágenes de la figura 6.2.

Las formas que adoptan las estructuras filamentosas están revelando la estructura subyacente del campo de velocidades inducido por la inestabilidad paramétrica en esta región. Si descomponemos el campo de velocidades en una parte perpendicular a la dirección de forzamiento,  $\mathbf{V}_\perp$ , y otra paralela al mismo,  $\mathbf{V}_\parallel$ , observamos que la parte perpendicular adopta la forma de pares de vórtices de gran tamaño —comparable en algunos casos a las dimensiones del reactor— que giran en sentido opuesto. La única referencia conocida por el autor sobre la aparición de este tipo de vórtices en un fluido sujeto a la inestabilidad paramétrica de Faraday se reduce a Ezersky et al. (2000). En dicho trabajo los vórtices descritos son atribuidos a defectos topológicos en la distribución de las ondas de Faraday. Indicar, así mismo, que en experimentos relacionados con el experimento de Faraday clásico, como son los experimentos consistentes en vibrar verticalmente membranas muy del-

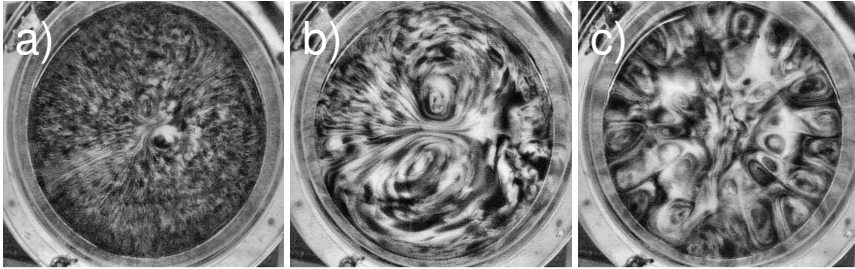


Figura 6.2: Estructuras vorticales para un forzamiento de frecuencia  $7 \text{ Hz}$  y unas aceleraciones de  $0'6$ ,  $0'8$  y  $1'1$  respectivamente, en unidades de  $g_0$ .

gadas, del tipo de películas jabonosas, también se han descrito la aparición de este tipo de vórtices (Afenchenko et al., 1998; Vega et al., 1998).

Estas estructuras vorticales son robustas, en sentido de que pueden sufrir ligeras variaciones en su tamaño pero una vez formadas son permanentes en el sistema durante todo el tiempo que dura el experimento. Para valores bajos de la frecuencia y amplitudes de forzamiento se observan dos vórtices de pequeño tamaño como se muestra en la figura 6.2a para una frecuencia de  $7 \text{ Hz}$ . Manteniendo constante la frecuencia e incrementando la amplitud se obtienen de nuevo dos vórtices pero de mucho mayor tamaño, 6.2b. Al incrementar de nuevo la aceleración con la misma frecuencia observamos que se forman dos anillos de vórtices 6.2c. Cuando las frecuencias son mayores la tendencia es a formarse un único anillo de vórtices en el perímetro del reactor.

Al continuar aumentando la amplitud de forzamiento entramos en un nuevo régimen cuando el umbral crítico  $g_2$  es superado. El cambio de régimen en esta región, III, es doble. Por un lado las ondas de Faraday pasan de ser ondas circulares concéntricas cuyo centro coincide con el del reactor, como habían sido siempre hasta ahora, a ser ondas cuadradas y/o en forma de bandas o rectángulos. Por otra parte, los patrones en el medio activo pierden la estructura permanente en forma de vórtices y surge una nueva estructura en forma de ondas globales que barren periódicamente el reactor. A partir de ahora denominaremos dichas ondas como *ondas advectivas*. La secuencia de fotogramas en la figura 6.3 muestra un ejemplo de la dinámica de este tipo de ondas. En la esquina izquierda del fotograma a) se muestra como se inicia una perturbación en el medio activo inicialmente homogéneo, dicha perturbación se propaga por todo el medio con un frente de onda laberíntico formado por filamentos, fotograma b), hasta que termina por llenar todo el reactor, fotograma c). Posteriormente, y una vez alcanzado ese estado

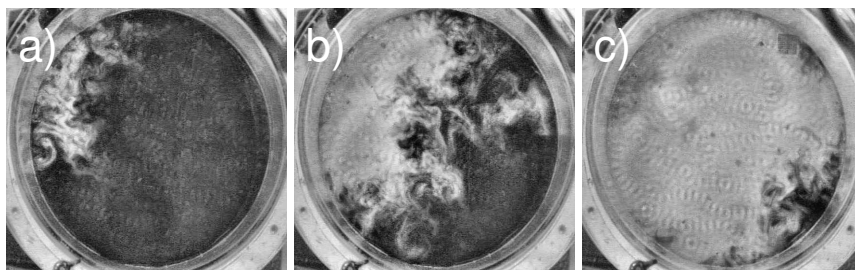


Figura 6.3: Secuencia de imágenes (de izquierdas a derecha) que muestran la propagación de ondas advectivas en la región III para un forzamiento de frecuencia de 70 Hz y amplitud  $\alpha = 2'5$ .

uniforme de «excitación», todo el medio se «relaja» de forma sincronizada hasta que vuelve a surgir una nueva perturbación y una nueva onda vuelve a barrer el sistema. Es interesante señalar que para un mismo experimento las perturbaciones tienden a surgir siempre en la misma región del reactor mientras que para experimentos diferentes cambia de forma aleatoria.

Al incrementar nuevamente la amplitud de forzamiento, y para determinadas frecuencias, el sistema entra en un nuevo régimen, región IV, que se caracteriza porque el medio activo permanece espacial y temporalmente homogéneo. Es decir, no se observa ningún tipo de patrón durante toda la duración del experimento. Este hecho se explica parcialmente porque en estos rangos de forzamiento la fortaleza del mezclado es tan intensa que impide que ninguna perturbación alcance el tamaño mínimo necesario para que se propague por el sistema. En esta región, cuando cesamos bruscamente el forzamiento, se recupera el régimen normal de patrones del medio activo. Sin embargo, para frecuencias altas, no se ha podido alcanzar el umbral crítico,  $\alpha_3$ , que delimita la aparición de dicha región ya que dicho valor escapa al alcance del agitador que se ha usado en los experimentos.

Es importante hacer referencia a las barras de error de la figura 6.1. En el error que muestran dichas barras están influyendo dos fenómenos importantes: Por un lado, como fue mencionado en el capítulo anterior, las ondas de Faraday están afectadas por histéresis. Este hecho afecta sobre todo a la amplitud umbral  $\alpha_2$  pues dicho umbral viene determinado por la transición de ondas en forma de anillos concéntricos a otro tipo de estructuras, tales como cuadrados o bandas, en la superficie libre del fluido. Por otra parte, es sabido que la reacción BZ genera burbujas. Estas burbujas, como es lógico, afectan tanto las ondas de Faraday como las ondas de concentración en la reacción BZ. Esta última fuente de incertidumbre en la medida afecta so-

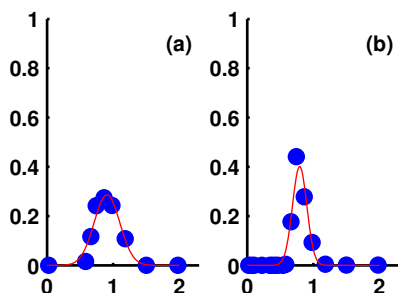


Figura 6.4: Histogramas de los periodos tomados sobre cada uno de los pixel de las imágenes grabadas para experimentos sin forzamiento externo. La gráfica (a) fue elaborada cuando las ondas de fase aún dominan el medio activo, mientras que en la (b) se muestra la situación cuando dichas ondas han sido prácticamente desplazadas por ondas de excitación. Las líneas continuas han sido puestas para realzar la distribución de puntos.

bre todo a las regiones I y II pues en las otras regiones la agitación es lo suficientemente fuerte para eliminar muchas de esas burbujas.

Los comportamientos que se acaban de describir son independientes de las condiciones iniciales del medio activo, esto es, de si inicialmente en el sistema había o no patrones, ya que exactamente el mismo comportamiento fue observado cuando el agitador se puso a funcionar inmediatamente después de haber mezclado adecuadamente la reacción y con el medio espacialmente homogéneo.

### 6.3. Periodos del medio activo

Para profundizar en el estudio sobre el medio activo del forzamiento con la inestabilidad paramétrica de Faraday se ha procedido a realizar un análisis de los distintos periodos que se encuentran en el sistema en función de diferentes valores de los parámetros de forzamiento externo.

El proceso que se ha seguido consistió en primer lugar en determinar la evolución temporal de las intensidades de gris en cada uno de los pixels en que se descomponen los fotogramas de cada una de las películas en que fueron grabados los experimentos. Con esos datos se determinaron los periodos que corresponden a cada uno de dichos pixels que corresponden al intervalo en el que fueron realizadas las medidas. Dichos periodos son un indicador del tiempo que transcurre entre la llegada de dos frentes de onda consecutivos a la posición que representa cada pixel. Esos frentes de onda serán espirales

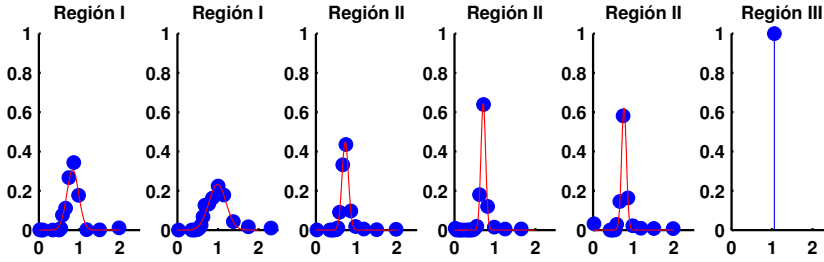


Figura 6.5: Histogramas con las distribuciones de periodos tomados sobre cada uno de los pixel de las imágenes grabadas para diferentes experimentos con frecuencia externa de forzamiento fija de 30 Hz y amplitudes de izquierda a derecha de 0'3, 0'4, 0'7, 1'2, 1'7 y 3'0 en unidades de  $g_0$ . Al igual que en la gráfica 6.4, las líneas continuas han sido puesta para realzar la distribución de puntos.

u ondas concéntricas en el caso del medio sin forzar, sus equivalentes deformadas en la región I, filamentos en el caso de la región II mientras que en la región III corresponderán a las ondas advectivas.

En primer lugar, y para comprender mejor el caso forzado, se ha analizado la distribución de periodos del medio activo sin forzar. En este caso se pueden distinguir dos situaciones distintas. Por una parte una situación transitoria, recién introducida la reacción BZ en el reactor y con el medio totalmente homogeneizado se observan ondas de fase típicas en los medios de reacción-difusión en régimen oscilatorio como el usado para el presente experimento. Poco tiempo después las ondas de fase comparten su presencia con ondas surgidas de las primeras inhomogeneidades originadas en el sistema. Finalmente se alcanza el «equilibrio» cuando las ondas de fase dejan de estar presentes en el medio debido a que éstas tienen un periodo mayor que las ondas de excitación. Como fue explicado en la introducción, el periodo de las ondas de fase está muy próximo al periodo natural de oscilación del sistema, motivo por el cual fue elegido como unidad de medida temporal para el estudio de los periodos.

En la figura 6.4 se muestran histogramas (frecuencia relativa de ocurrencias en función del periodo normalizado) de los distintos periodos de cada uno de los pixels en que se ha descompuesto cada fotograma correspondientes a medidas tomadas en una reacción BZ sin forzar en dos momentos distintos. La primera gráfica corresponde a un periodo inicial en el que las ondas de fase aún dominan la dinámica del sistema. Este hecho se ve confirmado porque el periodo de mayor frecuencia relativa,  $T_m$ , están muy próximos al periodo normal del sistema,  $T_m \simeq 1$ . La siguiente gráfica corresponde a un

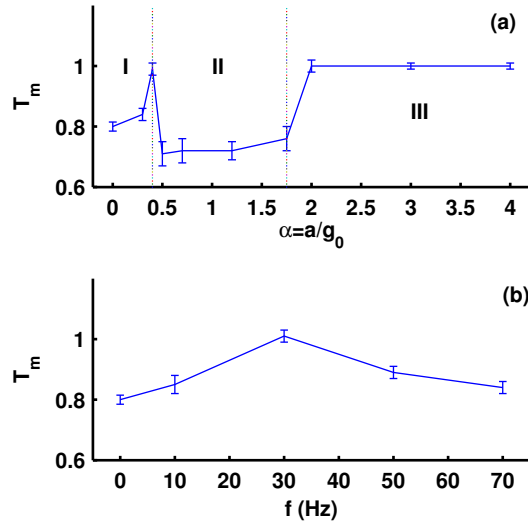


Figura 6.6: Periodos de mayor frecuencia relativa en función de la la amplitud de forzamiento, (a), y de la frecuencia de forzamiento, (b). En el primer caso la frecuencia externa ha sido fijada a  $30 \text{ Hz}$  mientras que en la segunda la aceleración externa ha sido fijada en  $\alpha = 0'4$ .

periodo en el que las ondas de excitación han desplazado casi por completo a las ondas de fase. Ahora observamos como el periodo de mayor frecuencia relativa se ha desplazado hacia valores menores,  $T_m < 1$ , como corresponde a los periodos de las ondas que ahora dominan el sistema.

Por su parte la figura 6.5 muestra el histograma de periodos para valores crecientes de la aceleración vertical del reactor. Las gráficas primera y segunda corresponden a valores de los parámetros de forzamiento en la región I. Como ya fue indicado, en esta región la difusión sigue siendo muy importante en la dinámica del medio activo. Por este motivo aún se siguen observando los patrones típicos de los medios de reacción-difusión pero ahora deformados y/o fragmentados debido a la presencia de la advección. En esta región observamos como a medida que aumenta la aceleración externa la distribución de periodos se hace más ancha y su máximo se desliza hacia el periodo natural del sistema,  $\tau$ , como consecuencia de que dichas ondas se van fragmentando y deformando cada vez más.

Las gráficas tercera a la quinta corresponden a la región II en donde las estructuras filamentosas que se agrupan formando vórtices reemplazan a las ondas dominadas por la difusión de la región anterior. La distribución de pe-

riodos desplaza ahora su máximo hacia valores menores que los encontrados en la primera región, y por tanto también menores que  $\tau$ . Igual que sucedía en la región anterior aquí también se observa como el máximo de la distribución tiende a tomar valores mayores a medida que se incrementa la aceleración de forzamiento. Finalmente, la última gráfica de la figura 6.5 corresponde a la región III. Observamos un único valor del periodo correspondiente a la onda advectiva y que, además, coincide con el periodo natural del medio sin forzar,  $\tau$ .

En la figura 6.6 se muestra los valores de los periodos de mayor frecuencia relativa,  $T_m$ , en función del forzamiento externo. En la primera gráfica de dicha figura la frecuencia externa permanece constante con un valor de 30 Hz y en ella se pueden distinguir claramente las tres primeras regiones. Observamos como en la transición de la región I a la región II los periodos máximos sufren una caída brusca debido a la formación de filamentos. Este cambio en los periodos puede explicarse por el tamaño de los filamentos cuyo frente de onda es mucho más estrecho que las ondas normales sin forzamiento y además el medio está mucho más densamente poblado por ellas. Dicho de otra forma, al adquirir más peso la advección que la difusión el periodo de vulnerabilidad del sistema sufre una caída. Si consideramos una difusión global como suma de la difusión normal más la advección lo que se acaba de indicar está de acuerdo con lo expuesto en el segundo capítulo, en donde fue indicado que un incremento en la difusión del sistema provoca una disminución en el periodo de vulnerabilidad lo que permite que la densidad de las ondas en el medio pueda ser mayor. Finalmente se distingue la región III en la que el único periodo permanece constante y coincide con el periodo natural del medio advectivo.

La gráfica (b) de la figura 6.6 muestra el comportamiento de los periodos máximos en función de las frecuencias de forzamiento cuando la amplitud de externa ha sido fijada, en el caso elegido, a un valor de 0.4 veces la aceleración de la gravedad.

## 6.4. Discusión

Se ha encontrado que cuando un medio activo y fluido es forzado paramétricamente, modulando la aceleración de la gravedad a que está sometido, éste responde modificando los patrones de excitación que originalmente exhibe cuando no está bajo la influencia del campo advectivo que dicho forzamiento induce en el medio fluido. En concreto se ha estudiado el caso de la reacción BZ en régimen oscilante, que, en condiciones normales sin forzamiento, presenta los clásicos patrones encontrados en los sistemas de reacción-difusión (espirales y ondas concéntricas). Dependiendo de las condiciones del forza-

miento se han encontrado cuatro respuestas distintas en función de los diferentes patrones de excitación observados.

Por una parte, cuando el forzamiento es débil, espirales y ondas concéntricas son aún persistentes en el medio pero a costa de perder su coherencia, ya que se han deformado alargándose en unas zonas, aumentando su curvatura en otras y a veces fragmentándose por efecto de la aparición del campo advectivo. Como consecuencia de la pérdida de coherencia los periodos en los distintos puntos del sistema tienden a aumentar a medida que se incrementa el forzamiento externo.

Al aumentar el forzamiento los patrones de difusión ya no son estables en el medio activo y surgen nuevos patrones advectivos en forma de filamentos. La estructura que adoptan es reveladora de la forma del campo de velocidades que los origina. Así, se organizan formando pares de vórtices bidimensionales de escalas en algunos casos comparables a las dimensiones del reactor y que rotan en sentidos opuestos. Dichas estructuras no guardan similitud aparente con los patrones de Faraday observados en la superficie libre del fluido, ya que como se ha mencionado con anterioridad, son en esta región y en la anterior anillos concéntricos cuyo centro coincide con el del reactor.

Incrementando nuevamente el forzamiento se produce una nueva modificación en las ondas de excitación. Al mismo tiempo, se observa por primera vez un cambio en los tipos de patrones de Faraday en la superficie libre del fluido: Desaparecen los anillos concéntricos y surgen bandas, cuadrados, etc. En este escenario, el transporte está dominado por el campo advectivo que se vuelve más fuerte en comparación con la difusión, de suerte que, las únicas estructuras coherentes que alberga el medio activo son oscilaciones globales en forma de ondas advectivas con un periodo equivalente al periodo natural de dicho medio.

Excepto en esta última región, en la que los periodos son constantes, se ha observado una tendencia creciente de los periodos con la amplitud de forzamiento externo y por tanto con la advección. Esta misma tendencia de crecimiento del periodo con la advección ya fue también descrita en el capítulo tercero. La diferencia con lo descrito entonces es que el medio activo en ese caso es excitable mientras que ahora es oscilante. Así, en el caso excitable, el periodo se incrementa hasta alcanzar un valor máximo a medida que aumenta la amplitud de forzamiento debida a la advección. A partir de ahí el periodo decrece en la medida en que los patrones en el sistema van desapareciendo (recordemos que el medio no es autooscilante). En el presente caso en el que el medio es oscilante existe un límite natural al crecimiento de los periodos,  $\tau$ . Al continuar aumentando el forzamiento el periodo decrece al entrar en la región II de filamentos. Sin embargo, y probablemente influido por ser el medio autooscilante, soporta un nuevo nivel de autoorganización

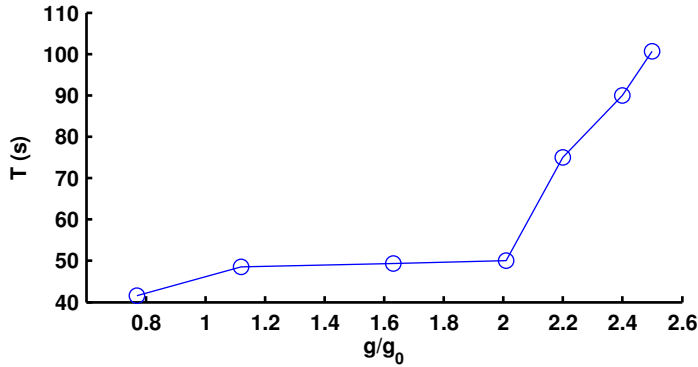


Figura 6.7: Periodos globales en experimentos de Faraday con reacción de BZ y atmósfera rica oxígeno. La frecuencia externa es de  $70 \text{ Hz}$  y los periodos ahora no están normalizados al periodo natural del sistema y se miden en segundos.

de los patrones en forma de ondas advectivas pero con un periodo similar al periodo natural del sistema.

Se ha observado, además, para frecuencias no muy altas una ausencia de patrones u homogeneización total del sistema cuando la amplitud de forzamiento externo supera un nuevo umbral. La ausencia de patrones en este régimen es explicable por la fortaleza que alcanza la amplitud del campo advectivo que «diluye» cualquier perturbación en el medio activo antes de que pueda progresar. Sin embargo, sorprende que no se produzcan oscilaciones globales como se describen en la literatura (Paoletti et al., 2006; Neufeld et al., 2003) y como sería razonable observar en un medio activo oscilante con un acoplamiento global suficientemente intenso.

Las oscilaciones globales son consecuencia de la sincronización de los distintos puntos del sistema y un campo advectivo es una forma habitual de conseguir dicha sincronización o acople en el medio. Así pues, un resultado importante del estudio realizado es que para el rango de parámetros barrido el campo advectivo generado por la inestabilidad paramétrica de Faraday es capaz de inhibir pero no de sincronizar la reacción de BZ oscilante. El motivo de que no se haya podido observar sincronización en el medio activo pudiera estar relacionado con las siguientes causas:

1. El límite del equipo experimental que no permite alcanzar los valores de la amplitud para los que el sistema sí podría sincronizarse.
2. Que para valores muy altos de la amplitud de forzamiento se produce

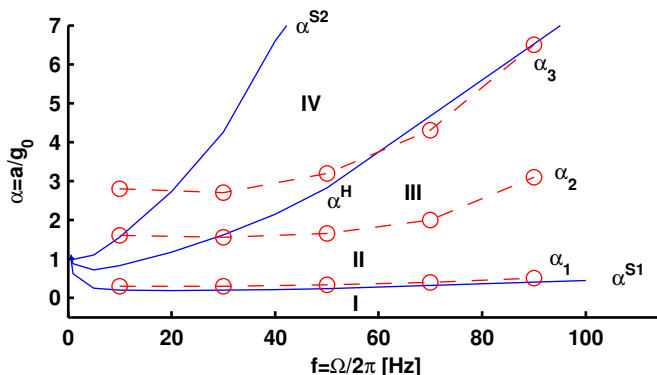


Figura 6.8: Diagrama de fases para la inestabilidad de Faraday, líneas continuas, y regiones del medio activo en atmósfera rica en oxígeno.

la ruptura de gotas que son expulsadas del fluido. Estas singularidades causadas por un cambio en la topología de la superficie imponen un límite natural en el flujo advectivo del medio especialmente cuando la altura del mismo es pequeña como es el caso tratado aquí.

En el siguiente capítulo se abordará el estudio experimental del campo advectivo generado por la inestabilidad paramétrica de Faraday desde un punto de vista estadístico.

## 6.5. Atmósfera con oxígeno

Es interesante realizar una breve reseña del caso en que los experimentos han sido llevados a cabo sin desplazar el aire por argón. Así, inicialmente los primeros experimentos para este trabajo fueron realizados en atmósfera ambiente, y, por tanto, rica en oxígeno. La observación es que los periodos de oscilación global del sistema podían alcanzar valores muy altos como puede observarse en el ejemplo de la gráfica de la figura 6.7, incrementándose con la amplitud de forzamiento.

Sí se han encontrado las mismas cuatro regiones descritas en los apartados anteriores; los valores umbrales  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  no parecen sufrir grandes variaciones; la región IV es ahora mucho más extensa y se encuentra para todos los valores de la frecuencia que se han barrido, en concreto el umbral  $\alpha_3$  disminuye de valor notablemente. Es más, los valores de los periodos en la región III ya no son constantes y se incrementan hasta que el sistema deja completamente de oscilar.

El hecho de que el valor del periodo global no se sature al incrementar el forzamiento externo llevó a sospechar que la acción inhibidora del oxígeno estaba influyendo ostensiblemente en los datos experimentales y nos persuadió de la necesidad de trabajar en atmósfera inerte. Los resultados obtenidos con argón confirmaron estas sospechas por lo que se decidió realizar el grueso de los experimentos en atmósfera inerte. Sin embargo, estos datos se espera que sean relevantes en un estudio posterior que posibilite, entre otras cosas, profundizar en el estudio de la región IV, y que se espera realizar en un futuro.



# Capítulo 7

## Medio activo y superdifusión

### 7.1. Introducción

Como ya ha sido dicho en los apartados anteriores, cuando hablamos de *difusión* nos referimos al transporte resultante del movimiento de las moléculas y que generalmente surge como respuesta a gradientes térmicos o de concentración. En contraposición, la *dispersión* es el resultado de los gradientes de velocidad advectivos en respuesta a cambios de presión o a la acción de fuerzas externas. Por lo tanto, las fuerzas que producen la difusión son independientes de las fuerzas que producen advección. Es más, la difusión, a diferencia de la advección, no induce resistencia al movimiento asociada a la viscosidad del fluido (Bird et al., 2002; Corey y Logsdon, 2003). Todo ello hace que la descripción matemática de ambos tipos de transporte sea diferente.

Sin embargo, en ciertas ocasiones, en las que la convección subyacente es debida a advección caótica o a que el flujo sea turbulento, es ventajoso evaluar el transporte como un único término que englobe la difusión y la dispersión. Este punto de vista ha resultado ser útil para tratar problemas en campos tan diversos como la física, la biología, la ingeniería química o ciencias de la tierra, etc (Bouchaud y Georges, 1990).

En un gran número de medios activos los frentes de onda se propagan a velocidad constante como consecuencia de que la *difusión*, que suele ser la principal responsable del acoplamiento entre los elementos del sistema, es el resultado de un movimiento aleatorio Gaussiano de las partículas individuales que forman el medio. Ahora bien, como ha quedado explicado en el

apartado 1.1.3 en una gran variedad de sistemas ha sido observado (Nathan et al., 2002; Brockmann et al., 2006) un tipo de difusión llamada *difusión anómala* en la que la descripción anterior ya no es la correcta. Recordemos que la difusión anómala se caracteriza porque la media temporal del desplazamiento cuadrático de las partículas que constituyen el sistema sigue un comportamiento no lineal, concretamente es potencial en el tiempo, ec. 1.20.

Como ha sido indicado en la introducción, adoptando el punto de vista de los paseos aleatorios, la superdifusión puede ser descrita mediante un tipo particular de dichos paseos denominados vuelos de Lévy. Recordemos que para dichos paseos aleatorios existe una probabilidad no nula de que una partícula experimente un salto de tamaño tan grande como se desee (motivo por el cual el segundo momento de la variable aleatoria correspondiente es divergente), ec. 1.21. Es, pues, un tipo de interacción más fuerte que la difusión normal, al poner en contacto puntos más alejados entre sí. O expresado de otra forma, da lugar a que partes alejadas entre sí en el sistema se comporten cada vez más simultáneamente, lo que en determinados casos (Paoletti et al., 2006) puede dar lugar a oscilaciones globales sincronizadas. En otras ocasiones, como se describe en este capítulo, el sistema sustenta la propagación de ondas.

Ha habido numerosos autores que han estudiado desde un punto de vista teórico el efecto que para la propagación de ondas en medios activos tiene que el sistema sea superdifusivo (Brockmann y Hufnagel, 2007). Desde el punto de vista experimental, la propagación de frentes de onda en un medio fluido y activo ha sido estudiado recientemente (Paoletti y Solomon, 2005), aunque su estudio se ha limitado a un medio prácticamente unidimensional. Así pues, creemos que son necesarios más estudios experimentales sobre los efectos de medios superdifusivos y más concretamente de los vuelos de Lévy sobre la propagación de frentes de onda.

## Superdifusión en las ondas de Faraday

Quizás una de las razones más importantes de la ausencia de trabajos experimentales en fluidos activos es la dificultad de identificar los casos en los que la dinámica de un medio activo sujeto a un flujo advectivo es accesible a los experimentos de laboratorio. Como hemos visto uno de esos casos lo brinda la inestabilidad paramétrica de Faraday. En el capítulo anterior se ha visto como en un medio activo sujeto a una inestabilidad paramétrica de Faraday, cuando el forzamiento supera cierto umbral,  $\alpha_2$ , se forman en el medio ondas globales que hemos denominado ondas de fase advectivas, ya que el mecanismo de interacción entre los distintos elementos del sistema, que es responsable de su formación, es fundamentalmente de tipo

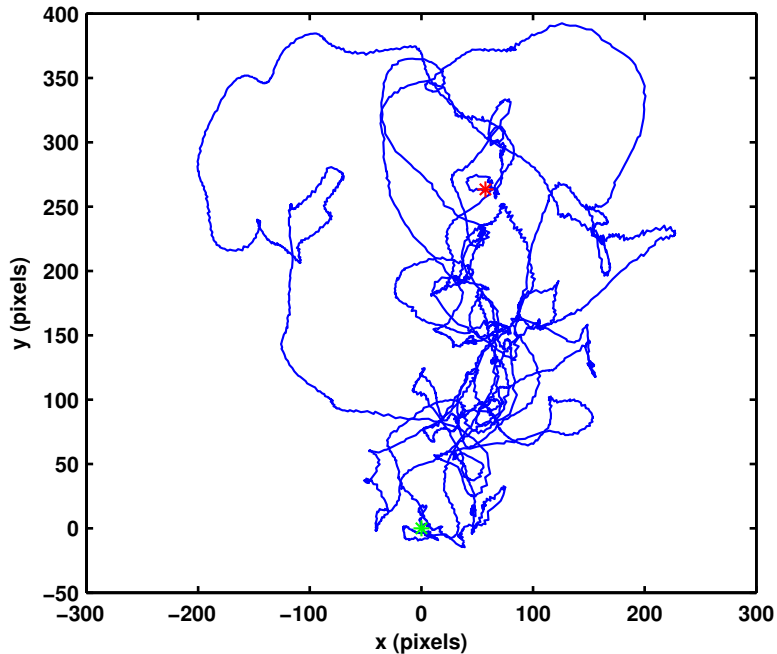


Figura 7.1: Evolución de la trayectoria de una partícula en la superficie de un fluido sometido a vibración vertical con una frecuencia de  $70 \text{ Hz}$  y una amplitud de  $2,9g_0$  durante 60 s.

advectivo. En este capítulo se expone el estudio que se ha realizado sobre la naturaleza de este mecanismo de interacción, o acoplamiento, para valores de los parámetros en los que se forman este tipo de ondas, región III, en el que se ha identificado la presencia de vuelos de Lévy en el medio fluido y se ha analizado su efecto desde el punto de vista de la propagación de ondas en el medio activo (Fernández-García y Pérez-Muñuzuri, 2008).

El montaje experimental es el mismo que se ha descrito en los capítulos anteriores incluida la fórmula empleada para preparar la reacción de BZ.

## 7.2. Estudio del medio pasivo

Regímenes brownianos así como moderadamente superdifusivos han sido encontrados en el experimento de Faraday por Ramshankar et al. (1990); Ramshankar y Gollub (1991) aunque sus experimentos fueron realizados para frecuencias de forzamiento muy diferentes de los nuestros. Por su parte

Alstrom et al. (1995); Schröder et al. (1996) estudiaron la difusión relativa entre dos partículas debida a las ondas de Faraday y concluyeron que era claramente no browniana, aunque nuevamente en frecuencias de forzamiento diferentes a las estudiadas en el capítulo anterior con la reacción de BZ. En ninguno de dichos trabajos se estudia la posibilidad de que las partículas pasivas puedan experimentar vuelos de Lévy. Así pues, se decidió analizar si para los valores de las frecuencias y amplitudes correspondientes a la región III descrita en el capítulo anterior existe difusión anómala. Además se desea estudiar la naturaleza de dicha difusión anómala y más concretamente confirmar la hipótesis de la presencia de vuelos de Lévy.

Para realizar este estudio se ha seguido la trayectoria de una partícula de látex de diámetro 2 mm durante 9 min. Finalmente dicha trayectoria es dividida en intervalos de un máximo de 6 s lo que ha permitido simular unas 90 partículas sobre las que se han hecho las estadísticas. Esta partícula siempre permanece sobre la superficie del fluido. En la figura 7.1 se muestra la evolución de dicha partícula durante un minuto.

El transporte es estudiado analizando el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en función del tiempo. Este análisis muestra que  $\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle \propto t^\nu$  con  $\nu = 1,24$  cuando la partícula es forzada con una frecuencia externa de 70 Hz y una amplitud de  $2,9g_0$ , parámetros que corresponden a la región III, donde se observaron las ondas de fase advectivas. En la figura 7.2 se muestra dicho resultado.

Para establecer si dicho valor superdifusivo es debido a la presencia de vuelos de Lévy se han estudiado tanto la distribución de los saltos como la de la duración de los mismos según las direcciones horizontal, eje X, y vertical, eje Y, a las imágenes tomadas con la cámara de vídeo. El criterio que se ha seguido para considerar que se ha iniciado un nuevo salto es que se haya producido un cambio de signo en la secuencia de las longitudes de cada salto. En la figura 7.3 se muestran los resultados obtenidos.

Así, observamos como la función de distribución de la duración de cada salto, 7.3(a), sigue una ley potencial de la forma  $P_{\Delta t} \propto t^{-\lambda}$  con  $\lambda = 2,6$ . Por su parte, la longitud de los saltos que experimenta la partícula tanto en la dirección horizontal,  $\Delta x$ , como en la vertical,  $\Delta y$ , se muestran en la gráfica 7.3(b). De nuevo se observa que dicha distribución es de la forma  $P_{\Delta x, \Delta y} \propto r^{-\mu}$  con  $\mu = 2,2$ . Ambos resultados se consideran suficientemente compatibles dado que se trata de resultados experimentales. Para corroborar esta afirmación en la figura 7.4 se representa la longitud de los saltos frente a la duración de los mismos. Como puede observarse dicha relación se puede considerar lineal, lo que además permite tomar la velocidad de la partícula en cada salto como constante. Este último hecho conlleva que la relación 1.22 es aplicable en el presente caso.

Aunque las distribuciones de probabilidad mostradas se consideran datos

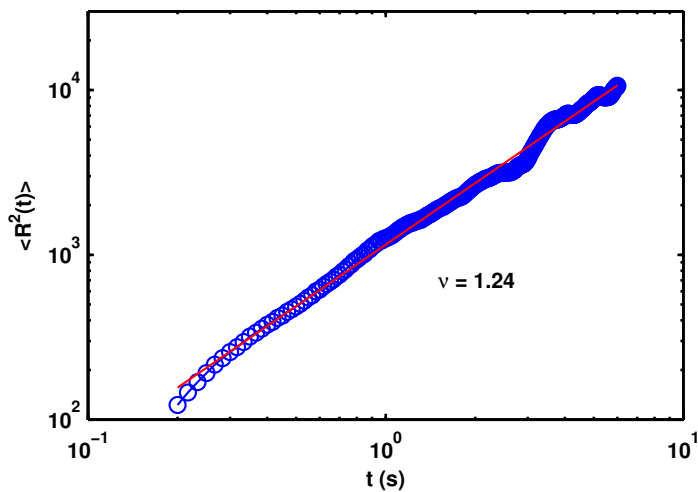


Figura 7.2: Desplazamiento cuadrático medio de las partículas para diferentes tiempos (escala logarítmica). El forzamiento externo es de  $70 \text{ Hz}$  y la amplitud de  $2,9g_0$ .

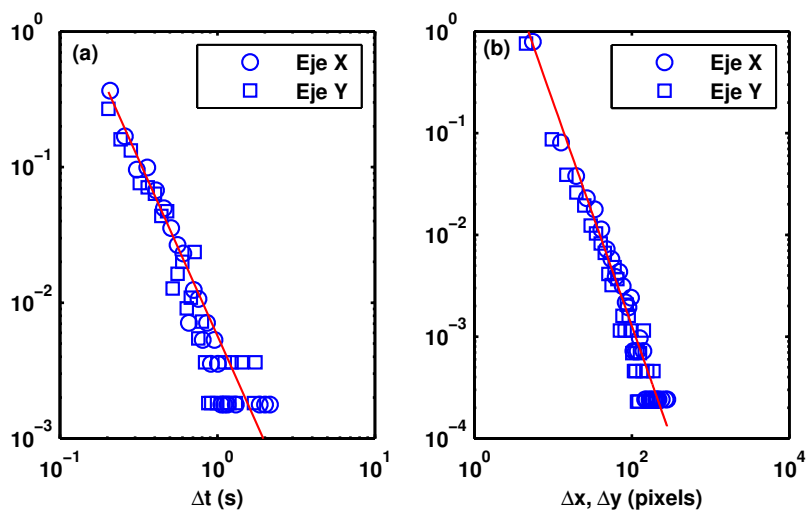


Figura 7.3: Distribuciones de Probabilidad (en escala logarítmica) de la duración de los saltos (a) y de la longitud de los saltos (b). Los respectivos exponentes de las distribuciones potenciales son  $\lambda = 2,6$  y  $\mu = 2,2$  respectivamente.

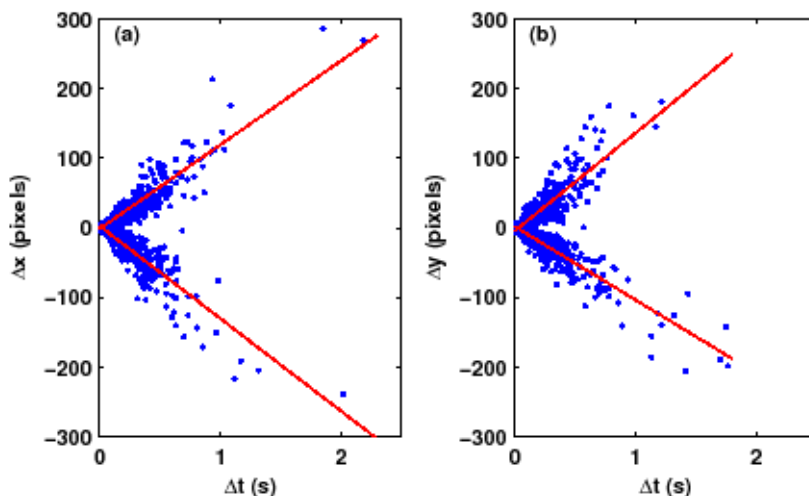


Figura 7.4: Longitud de los saltos frente a la duración de los mismos en la dirección X, gráfica (a), y en la dirección Y, gráfica (b).

suficientes para afirmar que las partículas inertes en el experimento de Faraday experimentan saltos de Lévy, para descartar totalmente que el exponente superdifusivo sea debido a la correlación de los saltos se ha estudiado también dicha correlación. En la figura 7.5 se muestra la autocorrelación de la serie con la duración de cada salto, (a), y con la longitud de los mismos en la dirección X. Ambas gráficas muestran niveles de correlación que se pueden considerar suficientemente bajos.

Tomando la misma amplitud de forzamiento externo pero con una frecuencia inferior de  $40 \text{ Hz}$  se han repetido los cálculos anteriores. El valor del exponente en dicho caso ha sido de  $\nu = 1,05$  lo que se puede considerarse prácticamente difusivo. Tomando dicho dato como preliminar, ya que no se han podido aun realizar nuevos ensayos para diferentes frecuencias, cabría afirmar que la superdifusividad aumenta con la frecuencia. Una posible interpretación de este hecho sería que en estos regímenes de frecuencias bajas los flujos tridimensionales son dominantes ya que la superficie del fluido se vuelve más rizada. Por ello la partícula que permanece en la superficie del fluido se ve poco afectada por la presencia de estos fluidos tridimensionales. Así, bajo la superficie libre del fluido la advección contribuye positivamente a los vuelos de Lévy y a la propagación del frente de onda más allá de la posición media del frente. Por otra parte, para valores altos de la frecuencia de forzamiento, el flujo bidimensional es suficiente para mover partículas

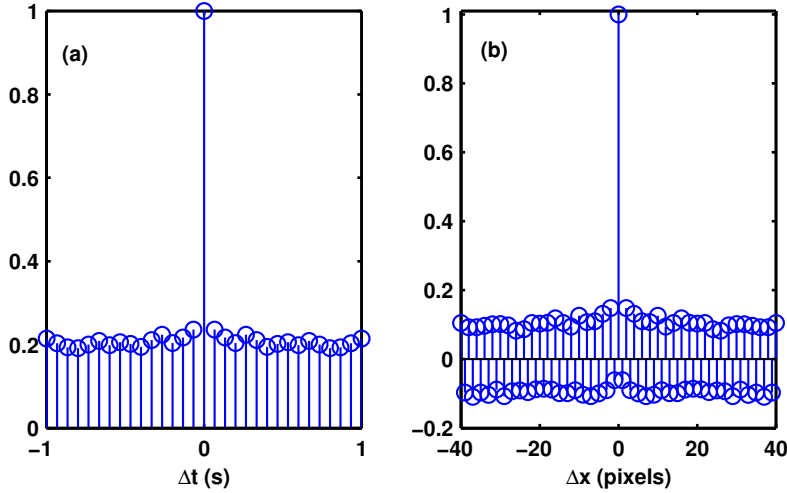


Figura 7.5: Autocorrelación de la duración de los saltos, gráfica (a), y de la longitud de los mismos en el eje X, gráfica (b).

entre partes alejadas del sistema.

### 7.3. Estudio del medio activo

La región correspondiente a los parámetros de forzamiento que ha sido estudiada es la que está dominada por las ondas advectivas según se indicó en el capítulo 6. Como se puede ver en la figura 6.3 la presencia de regiones excitadas más allá de la posición media del frente de onda está relacionado con los vuelos de Lévy. Elementos de fluido excitados se mueven rápidamente entre partes distantes del medio favoreciendo la dispersión del frente de onda.

Para estudiar la dinámica desde el punto de vista del medio activo se ha considerado el perfil de la intensidad de gris en un segmento paralelo a la dirección de propagación del frente de onda. La figura 7.6 muestra la evolución de uno de dichos perfiles para una frecuencia externa de  $70 \text{ Hz}$  y una amplitud de  $2'9g$ . Así, podemos estimar la distancia recorrida por el frente de onda,  $r(t)$ , a partir del número de píxeles con un nivel de gris superior a cierto umbral. Concretamente se ha tomado como umbral el 90% del valor medio de gris de los píxeles excitados.

La figura 7.7(a) muestra la evolución de dicha distancia para tres valores diferentes de la frecuencia de forzamiento. Cuando una parcela de fluido excitado es movida por el flujo convectivo a una nueva región del sistema

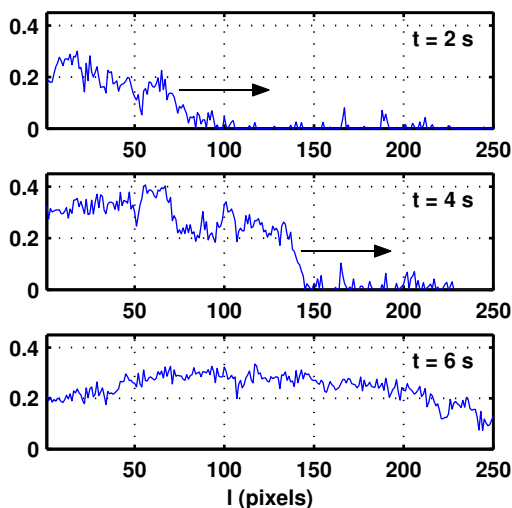


Figura 7.6: Perfiles en tres instantes de tiempo distintos del frente de una onda advectiva según un segmento paralelo a la dirección de propagación de la onda. El forzamiento externo es de  $70 \text{ Hz}$  y una amplitud de  $2'9g_0$ . La intensidad de gris está en unidades arbitrarias.

más allá de la posición media del frente de onda se produce un salto en dicho valor medio si dicha parcela logra invadir sus vecinos y evolucionar. Por otra parte puede suceder que esa porción de fluido excitado no logre propagarse al haber sido transportado a una zona dentro de la ventana de vulnerabilidad de sus vecinos. Todo ello afecta la propagación del frente de onda y es lo que explica los «escalones» así como de oscilaciones en la evolución de  $r(t)$ .

Para ondas difusivas el desplazamiento medio,  $\langle r(t) \rangle$ , aumenta linealmente con el tiempo ya que se mueven con velocidad constante. Para el caso genérico dicho desplazamiento medio será de la forma

$$\langle r(t) \rangle \propto Dt^\gamma \quad (7.1)$$

de tal forma que cuando  $\gamma = 1$  recuperamos el caso difusivo (Paoletti et al., 2006). Por otra parte cuando el sistema es superdifusivo el frente de onda se mueve oscilando en periodos con velocidad constante y de aceleración constante por lo que  $1 < \gamma < 2$ .

En la figura 7.7(b) se muestra la evolución temporal del desplazamiento medio del frente de onda para una frecuencia de  $30 \text{ Hz}$  así como la curva resultado de ajustar dichos datos experimentales a la ecuación 7.1. Para dicho ajuste obtenemos un valor del exponente dinámico de  $\gamma = 1'55$  lo que

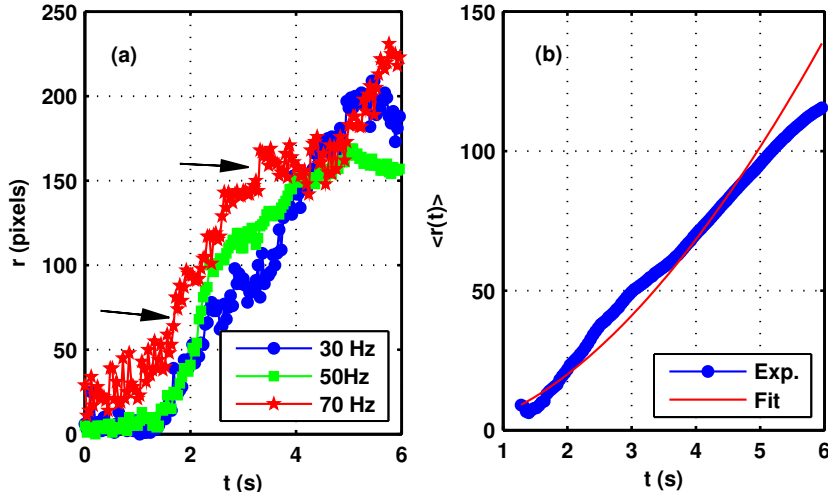


Figura 7.7: (a) Evolución temporal del desplazamiento del frente de onda,  $r(t)$ , para tres frecuencias de forzamiento diferentes con amplitud constante de  $2'9g$ . Las dos flechas señalan saltos entre dos periodos de estancamiento. (b) Evolución temporal del desplazamiento medio del frente de onda para una frecuencia de forzamiento de  $f = 30 \text{ Hz}$ , así como su ajuste a la curva de la ecuación 7.1, en donde el valor del exponente dinámico ha resultado ser  $\gamma = 1'55$ .

confirma la presencia de superdifusión desde el punto de vista de la dinámica de la onda química. El valor indicado no cambia de forma apreciable para pequeñas variaciones en el valor umbral elegido o de la dirección del segmento sobre el que se extrae el perfil. Sin embargo, se ha observado que es más dependiente entre un experimento y otro, ya que las dimensiones del reactor empleado limitan considerablemente el tiempo de medida. Será necesario usar un reactor de mayores dimensiones para realizar una medición cuantitativamente más precisa del transporte en el medio desde el punto de vista de la onda.

## 7.4. Discusión

Se ha obtenido experimentalmente evidencia directa de la presencia de vuelos de Lévy y de la propagación de frentes de onda de superdifusión en un medio químico forzado por la inestabilidad paramétrica de Faraday. Dicha inestabilidad ha sido usada como una forma sencilla de crear una distribución

de vórtices en los que se propaga el frente de onda. Se ha comprobado que tanto las partículas inertes como los frentes de onda siguen una secuencia en la que se alternan periodos de estancamiento seguidos de saltos bruscos característicos de los vuelos de Lévy.

El transporte advectivo en este experimento es mucho más fuerte que la difusión por lo que no se obtienen los patrones característicos de dicho acoplamiento. Sin embargo, no es lo suficientemente fuerte como para homogeneizar completamente el sistema por lo que permite la propagación de ondas «superdifusivas». El tipo de ondas que se ha estudiado surge como fruto de una competición efectiva entre la advección que desplaza porciones de medio activo de un lugar a otro, incluso a distancias relativamente grandes, y la vulnerabilidad del medio que determina si una de dichas porciones termina por propagarse por el medio.

Los efectos tridimensionales del fluido advectivo observados para frecuencia bajas de forzamiento parecen contribuir a los vuelos pero necesitan ser investigados en más detalle. Para futuras investigaciones se deja también el estudio de la influencia de otros parámetros del flujo en el exponente potencial de la ecuación 1.20.

El transporte superdifusivo está frecuentemente presente en varios procesos que ocurren en sistemas dinámicos atmosféricos, oceanográficos y biológicos, entre otros, pero como se ha dicho al inicio sus propiedades, especialmente para los casos de medios activos, no han sido aún suficientemente investigados.

## Capítulo 8

# Conclusiones

En la primera parte de este trabajo se ha estudiado la influencia del periodo de refractoriedad en los patrones de sistemas de reacción-difusión. Este estudio es relevante en sí mismo, pero además lo es para entender mejor los mecanismos que subyacen a la formación de patrones cuando además de difusión en el sistema está presente también la advección. En este estudio se han observado diferentes formas en las que el un medio activo puede autoorganizarse para formar patrones en presencia de un flujo en el sistema, entre ellos destacan los patrones en forma de lunares descritos en el capítulo 4. Así mismo, se ha podido observar que el transporte en la superficie de las ondas de Faraday se comporta a veces de forma superdifusiva lo que ha permitido estudiar experimentalmente su influencia en la formación de estructuras espacio-temporales.

Para finalizar se exponen las conclusiones a las que he llegado tras haber estudiado experimentalmente y mediante simulaciones computacionales el comportamiento de las estructuras espacio-temporales en medios activos fluidos bajo la influencia de un campo advectivo:

- I. El periodo de refractoriedad como propiedad intrínseca de determinados medios homogéneos se manifiesta en los medios activos influyendo en los tipos de patrones que se originan en los mismos. Así, en medios de reacción-difusión los intentos de reexcitar una nueva onda tras el paso de otra dan lugar a patrones diferentes en función del tiempo de espera tras el paso de la primera onda. La onda resultante depende de la dimensión del medio, de la excitabilidad, tamaño y orientación de la perturbación.
- II. Por su parte en medios reacción-difusión-advección la vulnerabilidad del medio se manifiesta en la imposibilidad de que porciones de fluido

activo desplazados por el flujo progresen cuando la frecuencia de la agitación es superior al valor umbral en el que los periodos son máximos.

- III. Se ha observado que en medios excitables existe una franja en la intensidad de la agitación externa para la que sólo sobreviven pequeños patrones en forma de «lunares» que se desplazan con el flujo pero que éste no consigue aniquilar.
- IV. Se describe la presencia de grandes estructuras vorticales en el campo advectivo originado por la inestabilidad paramétrica de Faraday y que parece que apenas había sido descrito en la literatura.
- V. Los periodos de los medios activos tienen una tendencia inicial a incrementarse al aumentar la agitación, estancándose posteriormente para medios oscilantes y alcanzando un máximo y posteriormente decreciendo para medios excitables.
- VI. Incrementando la amplitud de forzamiento en la reacción de Belousov-Zhabotinsky sometido a la inestabilidad paramétrica de Faraday se ha observado la siguiente secuencia en el carácter del medio: Oscilante, excitable, monoestable.
- VII. En medios oscilantes bajo la influencia de la inestabilidad paramétrica de Faraday el campo advectivo consigue homogeneizar el sistema lo suficiente para que las diferencias de fase originen ondas que ese mismo campo advectivo no logra impedir que se propaguen. Parece que por su carácter más global las ondas de fase advectivas son más robustas en el sistema. Dichas ondas de fase advectivas tienen un periodo igual al periodo natural del sistema independientemente del forzamiento.
- VIII. Se ha estudiado la difusión en la región dominada por las ondas de fase advectivas y se ha concluido que el medio es superdifusivo por el surgimiento de vuelos de Lévy tanto desde el punto de vista del medio activo como pasivo, observándose además en éste último, que al aumentar la frecuencia el sistema se vuelve más superdifusivo. Concluimos que las ondas de fase advectivas descritas son ondas de superdifusión.

# Apéndice A

## Estudio del SHC

En este apéndice se desarrolla el sistema hidrodinámico completo (SHC), ec. 2.28-2.33, en el experimento de Faraday, linealizando en primer lugar y, posteriormente, llegando a un problema de autovalores que permite analizar la superficie libre del fluido. El estudio que se realiza sigue muy estrechamente el trabajo de Kumar y Tuckerman, ver referencias (Kumar y Tuckerman, 1994; Kumar, 1996).

### A.1. Linealización del SHC

Como ha quedado dicho, las ondas de Faraday surgen como consecuencia de la inestabilidad paramétrica que induce la modulación de la gravedad en el recipiente. Así pues, el parámetro que debemos variar en nuestro sistema para que surja la primera inestabilidad es la aceleración de la gravedad. Vamos pues a analizar desde el punto de vista de la aproximación lineal la emergencia de deformaciones (ondas) en la superficie libre del fluido. Este análisis proporciona resultados precisos para el umbral de aparición de las ondas así como para la relación de dispersión.

La posición de equilibrio del sistema coincide con la situación de equilibrio hidrostático, es decir  $\mathbf{U}(\mathbf{r}, z, t) = 0$  y  $\zeta(\mathbf{r}, t) = 0$ , que corresponde con el caso en el que el único forzamiento externo es la acción de la gravedad. En estas condiciones la ecuación 2.28 se reduce a

$$\nabla P = \rho \mathbf{g} \tag{A.1}$$

es decir

$$\nabla P = -\rho g_0 \mathbf{e}_z \tag{A.2}$$

que nos proporciona tres ecuaciones en derivadas parciales de la presión

$$\partial_x P = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\partial_y P = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\partial_z P = -\rho g_0 \quad (\text{A.5})$$

lo que se traduce en que para el caso hidrostático se verifica que

$$P = P_0 - \rho g_0 z \quad (\text{A.6})$$

donde hemos denominado  $P_0$  a la presión en  $z = 0$ , se corresponde por tanto a la presión atmosférica.

Es pues natural linealizar el SHC respecto a la situación de equilibrio hidrostático que acabamos de describir. Dicho de otra forma vamos a estudiar las desviaciones de orden  $\varepsilon$  de la situación hidrostática. Siguiendo este razonamiento las principales variables del problema pueden escribirse de la siguiente forma

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}, z, t) = 0 + \varepsilon \mathbf{u}(\mathbf{r}, z, t) + \dots \quad (\text{A.7})$$

$$P(\mathbf{r}, z, t) = P_0 - \rho g_0 z + \varepsilon p(\mathbf{r}, z, t) + \dots \quad (\text{A.8})$$

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = 0 + \varepsilon \eta(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (\text{A.9})$$

donde siguiendo la misma nomenclatura que en 2.18 ahora denotaremos la velocidad de orden  $\varepsilon$  como  $\mathbf{u} = (\mathbf{v}, w)$ .

Si ahora introducimos las ecuaciones A.7 y A.8 en las ecuaciones 2.28-2.31 y tomamos los términos de orden  $\varepsilon$  llegamos a que

$$\partial_t \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \cdot \mathbf{u} \quad (\text{A.10})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$w(z = -h) = 0 \quad , \quad \partial_t w|_{z=-h} = 0 \quad (\text{A.12})$$

$$\partial_t \eta = w(z = 0). \quad (\text{A.13})$$

Para perturbaciones muy pequeñas, que son las que consideramos en la teoría lineal, podemos escribir

$$\mathbf{n} \cong \mathbf{e}_z \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{t}_1 \cong \mathbf{e}_x \quad (\text{A.15})$$

$$\mathbf{t}_2 \cong \mathbf{e}_y. \quad (\text{A.16})$$

Estas ecuaciones junto con 2.25 y 2.32 dan como resultado

$$\nabla_{\mathbf{r}} w + \partial_z \mathbf{v} = 0. \quad (\text{A.17})$$

Finalmente, para pequeñas perturbaciones la curvatura se puede expresar

$$\nabla \cdot \mathbf{n} \cong \nabla_{\mathbf{r}}^2 \eta \quad (\text{A.18})$$

por lo que teniendo en cuenta de nuevo [A.14-A.16](#) junto con [2.25](#) y [2.33](#) resulta que

$$-p(z = \eta) + 2\rho\nu (\partial_z w|_{z=0}) + \rho g(t)\eta = \sigma \nabla_{\mathbf{r}}^2 \eta. \quad (\text{A.19})$$

## A.2. Ecuaciones en la superficie libre

Las ecuaciones del SHC linealizadas respecto de la posición de equilibrio son, pues

$$\partial_t \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \cdot \mathbf{u} \quad (\text{A.20})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{A.21})$$

$$w(z = -h) = 0 \quad , \quad \partial_t w|_{z=-h} = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$\partial_t \eta = w(z = 0) \quad (\text{A.23})$$

$$\nabla_{\mathbf{r}} w + \partial_z \mathbf{v} = 0 \quad (\text{A.24})$$

$$-p(z = \eta) + 2\rho\nu (\partial_z w|_{z=0}) + \rho g(t)\eta = \sigma \nabla_{\mathbf{r}}^2 \eta. \quad (\text{A.25})$$

Procedemos ahora a obtener las ecuaciones que nos describen el sistema hidrodinámico en la interfase. Para ello, en primer lugar aplicando sucesivamente el rotacional sobre la ecuación [A.20](#) para obtener una ecuación en la que sólo aparece la velocidad vertical. Al realizar la primera multiplicación llegamos a que

$$\nabla \times (\partial_t \mathbf{u}) = \nabla \times (\nu \Delta \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{A.26})$$

en donde se ha tenido en cuenta que  $\nabla \times (\nabla A) = 0$ . aplicando de nuevo el rotacional

$$\nabla \times [\nabla \times (\partial_t \mathbf{u})] = \nabla \times [\nabla \times (\nu \Delta \cdot \mathbf{u})] \quad (\text{A.27})$$

llegamos a que

$$\nabla [\nabla (\partial_t \mathbf{u})] - \Delta (\partial_t \mathbf{u}) = -\nu \Delta \cdot \Delta \cdot \mathbf{u} \quad (\text{A.28})$$

en donde se ha tenido en cuenta que  $\nabla \times [\nabla \times (\mathbf{A})] = \nabla [\nabla (\mathbf{A})] - \Delta (\mathbf{A})$  así como  $\nabla \times [\nabla \times (\Delta \cdot \mathbf{A})] = -\Delta \cdot \Delta \cdot \mathbf{A}$ . Reordenando términos y teniendo en cuenta la ecuación [A.21](#) llegamos a

$$\partial_t (\Delta \cdot \mathbf{u}) - \nu \Delta \cdot \Delta \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (\text{A.29})$$

y multiplicando por  $\mathbf{e}_z$  llegamos a la siguiente ecuación para la velocidad vertical

$$\partial_t (\mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{w}) - \nu \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{w} = 0. \quad (\text{A.30})$$

Considerando las componentes paralelas y perpendiculares de [A.21](#) podemos escribir

$$\nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{v} + \partial_z w = 0. \quad (\text{A.31})$$

Por otra parte considerando sólo las componentes paralelas a la superficie de la ecuación [A.20](#) tenemos

$$\partial_t \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla_{\mathbf{r}} p + \nu \mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} \quad (\text{A.32})$$

a la que aplicando la divergencia horizontal y reordenando términos

$$\mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} p = \rho [\partial_t (\nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{v}) + \nu \mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} (\nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{v})] \quad (\text{A.33})$$

y teniendo en cuenta [A.31](#) llegamos a

$$\mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} p = \rho (\partial_t - \nu \mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}}) \partial_z w. \quad (\text{A.34})$$

Ecuación que junto con la [A.25](#) nos permite eliminar  $p$  obteniendo

$$[\rho (\partial_t - \nu \mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}}) \partial_z w]_{z=0} = 2\rho\nu [\mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} \partial_z w]_{z=0} + \rho g(t) \mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} \eta - \sigma \nabla_{\mathbf{r}}^4 \eta. \quad (\text{A.35})$$

Aplicamos ahora la divergencia a la ecuación [A.24](#) y reordenamos términos lo que nos da

$$\mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} w + \partial_z (\nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{v}) = 0 \quad (\text{A.36})$$

que si tenemos en cuenta [A.31](#) nos conduce a

$$\mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} w - \partial_{zz} w = 0. \quad (\text{A.37})$$

Así pues las ecuaciones del problema linealizado que nos describen la superficie libre del fluido son [A.30](#), [A.35](#) y [A.37](#) junto con [A.22](#) y [A.23](#). Por claridad en la exposición se resumen a continuación

$$\partial_t (\mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{w}) - \nu \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{\Delta} \cdot \mathbf{w} = 0 \quad (\text{A.38})$$

$$\mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} w - \partial_{zz} w = 0 \quad (\text{A.39})$$

$$w(z = -h) = 0 \quad (\text{A.40})$$

$$\partial_t w|_{z=-h} = 0 \quad (\text{A.41})$$

$$[\rho (\partial_t - \nu \mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}}) \partial_z w]_{z=0} = 2\rho\nu [\mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} \partial_z w]_{z=0} + \dots \\ \dots + \rho g(t) \mathbf{\Delta}_{\mathbf{r}} \eta - \sigma \nabla_{\mathbf{r}}^4 \eta \quad (\text{A.42})$$

$$\partial_t \eta = w(z = 0). \quad (\text{A.43})$$

### A.3. Reducción a un problema de autovalores

Hemos considerado un fluido infinitamente extenso en la dirección horizontal, por ello podemos expresar los campos que describen el estado de la superficie libre en función de sus modos normales

$$w(\mathbf{r}, z, t) = \bar{w}(z, t) \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.44})$$

$$\eta(z, t) = \bar{\eta}(t) \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.45})$$

en donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda. Sustituyendo las ecuaciones A.44 y A.45 en A.38-A.43 llegamos al siguiente conjunto de ecuaciones

$$[\partial_t - \nu(\partial_{zz} - k^2)](\partial_t - k^2)\bar{w} = 0 \quad (\text{A.46})$$

$$\partial_{zz}\bar{w}|_{z=0} + k^2\bar{w}(z=0) = 0 \quad (\text{A.47})$$

$$\bar{w}(z=-h) = 0 \quad (\text{A.48})$$

$$\partial_t\bar{w}|_{z=-h} = 0 \quad (\text{A.49})$$

$$[(\rho\partial_t - \rho\nu\partial_{zz} + 3\rho\nu k^2)\partial_z\bar{w}]_{z=0} = -(\rho g(t) + \sigma k^2)k^2\bar{\eta} \quad (\text{A.50})$$

$$\partial_t\bar{\eta} = \bar{w}(z=0). \quad (\text{A.51})$$

Como uno de los parámetros del sistema depende del tiempo y además es periódico, la gravedad efectiva en el recipiente, es razonable asumir soluciones de tipo Floquet, (Nayfeh y Mook, 1995; Jordan y Smith, 1987). Aplicando, pues, la teoría de Floquet las soluciones a las ecuaciones A.46-A.51 serán de la forma

$$\bar{\eta}(t) = e^{\mu t}\xi(t) \quad (\text{A.52})$$

$$\bar{w}(z, t) = e^{\mu t}F(z, t) \quad (\text{A.53})$$

donde  $\mu$  es el llamado *exponente de Floquet* que es el autovalor de una matriz real por lo que será o bien un número real o bien un par de números complejos conjugados. En general lo expresaremos como sigue

$$\mu = \alpha + i\omega \quad (\text{A.54})$$

donde  $\alpha$  físicamente nos informa de cuanto está aumentando proporcionalmente la perturbación y  $\omega$  con que frecuencia. Por su parte  $\xi(t)$  y  $F(z, t)$  son funciones periódicas de periodo  $2\pi/\Omega$ , lo que nos permite expresarlas en forma de desarrollo en serie de Fourier

$$\xi(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n e^{in\Omega t} \quad (\text{A.55})$$

$$F(z, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_n(z) e^{in\Omega t}. \quad (\text{A.56})$$

Así pues, las variables relevantes del sistema quedan expresadas de la forma que sigue

$$\bar{\eta}(t) = e^{\mu t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \xi_n e^{in\Omega t} \quad (\text{A.57})$$

$$\bar{w}(z, t) = e^{\mu t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_n(z) e^{in\Omega t}. \quad (\text{A.58})$$

En la práctica podemos restringir  $\omega$  al intervalo  $0 \leq \omega \leq \Omega/2$  ya que los múltiplos enteros de  $\Omega$  los podemos incorporar en  $\xi(t)$  y  $F(z, t)$  respectivamente. Los casos  $\omega = 0$  y  $\omega = \Omega/2$  reciben el nombre de *armónico* y *subarmónico* respectivamente.

Procedemos ahora a introducir la ecuación A.58 en A.46 de donde obtenemos para cada una de las amplitudes de Fourier de la velocidad vertical la siguiente ecuación

$$(\partial_{zz} - k^2) (\partial_{zz} - q_n^2) F_n(z) = 0 \quad (\text{A.59})$$

donde se ha llamado

$$q_n = k^2 + \frac{\alpha + i(\omega + n\Omega)}{\nu}. \quad (\text{A.60})$$

La ecuación A.59 es una ecuación diferencial ordinaria de cuarto orden cuya solución general es de la forma

$$F_n(z) = P_n \cosh(kz) + Q_n \sinh(kz) + R_n \cosh(q_n z) + S_n \sinh(q_n z). \quad (\text{A.61})$$

Para conocer los coeficientes  $P_n$ ,  $Q_n$ ,  $R_n$  y  $S_n$  introducimos la ecuación A.61 en A.47-A.49 lo que teniendo en cuenta A.51 nos da como resultado

$$P_n = \nu (q_n^2 + k^2) \xi_n \quad (\text{A.62})$$

$$R_n = -2\nu k^2 \xi_n \quad (\text{A.63})$$

$$S_n = -\frac{kP_n}{q_n \cosh(q_n h) \sinh(kh) - k \sinh(q_n h) \cosh(kh)} - \dots \\ \dots - \frac{R_n [k \cosh(q_n h) \cosh(kh) - q_n \sinh(q_n h) \sinh(kh)]}{q_n \cosh(q_n h) \sinh(kh) - k \sinh(q_n h) \cosh(kh)} \quad (\text{A.64})$$

$$Q_n = R_n [q_n \sinh(q_n h) \cosh(kh) - k \cosh(q_n h) \cosh(kh)] - \dots \\ \dots - S_n [q_n \sinh(q_n h) \cosh(kh) - k \sinh(q_n h) \sinh(kh)] \quad (\text{A.65})$$

Conocida la solución A.61 podemos introducirla en A.50 para quedarnos sólo con las amplitudes de Fourier de la altura de la interfase. Haciendo esto obtenemos la siguiente ecuación de recurrencia

$$A_n \xi_n = a (\xi_{n-1} + \xi_{n+1}) \quad (\text{A.66})$$

en la que

$$\begin{aligned}
A_n &= \frac{2}{k} \left[ g_0 k + \frac{\sigma}{\rho} k^3 - \dots \right. \\
&\dots - \nu^2 \frac{4q_n k^2 (q_n^2 + k^2) - C_n \cosh(q_n h) \cosh(kh)}{q_n \cosh(q_n h) \sinh(kh) - k \sinh(q_n h) \cosh(kh)} \\
&\dots - \nu^2 \frac{D_n \sinh(q_n h) \sinh(kh)}{q_n \cosh(q_n h) \sinh(kh) - k \sinh(q_n h) \cosh(kh)} \Big] \quad (\text{A.67})
\end{aligned}$$

y

$$C_n = q_n (q_n^4 + 2q_n^2 k^2 + 5k^4) \quad (\text{A.68})$$

$$D_n = k (q_n^4 + 6q_n^2 k^2 + k^4). \quad (\text{A.69})$$

La ecuación de recurrencia A.66 podemos expresarla de forma matricial como sigue

$$\mathcal{A}\xi = a\mathcal{B}\xi. \quad (\text{A.70})$$

Si truncamos la serie de Fourier a los términos  $0 \leq n \leq N$  podemos representar dicha ecuación matricial para el caso de la solución armónica como

$$\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} A_0^r & -A_0^i & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ A_0^i & A_0^r & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_1^r & -A_1^i & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_1^i & A_1^r & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_2^r & -A_2^i & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_2^i & A_2^r & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & A_N^r & -A_N^i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & A_N^i & A_N^r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_0^r \\ \xi_0^i \\ \xi_1^r \\ \xi_1^i \\ \xi_2^r \\ \xi_2^i \\ \vdots \\ \xi_N^r \\ \xi_N^i \end{pmatrix} = \\
&= a \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_0^r \\ \xi_0^i \\ \xi_1^r \\ \xi_1^i \\ \xi_2^r \\ \xi_2^i \\ \vdots \\ \xi_N^r \\ \xi_N^i \end{pmatrix} \quad (\text{A.71})
\end{aligned}$$

en donde los superíndices  $r$  e  $i$  indican parte real e imaginaria, respectivamente<sup>1</sup>. Para escribir las matrices  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  se ha tenido en cuenta que el

<sup>1</sup>El motivo es que a su vez hemos utilizado la representación matricial de los complejos.

espectro de amplitud de una función real desarrollada en serie de Fourier es simétrico respecto del origen, por ello en el caso armónico,  $\omega = 0$ , se verifica que

$$\xi_{-n} = \xi_n^* \quad (\text{A.72})$$

mientras que en el caso subarmónico,  $\omega = \frac{\Omega}{2}$ , se verifica

$$\xi_{-n} = \xi_{n-1}^* \quad (\text{A.73})$$

donde  $\xi_n^*$  y  $\xi_{n-1}^*$  son complejos conjugados de  $\xi_n$  y  $\xi_{n-1}$  respectivamente. Así, para el caso subarmónico nos queda

$$\begin{pmatrix} A_0^r & -A_0^i & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ A_0^i & A_0^r & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_1^r & -A_1^i & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_1^i & A_1^r & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_2^r & -A_2^i & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_2^i & A_2^r & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & A_N^r & -A_N^i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & A_N^i & A_N^r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_0^r \\ \xi_0^i \\ \xi_1^r \\ \xi_1^i \\ \xi_2^r \\ \xi_2^i \\ \vdots \\ \xi_N^r \\ \xi_N^i \end{pmatrix} =$$

$$= a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_0^r \\ \xi_0^i \\ \xi_1^r \\ \xi_1^i \\ \xi_2^r \\ \xi_2^i \\ \vdots \\ \xi_N^r \\ \xi_N^i \end{pmatrix}. \quad (\text{A.74})$$

Si multiplicamos la ecuación A.66 por la matriz inversa de  $\mathcal{A}$  obtenemos

$$(\mathcal{A}^{-1}\mathcal{B}) \boldsymbol{\xi} = \frac{1}{a} \boldsymbol{\xi} \quad (\text{A.75})$$

que como vemos es un problema de autovalores de tal forma que los autovalores de  $\mathcal{A}^{-1}\mathcal{B}$  representan las inversas de las amplitudes de forzamiento.

## Apéndice B

# Parámetros de la reacción de BZ

Los valores de la densidad, tensión superficial y viscosidad fueron medidos experimentalmente usando una reacción de BZ líquida preparada según se describe en 2.1.2. Dado el carácter oscilante de la reacción se ha optado por realizar dichas medidas con los productos de la misma una vez ha finalizado de oscilar, evitando así, además, la presencia de burbujas, lo que dificultaría aún más la realización de las medidas. Los valores obtenidos se consideran suficientemente representativos para realizar el estudio teórico considerado en el experimento de Faraday.

### B.1. Medida de densidad

Para las medidas de la densidad se usó el método de oscilaciones mecánicas basado en el cambio que experimenta la frecuencia natural de un oscilador hueco cuando se llena con un fluido. El oscilador es un tubo vibrante en forma de U que se hace oscilar electrónicamente de forma armónica continua y sin amortiguamiento perpendicular al plano del tubo.

Las medidas de densidades se han realizado utilizando un analizador comercial DSA 5000 de la casa Anton Paar. Este densímetro es característico por ser el primero con el método de la U oscilante que permite con un único calibrado a la temperatura de 20 °C cubrir todo el rango de temperaturas.

## B.2. Medida de tensión superficial

La tensión superficial se midió mediante el método de la placa de Wilhemy con un tensiómetro K-12 fabricado por la casa Kruss. Este método consiste en una balanza a la que se le acopla una capa delgada rectangular. Al entrar el líquido en contacto con la placa se forma un menisco alrededor de la misma. La placa experimenta un incremento de peso igual a la fuerza debida a la tensión superficial,  $\tau = l\sigma \cos \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de contacto,  $\sigma$  el coeficiente de tensión superficial y  $l$  la longitud de la placa.

Suponiendo un espesor  $d$  para la placa y considerando la tensión superficial como la fuerza por unidad de longitud se puede establecer que

$$\Upsilon = 2(l + d)\sigma \cos \theta \quad (\text{B.1})$$

donde  $\Upsilon$  es el peso del menisco detectado por la balanza del equipo durante el experimento. En principio todas las magnitudes de esta última ecuación son medibles experimentalmente.

## B.3. Medida de viscosidad

La viscosidad fue medida con un viscosímetro de caída de bola automático de la casa Anton Paar (modelo AMVn). El principio de medida de este instrumento se basa en la ley de Stokes, que nos proporciona la fuerza de rozamiento a la que se ve sometida una esfera de radio  $r$  que cae en el seno de un fluido de viscosidad  $\nu$

$$F_r = 6\pi r \vartheta VU$$

donde  $U$  representa la velocidad límite de caída, que es la velocidad máxima que puede alcanzar un cuerpo en caída vertical en el seno de un fluido. Cuando se alcanza dicha velocidad máxima la resultante de las fuerzas en el sistema se anula, por lo que carece de aceleración. Para el caso concreto de cuerpos esféricos moviéndose en el seno de un fluido esta velocidad se puede deducir a partir de la ecuación de Stokes. Al dejar caer la esfera, de densidad  $\rho_e$  y radio  $r$  en el fluido de densidad  $\rho_f$  la viscosidad dinámica viene dada por la expresión (Kestin y Wakeham, 1988)

$$\vartheta = \frac{2r^2 (\rho_e - \rho_f)}{9V_{lim}}$$

En fluidos newtonianos con régimen laminar,  $\nu$  es independiente del gradiente de velocidades,  $dV/dx$ , a lo largo de la sección transversal (de área  $A$ ) de la conducción, de tal forma que en ellos se cumple

$$F = \nu A \frac{dV}{dx}.$$

En líquidos no newtonianos su valor no es constante y depende de diversos factores.

En las medidas realizadas las muestras se prepararon en frascos de plástico de 5 ml, se introducen mediante una jeringuilla en un capilar de vidrio de 1,6 mm grosor (diámetro recomendado por el fabricante para muestras con viscosidades entre 0,5 y 10 mPa·s). La variación del ángulo de inclinación del capilar permite variar la fuerza de cizalla sobre la bola y ajustar la duración de los experimentos. Las medidas se realizaron con un ángulo de inclinación de 30 °C. Se ha elegido dicho ángulo por la viscosidad relativamente baja del sistema en estudio.



# Apéndice C

## Códigos Matlab

### C.1. Seguimiento de las partículas aleatorias

```
function [] = posiciones(fotogramainicio , numfotogramas)
```

```
% Ejemplo: posiciones(1,1638)
```

```
%      extrae_posiciones
```

```
%
```

```
%      Este programa extrae las posiciones de  
% una partícula aleatoria fotograma a fotograma.
```

```
% Para ello usa las librerías disponibles bajo
```

```
% licencia GNU/GPL en:
```

```
% http://physics.georgetown.edu/matlab/
```

```
error(nargchk(2, 2, nargin))
```

```
%clc
```

```
close all
```

```
pause(0.1)
```

```
% Seleccionamos el archivo de vídeo de forma dinámica
```

```
disp(' ');
```

```
disp(' Selecciona el fichero de video ...')
```

```
[nombrearchivo, direccion] = uigetfile('*.AVI;*.avi', ...
```

```
'' 'Selecciona el fichero de video');
```

```

cd(direccion);
disp(' ');
disp(datestr(now));
disp(['Fichero seleccionado: ', nombreachivo]);

% Cargamos información con los datos de vídeo
informacion=aviinfo(sprintf(nombreachivo));
informacion.FramesPerSecond = 60;
disp(' ')
disp(['Se van a procesar ', num2str(numfotogramas) ,...
      ' fotogramas es decir ',...
      num2str(numfotogramas/informacion.FramesPerSecond) ,...
      ' s. de película. ']);
%pause(1)
minx = 2;
miny = 9;
rect = [minx miny 1280-2*minx 1024-2*miny];
disp(' Realizando cálculos ... ');
tamanho = 21; % El tamaño debe se impar
color_threshold = 100;
pos_lst = ones(1,3);
m = 1;
%figure(2)
for n=1:numfotogramas
    fotograma = aviread(nombreachivo ,...
        fotogramainicio+n-1);
    imagen = 255 - fotograma.cdata;
    imagen = double(rgb2gray(imagen));
    imagen = imcrop(imagen,rect);
    b = bpass(imagen,1,tamanho);
    b(b<color_threshold) = 0;
    b(b>=color_threshold) = 200;
    %image(b); pause(0.1)
    pk = pkfnd(b,color_threshold,tamanho+4);
    cnt = cntrd(b,pk,tamanho+10);
    if isempty(cnt) == 0
        clear cnt_old
        num_particulas = length(cnt(:,1));
        tiempo = m*(ones(num_particulas,1));
        A = [cnt(:,1:2) tiempo];
        pos_lst = [pos_lst;A];
        cnt_old = cnt;
    end
end

```

```

    else
        disp(['Partícula perdida en fotograma ', ...
            num2str(fotogramainicio+n)])
        num_particulas = length(cnt_old(:,1))
        tiempo = m*(ones(num_particulas,1));
        A = [cnt_old(:,1:2) tiempo];
        pos_lst = [pos_lst;A];
    end
    m = m + 1;
end
params.mem = 1;
params.dim = 2;
params.good = numfotogramas;
params.quiet = 0;
tr = track(pos_lst, color_threshold, params);
R(1:numfotogramas,1:2) = tr(1:numfotogramas,1:2);

% Creamos unas imágenes
disp('Imágenes y gráficas ... ')
% Imágenes
cont = length(pos_lst(:,1));
% figure (3)
image(b)
hold on;
for i=1:cont
    if pos_lst(i,3)==numfotogramas
        plot(pos_lst(i,1), pos_lst(i,2), 'ro')
    end
end
end

N_movimientos = length(R(:,1,1));
Rx = R(:,1,1) - R(1,1,1);
Ry = R(:,2,1) - R(1,2,1);

% Gráficas
figure
plot(Rx,Ry, '-*'), hold on
plot(Rx(1),Ry(1), '*g')
plot(Rx(N_movimientos),Ry(N_movimientos), '*r')
grid on
title(['Duración: ', ...

```

```

num2str(numfotogramas/informacion.FramesPerSecond),...
    's.'], 'Color', 'r')
xlabel('x(píxels)'); ylabel('y(píxels)');
hold off

% Almacenamos en un fichero las variables importantes
pause(0.1);
nombreadchivo(length(nombreadchivo) - 3:...
    length(nombreadchivo)) = [];
nombreadchivo = [nombreadchivo '-posiciones.mat'];
save(nombreadchivo, 'Rx', 'Ry', 'nombreadchivo', '-v6');
disp(['Se ha grabado el archivo de posiciones en:', ...
    nombreadchivo])

```

## C.2. Lenguas de Mathieu

```

function [] = lenguas_h(f, N, K_min, K_max, paso)

% EJEMPLO: Para una frecuencia de 30 Hz, usando 8
% iteraciones, barriendo los valores del número de onda
% entre 0.005 cm-1 y 21 cm-1 con un paso de 0.005
% ejecutamos:
% lenguas_h(30, 8, 0.005, 21, 0.005);

% lenguas_h
%
% Este programa calcula las "lenguas" de Mathieu
% para un experimento de Faraday en el que se ha
% tenido en cuenta la viscosidad y la altura finita
% del fluido. Se sigue el procedimiento descrito por
% Kumar & Tuckerman que incluye la solución de un
% problema de autovalores para la ecuación recurrente
% no lineal que describe la posición de la superficie
% libre del fluido. Los parámetros corresponden a los
% de una reacción BZ (con aire) y el sistema de
% unidades usado es el CGS.

error(nargchk(5, 5, nargin))

```

```

close all

% Construimos la matriz para los subarmónicos
G_subarmonico = zeros(2*N,2*N);
for cont=3:2*N
    G_subarmonico(cont , cont -2) = 1;
    G_subarmonico(cont -2, cont) = 1;
end
G_subarmonico(1,1) = 1;
G_subarmonico(2,2) = -1;

% Construimos la matriz para los armónicos
G_armonico = zeros(2*N,2*N);
for cont=3:2*N
    G_armonico(cont , cont -2) = 1;
    G_armonico(cont -2, cont) = 1;
end
G_armonico(1,3) = 2;
G_armonico(2,4) = 0;

% Representamos las lenguas
figure(1)
hold on
for K = K_min: paso:K_max
    a_sub = faraday(1/2,K,2*pi*f ,N, G_subarmonico);
    if a_sub ~= -1
        for i=1:length(a_sub)
            plot(K,a_sub(i),'.b')
        end
    end
    a_ar = faraday(0,K,2*pi*f ,N, G_armonico);
    if a_ar ~= -1
        for i=1:length(a_ar)
            plot(K,a_ar(i),'.r')
        end
    end
end
end

axis([K_min K_max 0 2.5e+1])
grid on
xlabel('k⊥(cm-1)')

```

```
ylabel('a/g_0')
```

```
%% La siguiente función calcula las aceleraciones
```

```
function [a] = faraday(alpha,k,w,N,G)
```

```
% Parámetros
```

```
g = 981.;
```

```
ro = 1.067;
```

```
nu = 0.01485 / ro;
```

```
sigma = 60.9;
```

```
h = 0.2;
```

```
% Cálculos
```

```
for n=0:N-1
```

```
    qq(n+1) = k^2 + i * (alpha + n) * w / nu;
```

```
end
```

```
q = qq.(1 / 2);
```

```
qqqq = qq.^2;
```

```
C = q .* (qqqq + 2. * qq * k^2 + 5. * k^4);
```

```
D = k * (qqqq + 6. * qq * k^2 + k^4);
```

```
nume = 4. * k^2 * q .* (qq + k^2) - cosh(k*h) * C .*...
```

```
    cosh(q*h) + D .* sinh(q*h) * sinh(k*h);
```

```
denom = q .* cosh(q*h) * sinh(k*h) - k * sinh(q*h) .*...
```

```
    cosh(k*h);
```

```
A = 2. * (g * k + sigma * k^3 / ro - nu^2 *...
```

```
    (nume ./ (denom+1e-10))) / k;
```

```
Br = real(A);
```

```
Bi = imag(A);
```

```
B = zeros(2*N,2*N);
```

```
for cont=1:N
```

```
    contbis = 1+2*(cont-1);
```

```
    B(contbis,contbis) = Br(cont);
```

```
    B(contbis,contbis+1) = -1*Bi(cont);
```

```
    B(contbis+1,contbis) = Bi(cont);
```

```
    B(contbis+1,contbis+1) = Br(cont);
```

```
end
```

```
M = B\G;

AUTOVALORES = eig(M);

% Nos quedamos con los valores reales menores que 0
contbis = 0;
for cont=1:N+2
    if isreal(AUTOVALORES(cont)) && AUTOVALORES(cont)>0.
        contbis = contbis + 1;
        autovalores(contbis) = AUTOVALORES(cont);
    end
end
if exist('autovalores','var')
    a = 1 ./ autovalores;
    a = a ./ g;
else
    a(1) = -1;
end
```



# Lista de publicaciones

Relacionado con este trabajo de Tesis se han publicado los siguientes artículos:

- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., GÓMEZ-GESTEIRA, M., MUÑUZURI, A.P., PÉREZ-MUÑUZURI, V. Y PÉREZ-VILLAR, V. A method for spiral wave generation in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Eur. J. Phys.*, **15**, págs. 221-227 (1994).
- GÓMEZ-GESTEIRA, M. , FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., MUÑUZURI, A.P., PÉREZ-MUÑUZURI, V., KRINSKY, V.I., STARMER, C.F. Y PÉREZ-VILLAR, V.. Vulnerability in excitable Belousov-Zhabotinsky medium: from 1d to 2d. *Physica D*, **76**, págs. 359-368 (1994).
- GÓMEZ-GESTEIRA, M., FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., MUÑUZURI, A.P., PÉREZ-MUÑUZURI, V., KRINSKY, V.I., STARMER, C.F. Y PÉREZ-VILLAR, V.. Spiral formation in a Belousov-Zhabotinsky medium by premature reexcitation: Vulnerability. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, **4**(5), págs. 1193-1204 (1994).
- PÉREZ-MUÑUZURI, V. Y FERNÁNDEZ-GARCÍA, G.. Mixing efficiency in an excitable medium with chaotic shear flow. *Physical Review E*, **75**, pág. 046209 (2007).
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., RONCAGLIA, D.I., PÉREZ-VILLAR, V., MUÑUZURI, A.P. Y PÉREZ-MUÑUZURI, V.. Chemical wave dynamics in a vertically oscillating fluid layer. *Physical Review E*, **77**, pág. 026204 (2008).
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G. Y PÉREZ-MUÑUZURI, V. Superdiffusive wave front propagation in a chemical active flow. Aceptado (2008).



# Bibliografía

- ABRAHAM, E., LAW, C., BOYD, P., LAVENDER, S., MALDONADO, M. Y BOWIE, A. Importance of stirring in the development of an iron-fertilized phytoplankton bloom. *Nature*, **407**:págs. 727–730 (2000).
- AFENCHENKO, V., EZERSKY, A., KIYASHKO, S., RABINOVICH, M. Y WEIDMAN, P. The generation of two-dimensional vortices by transverse oscillation of a soap film. *Physics of Fluids*, **10**(2):págs. 390–399 (1998).
- ALI, F. Y MENZINGER, M. Inhomogeneity of a CSTR with autocatalator: a classification of stirring effects. *Journal of Physical Chemistry*, **96**(3):págs. 1511–1514 (1992).
- ALI, F. Y MENZINGER, M. Stirring Effects and Phase-Dependent Inhomogeneity in Chemical Oscillations: The Belousov-Zhabotinsky Reaction in a CSTR. *Journal of Physical Chemistry A*, **101**(12):págs. 2304–2309 (1997).
- ALIEV, R. Y BIKTASHEV, V. Dynamics of the Oscillation Phase Distribution in the BZ Reaction. *Journal of Physical Chemistry*, **98**:págs. 9676–9681 (1994).
- ALSTROM, P., ANDERSEN, J. S., GOLDBURG, W. I. Y LEVINSEN, M. T. Relative Diffusion in a Chaotic System: Capillary Waves in the Faraday Experiment. *Chaos, Solitons & Fractals*, **5**(8):págs. 1455–1464 (1995).
- AREF, H. Stirring by chaotic advection. *Journal of fluid mechanics*, **143**:págs. 1–21 (1984).
- ARTALE, V., BOFFETTA, G., CELANI, A., CENCINI, M. Y VULPIANI, A. Dispersion of passive tracers in closed basins: Beyond the diffusion coefficient. *Physics of Fluids*, **9**(11):págs. 3162–3171 (1997).
- AURELL, E., BOFFETTA, G., CRISANTI, A., PALADIN, G. Y VULPIANI, A. Growth of Noninfinitesimal Perturbations in Turbulence. *Physical review Letters*, **77**(7):págs. 1262–1265 (1996).

- AURELL, E., BOFFETTA, G., CRISANTI, A., PALADIN, G. Y VULPIANI, A. Predictability in the large: an extension of the concept of Lyapunov exponent. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **30**:págs. 1–26 (1997).
- BÄR, M. Y EISWIRTH, M. Turbulence due to spiral breakup in a continuous excitable medium. *Physical Review E*, **48**(3):págs. R1635–R1637 (1993).
- BARDOU, F., BOUCHAUD, J., ASPECT, A. Y COHEN-TANNOUJDI, C. *Lévy Statistics and Laser Cooling*. Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- BECHHOEFER, J., EGO, V., MANNEVILLE, S. Y JOHNSON, B. An experimental study of the onset of parametrically pumped surface waves in viscous fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, **288**:págs. 325–350 (1995).
- BEN-AVRAHAM, D. Y HAVLIN, S. *Diffusion and reactions in fractals and disordered systems*. Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- BENJAMIN, T. Y URSELL, F. The Stability of the Plane Free Surface of a Liquid in Vertical Periodic Motion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **225**(1163):págs. 505–515 (1954).
- BERENSTEIN, I. Y MUÑUZURI, A. P. Waving patterns: A general transition from stationary to moving forced Turing structures. *Physical Review E*, **74**:pág. 036202 (2006).
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. Y LIGHTFOOT, E. N. *Transport phenomena*. John Wiley & Sons (2002).
- BOFFETTA, G., CENCINI, M., FALCIONI, M. Y VULPIANI, A. Predictability: a way to characterize complexity. *Physics Reports*, **356**(6):págs. 367–474 (2002).
- BOUCHAUD, J. Y GEORGES, A. Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications. *Physics Reports*, **195**(4 & 5):págs. 127–293 (1990).
- BOYD, P. W., WATSON, A. J., LAW, C. S., ABRAHAM, E. R., TRULL, T., MURDOCH, R., BAKKER, D. C. E., BOWIE, A. R., BUESSELER, K. O., CHANG, H., CHARETTE, M., CROOT, P., DOWNING, K., FREW, R., GALL, M., HADFIELD, M., HALL, J., HARVEY, M., JAMESON, G., LAROCHE, J., LIDDICOAT, M., LING, R., MALDONADO, M. T., MCKAY, R. M., NODDER, S., PICKMERE, S., PRIDMORE, R., RINTOUL, S., SAFI, S., SUTTON, P., STRZEPEK, R., TANNEBERGER, K., TURNER, S., WAITE, A. Y ZELDIS, J. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, **407**:págs. 695–702 (2000).

- BROCKMANN, D. Y HUFNAGEL, L. Front Propagation in Reaction-Superdiffusion Dynamics: Taming Lévy Flights with Fluctuations. *Physical Review Letters*, **89**:pág. 178301 (2007).
- BROCKMANN, D., HUFNAGEL, L. Y GEISEL, T. The scaling laws of human travel. *Nature*, **439**:págs. 462–465 (2006).
- CASTETS, V., DULOS, E., BOISSONADE, J. Y DEKEPPER, P. Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern. *Physical Review Letters*, **64**(24):págs. 2953 – 2956 (1990).
- CHEN, P. Y VIÑALS, J. Amplitude equation and pattern selection in Faraday waves. *Physical Review E*, **60**(1):págs. 559–570 (1999a).
- CHEN, P. Y VIÑALS, J. *Fluid Dynamics at Interfaces*, capítulo Stability and Pattern Selection in Parametrically Driven Surface Waves, págs. 211–220. Cambridge University Press (1999b).
- COREY, A. Y LOGSDON, S. Transport by advection and diffusion revisited. *Vadose Zone Journal*, **2**:págs. 655–663 (2003).
- COX, S. M. Persistent localized states for a chaotically mixed bistable reaction. *Physical Review E*, **74**:pág. 056206 (2006).
- CROSS, M. Y HOHENBERG, P. Pattern formation outside of equilibrium. *Reviews of Modern Physics*, **65**(3):pág. 851 (1993).
- DANØ, S., SØRENSEN, P. G. Y HYNNE, F. Sustained oscillations in living cells. *Nature*, **402**:págs. 320–322 (1999).
- DOERING, C. Y THIFFEAULT, J.-L. Multiscale mixing efficiencies for steady sources. *Physical Review E*, **74**:pág. 025301 (2006).
- DRAZER, G. Y ZANETTE, D. Experimental evidence of power-law trapping-time distributions in porous media. *Physical Review E*, **60**(5):págs. 5858–5864 (1999).
- EPSTEIN, I. Y POJMAN, J. *An introduction to nonlinear chemical dynamics*. Oxford University Press (1998).
- EZERSKY, A. B., KIYASHKO, S. V. Y NAZAROVKY, A. V. Vortex Structures in a Thin Oscillating Liquid Layer. En F. L. CHERNOUSK Y A. L. FRADKOV, editores, *Control of Oscillations and Chaos, 2000: Proceedings of the Second International Conference*, tomo 3, pág. 552. IEEE, New York (2000).

- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., GÓMEZ-GESTEIRA, M., MUÑUZURI, A., PÉREZ-MUÑUZURI, V. Y PÉREZ-VILLAR, V. A method for spiral wave generation in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Eur. J. Phys.*, **15**:págs. 221–227 (1994).
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G. Y PÉREZ-MUÑUZURI, V. Superdiffusive wave front propagation in a chemical active flow. *European Physical Journal* (2008). Aceptado.
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., RONCAGLIA, D., PEREZ-VILLAR, V., MUÑUZURI, A. Y PEREZ-MUÑUZURI, V. Chemical wave dynamics in a vertically oscillating fluid layer. *Physical Review E*, **77**:pág. 026204 (2008).
- FIELD, R. J. Y NOYES, R. M. Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *Journal of Chemical Physics*, **60**(5):pág. 1877 (1974).
- GEISEL, T., NIERWETBERG, J. Y ZACHERL, A. Accelerated Diffusion in Josephson Junctions and Related Chaotic Systems. *Physical Review Letters*, **54**(7):págs. 616–619 (1985).
- GÓMEZ-GESTEIRA, M., FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., MUÑUZURI, A. P., PÉREZ-MUÑUZURI, V., KRINSKY, V. I., STARMER, C. F. Y PÉREZ-VILLAR, V. Spiral formation in a Belousov-Zhabotinsky medium by premature re-excitation: vulnerability. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, **4**(5):págs. 1193–1204 (1994a).
- GÓMEZ-GESTEIRA, M., FERNÁNDEZ-GARCÍA, G., MUÑUZURI, A. P., PÉREZ-MUÑUZURI, V., KRINSKY, V. I., STARMER, C. F. Y PÉREZ-VILLAR, V. Vulnerability in excitable Belousov-Zhabotinsky medium: from 1d to 2d. *Physica D*, **76**:págs. 359–368 (1994b).
- GÓMEZ-GESTEIRA, M., MUÑUZURI, A., PÉREZ-MUÑUZURI, V. Y PÉREZ-VILLAR, V. Boundary-Imposed Spiral Drift. *Physical Review E*, **53**(3):págs. 5480–5483 (1996).
- GUCKENHEIMER, J. Y HOLMES, P. *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*, tomo 42 de *Applied Mathematical Sciences*. Springer-Verlag (1990).
- HAKEN, H. *Advanced Synergetics*. Springer-Verlag (1987).
- HORVÁTH, A., DOLNIK, M., MUÑUZURI, A., ZHABOTINSKY, A. Y EPSTEIN, I. Control of Turing Structures by Periodic Illumination. *Physical Review Letters*, **83**(15):págs. 2950–2952 (1999).

- HUGHES, B. D., SHLESINGER, M. F. Y MONTROLL, E. W. Random Walks with Self-Similar Clusters. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **78**(6):págs. 3287–3291 (1981).
- JORDAN, D. Y SMITH, P. *Nonlinear ordinary differential equations*. Oxford University Press (1987).
- JTABOADA, . J., MUÑUZURI, A. P., PÉREZ-MUÑUZURI, V., GÓMEZ-GESTEIRA, M. Y PÉREZ-VILLAR, V. Spiral breakup induced by an electric current in a Belousov-Zhabotinsky medium. *Chaos*, **4**(3):págs. 519–524 (1994).
- KÆRN, M., MENZINGER, M., SATNOIANU, R. Y HUNDING, A. Chemical waves in open flows of active media: Their relevance to axial segmentation in biology. *Faraday Discussions*, **120**:págs. 295–312 (2002a).
- KÆRN, M., SATNOIANU, R., MUÑUZURI, A. P. Y MENZINGER, M. Controlled pattern formation in the CDIMA reaction with a moving boundary of illumination. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**:págs. 1315–1319 (2002b).
- KALISHYN, Y., RACHWALSKA, M., KHAVRUS, V. O. Y STRIZHAK, P. E. The effect of oxygen on time-dependent bifurcations in the Belousov-Zhabotinsky oscillating chemical reaction in a batch. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**:págs. 1680–1686 (2005).
- KAPRAL, R. Y SHOWALTER, K., editores. *Chemical Waves and Patterns*. Kluwer Academic, Dordrecht (1993).
- KEENER, J. Propagation and its failure in coupled systems of discrete excitable cells. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, **47**:págs. 556–572 (1987).
- KEENER, J. The effect of discrete gap junction coupling on propagation in myocardium. *Journal of Theoretical Biology*, **148**:págs. 49–82 (1991).
- KEENER, J. Y PHELPS, F. Consequence of the cellular anisotropic structure of myocardium. En HANS G. OTHMER, editor, *Some Mathematical Questions in Biology: The Dynamics of Excitable Media*, págs. 151–181. American mathematical Society (1989).
- KESTIN, J. Y WAKEHAM, W. *Transport Properties of Fluids. Thermal Conductivity, Viscosity, and Diffusion Coefficient*. Hemisphere, New York (1988).

- KISS, I. Z., MERKIN, J. H. Y NEUFELD, Z. Homogenization induced by chaotic mixing and diffusion in an oscillatory chemical reaction. *Physical Review E*, **70**:pág. 026216 (2004).
- KLAFTER, J., BLUMEN, A. Y SHLESINGER, M. F. Stochastic pathway to anomalous diffusion. *Physical Review A*, **35**(7):págs. 3081–3085 (1987).
- KRINSKY, V. *Self-organization autowaves and structures far from equilibrium*. Springer-Verlag, Berlin (1984).
- KRUG, H., POHLMANN, L. Y KUHNERT, L. Analysis of the Modified Complete Oregonator Accounting for Oxygen Sensitivity and Photosensitivity of Belousov-Zhabotinsky System. *Journal of Physical Chemistry*, **94**:págs. 4862–4866 (1990).
- KUMAR, K. Linear theory of Faraday instability in viscous liquids. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **452**:págs. 1113–1126 (1996).
- KUMAR, K. Y TUCKERMAN, L. Parametric instability of the interface between two fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, **279**:págs. 49–68 (1994).
- KURAMOTO, Y. *Chemical Oscillations Waves and Turbulence*. Springer, Berlin (1984).
- LANDAU, L. Y LIFSCHITZ, E. Akademie, Berlin (1975).
- LAPEYRE, G. Characterization of finite-time Lyapunov exponents and vectors in two-dimensional turbulence. *Chaos*, **12**(3):págs. 688–698 (2002).
- LIOMBASHEVSKI, O., FINEBERG, J. Y TUCKERMAN, L. S. Scaling of the transition to parametrically driven surface waves in highly dissipative systems. *Physical Review E*, **55**(4):pág. R3832 (1997).
- LÓPEZ-TOMÁS, L. Y SAGUÉS, F. New features of stirring sensitivities of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of Physical Chemistry*, **95**(2):págs. 701–705 (1991).
- MARTÍN, E. Y VEGA, J. M. The effect of surface contamination on the drift instability of standing Faraday waves. *Journal of Fluid Mechanics*, **546**:págs. 203–225 (2006).
- MENZINGER, M. Y DUTT, A. K. The myth of the well-stirred CSTR in chemical instability experiments: the chlorite/iodide reaction. *Journal of Physical Chemistry*, **94**(11):págs. 4510–4514 (1990).

- MÍGUEZ, D. G., ALONSO, S., MUÑUZURI, A. P. Y SAGUÉS, F. Experimental Evidence of Localized Oscillations in the Photosensitive Chlorine Dioxide-Iodine-Malonic Acid Reaction. *Physical Review Letters*, **97**:pág. 178301 (2006a).
- MÍGUEZ, D. G., DOLNIK, M., MUÑUZURI, A. P. Y KRAMER, L. Effect of axial growth on Turing pattern formation. *Physical Review Letters*, **96**:pág. 048304 (2006b).
- MÍGUEZ, D. G., PÉREZ-VILLAR, V. Y MUÑUZURI, A. P. Turing instability controlled by spatiotemporal imposed dynamics. *Physical Review E*, **71**:pág. 066217(R) (2005).
- MIKHAILOV, A. *Foundations of Synergetics*, tomo I. Springer, 2 edición (1994).
- MILES, J. Y HENDERSON, D. Parametrically Forced Surface Waves. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **22**:págs. 143–165 (1990).
- MONTROLL, E. Y SHLESINGER, M. *Nonequilibrium Phenomena II: From Stochastics to Hydrodynamics*. North-Holland, Amsterdam (1984).
- MUÑUZURI, A., GÓMEZ-GESTEIRA, M., PÉREZ-MUÑUZURI, V., KRINSKY, V. Y PÉREZ-VILLAR, V. Mechanism of the electric-field-induced vortex drift in excitable media. *Physical Review E*, **48**(5):págs. R3232 – R3235 (1993).
- MÜLLER, H. W. Periodic triangular patterns in the Faraday experiment. *Physical Review Letters*, **71**:págs. 3287–3290 (1993).
- MÜLLER, H. W., FRIEDRICH, R. Y PAPATHANASSIOU, D. *Evolution of Spontaneous Structures in Dissipative Continuous Systems*, capítulo Theoretical and Experimental Studies of the Faraday Instability, Lecture Notes in Physics, págs. 230–265. Springer, New York (1998).
- MURRAY, J. *Mathematical Biology*. Springer (1989).
- MUZZIO, F. J. Y LIU, M. Chemical reactions in chaotic flows. *The Chemical Engineering Journal*, **64**:págs. 117–127 (1996).
- NAGYPÁL, I. Y EPSTEIN, I. R. Stochastic behavior and stirring rate effects in the chlorite-iodide reaction. *The Journal of Chemical Physics*, **89**(11):págs. 6925–6928 (1988).
- NATHAN, R., KATUL, G., HORN, H., THOMAS, S., OREN, R., AVISSAR, R., PACALA, S. Y LEVIN, S. Mechanisms of long-distance dispersal of seeds by wind. *Nature*, **418**:págs. 409–413 (2002).

- NAYFEH, A. Y MOOK, D. *Nonlinear oscillations*. Wiley (1995).
- NÉDA, Z., RAVASZ, E., BRECHET, Y., VICSEK, T. Y BARABÁSI, A.-L. Self-organizing processes: The sound of many hands clapping. *Nature*, **403**:págs. 849–850 (2000).
- NEUFELD, Z. Excitable Media in a Chaotic Flow. *Physical Review Letters*, **87**:pág. 108301 (2001).
- NEUFELD, Z., HAYNES, P. Y TE'EL, T. Chaotic mixing induced transitions in reaction-diffusion systems. *Chaos*, **12**(2):págs. 426–438 (2002a).
- NEUFELD, Z., HAYNES, P. H., GARÇON, V. Y SUDRE, J. Ocean fertilization experiments may initiate a large scale phytoplankton bloom. *Geophysical Research Letters*, **29**(11):pág. 1534 (2002b).
- NEUFELD, Z., KISS, I. Z., ZHOU, C. Y KURTHS, J. Synchronization and oscillator death in oscillatory media with stirring. *Physical Review Letters*, **91**(8):pág. 084101 (2003).
- NEUFELD, Z., LOPEZ, C., HERNANDEZ-GARCIA, E. Y PIRO, O. Excitable media in open and closed chaotic flows. *Physical Review E*, **66**(6):pág. 066208 (2002c).
- NICOLÁS, J. A. Y VEGA, J. M. A note on the effect of surface contamination in water wave damping. *Journal of Fluid Mechanics*, **410**:págs. 367–373 (2000).
- NOLEN, J. Y XIN, J. Reaction-Diffusion Front Speeds in Spatially-Temporally Periodic Shear Flows. *Multiscale Modeling and Simulation*, **1**(4):págs. 554–570 (2003).
- NOYES, R. M., FIELD, R. Y KOROS, E. Oscillations in chemical systems. I. Detailed mechanism in a system showing temporal oscillations. *Journal of American Chemical Society*, **94**(4):págs. 1394–1395 (1972a).
- NOYES, R. M., FIELD, R. Y KOROS, E. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. *Journal of American Chemical Society*, **94**(25):págs. 8649–8664 (1972b).
- NUGENT, R., QUARLES, W. Y SOLOMON, T. Experimental studies of pattern formation in a reaction-advection-diffusion system. *Physical Review Letters*, **93**(21):pág. 218301 (2004).

- OTT, A., BOUCHAUD, J., LANGEVIN, D. Y URBACH, W. Anomalous diffusion in living polymers: A genuine Levy flight? *Physical Review Letters*, **65**(17):págs. 2201–2204 (1990).
- OTTINO, J. *The kinematics of mixing: stretching, chaos, and transport*. Cambridge University Press (1989).
- PAOLETTI, M., NUGENT, C. Y SOLOMON, T. Synchronization of Oscillating Reactions in an Extended Fluid System. *Physical Review Letters*, **96**:pág. 124101 (2006).
- PAOLETTI, M. Y SOLOMON, T. Front propagation and mode-locking in an advection-reaction-diffusion system. *Physical Review E*, **72**:pág. 046204 (2005).
- PÉREZ-MUÑUZURI, V. Resonant pattern formation in active media driven by time-dependent flows. *Physical Review E*, **73**:pág. 066213 (2006).
- PÉREZ-MUÑUZURI, V., ALIEV, R., VASIEV, V., PÉREZ-VILLAR, V. Y KRINSKY, V. Super-spiral structures in an excitable medium. *Nature*, **353**:págs. 740–742 (1991).
- PÉREZ-MUÑUZURI, V. Y FERNÁNDEZ-GARCÍA, G. Mixing efficiency in an excitable medium with chaotic shear flow. *Physical Review E*, **75**:pág. 046209 (2007).
- PÉREZ-MUÑUZURI, V., GÓMEZ-GESTEIRA, M., MUÑUZURI, A., CHUA, L. Y PÉREZ-VILLAR, V. Sidewall Forcing of Hexagonal Turing Patterns: Rhombic Patterns. *Physica D*, **82**:págs. 195–204 (1995).
- PÉREZ-MUÑUZURI, V., PÉREZ-VILLAR, V. Y CHUA, L. Propagation failure in linear arrays of Chua's circuits. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, **2**:págs. 403–406 (1992).
- PIERREHUMBERT, R. T. Tracer Microstructure in the Large-eddy Dominated Regime. *Chaos, Solitons & Fractals*, **4**(6):págs. 1091–1110 (1994).
- PIKOVSKY, A., ROSENBLUM, M. Y KURTHS, J. *Synchronization: A Universal Concept in Nonlinear Science*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K (2001).
- PRIGOGINE, I. Time, structure and fluctuations (1977). Nobel prize lecture.
- PRIGOGINE, I. *¿Tan sólo una ilusión? Una exploración del caos al orden*. Tusquets Metatemas (Barcelona) (1983).

- PRIGOGINE, I. Y LEFEVER, R. Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems. II. *Journal of Chemical Physics*, **48**(4):pág. 1695 (1968).
- PRIGOGINE, I. Y NICOLIS, G. *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*. Wiley (1977).
- RAMSHANKAR, R., BERLIN, D. Y GOLLUB, J. P. Transport by capillary waves. Part I. Particle trajectories. *Physics of Fluids A*, **2**(11):págs. 1955–1965 (1990).
- RAMSHANKAR, R. Y GOLLUB, J. P. Transport by capillary waves. Part II: Scalar dispersion and structure of the concentration field. *Physics of Fluids A*, **3**(5):págs. 1344–1350 (1991).
- RICHARDSON, L. Atmospheric Diffusion Shown on a Distance-Neighbour Graph. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **110**(756):págs. 709–737 (1926).
- RÜDIGER, S., MÍGUEZ, D. G., MUÑUZURI, A. P., SAGUÉS, F. Y CASADEMUNT, J. Dynamics of Turing Patterns under Spatiotemporal Forcing. *Physical Review Letters*, **90**:pág. 128301 (2003).
- RUIZ-VILLARRAL, M. *Dinámica de ondas espirales en medios finitos: Interacción espiral-espiral y espiral contorno*. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Santiago de Compostela (1996).
- RUIZ-VILLARREAL, M., GÓMEZ-GESTEIRA, M. Y PÉREZ-VILLAR, V. Drift of Interacting Asymmetrical Spiral Waves. *Physical Review Letters*, **78**(5):págs. 779–782 (1997).
- SANZ-ANCHELERGUES, A., ZHABOTINSKY, A. M., EPSTEIN, I. R. Y MUÑUZURI, A. P. Turing Pattern Formation Induced by Spatially Correlated Noise. *Physical Review E*, **63**:pág. 056124 (2001).
- SAYLOR, J. R. Y HANDLER, R. A. Gas transport across an air/water interface populated with capillary waves. *Physics of Fluids*, **9**:pág. 2529 (1997).
- SCHRÖDER, E., SPARRE ANDERSEN, J., LEVINSEN, M. T., ALSTROM, P. Y GOLDBURG, W. I. Relative Particle Motion in Capillary Waves. *Physical Review Letters*, **76**(25):págs. 4717–4720 (1996).
- SENDIÑA NADAL, I., ALONSO, S., PÉREZ-MUÑUZURI, V., GÓMEZ-GESTEIRA, M., PÉREZ-VILLAR, V., RAMÍREZ-PISCINA, L., CASADEMUNT, J. Y SANCHO, J. M. Brownian Motion of Spiral Waves Driven by Spatiotemporal Structured Noise. *Physical Review Letters*, **84**:pág. 2734 (2000).

- SHLESINGER, M. F., WEST, B. J. Y KLAFTER, J. Lévy dynamics of enhanced diffusion: Application to turbulence. *Physical Review Letters*, **58**(11):págs. 1100–1103 (1987).
- SHLESINGER, M. F., ZASLAVSKY, G. M. Y KLAFTER, J. Strange kinetics. *Nature*, **363**:págs. 31–37 (1993).
- SHOWALTER, K., NOYES, R. Y TURNER, H. Detailed studies of trigger wave initiation and detection. *Journal of the American Chemical Society*, **101**:págs. 7463–7469 (1979).
- SOLOMON, T. H., WEEKS, E. R. Y SWINNEY, H. L. Observation of anomalous diffusion and Lévy flights in a two-dimensional rotating flow. *Physical Review Letters*, **71**(24):págs. 3975–3978 (1993).
- SPACH, M., MILLER, W., GESELOWITZ, D., BORR, R., KOOTSEY, J. Y JOHNSON, E. The discontinuous nature of propagation in normal canine cardiac muscle. Evidence for recurrent discontinuities of intracellular resistance that affect the membrane currents. *Circ. Res.*, **48**:págs. 39–54 (1981).
- STAPF, S., KIMMICH, R. Y SEITTER, R.-O. Proton and deuteron field-cycling NMR relaxometry of liquids in porous glasses: Evidence for Lévy-walk statistics. *Physical Review Letters*, **75**(15):págs. 2855–2858 (1995).
- STARMER, C., BIKTASHEV, V., ROMASHKO, D., STEPANOV, M., MAKAROVA, O. Y KRINSKY, V. Vulnerability in an excitable medium: analytical and numerical studies of initiating unidirectional propagation. *Biophysical Journal*, **65**:págs. 1775–1787 (1993).
- STEINBOCK, O., HAMIK, C. Y STEINBOCK, B. Oxygen Inhibition of Oscillations in the Belousov-Zhabotinsky Reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, **104**(27):págs. 6411–6415 (2000).
- STROGATZ, S. *Nonlinear dynamics and chaos*. Perseus, Cambridge, Massachusetts (1994).
- STURMAN, R., OTTINO, J. M. Y WIGGINS, S. *The Mathematical Foundations of Mixing: The Linked Twist Map as a Paradigm in Applications Micro to Macro, Fluids to Solids*. Cambridge University Press (2006).
- TÉL, T., MOURA, A. D., GREBOGI, C. Y KÁROLYI, G. Chemical and biological activity in open flows: A dynamical system approach. *Physics Reports*, **413**:págs. 91–196 (2005).

- THURNER, S., WICK, N., HANEL, R., SEDIVY, R. Y HUBER, L. Anomalous diffusion on dynamical networks: a model for interacting epithelial cell migration. *Physica A*, **320**:pág. 475 (2003).
- TURING, A. M. The Chemical Basis of Morphogenesis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, **237**(641):págs. 37–72 (1952).
- TYSON, J. Some further studies of nonlinear oscillations in chemical systems. *Journal of Chemical Physics*, **58**(9):pág. 3919 (1973).
- TYSON, J. A quantitative account of oscillations, bistability and travelling waves in the BZ reaction. En FIELD Y BURGER, editores, *Oscillations and traveling waves in chemical systems*, págs. 93–144. Wiley N.Y. (1985).
- TYSON, J. J. Analytic representation of oscillations, excitability, and traveling waves in a realistic model of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of Chemical Physics*, **66**(3):pág. 905 (1977).
- TYSON, J. J. Oscillations, bistability and echo waves in models of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Annales of the New York Academy of Science*, **316**:pág. 279 (1979).
- VEGA, J. M., HIGUERA, F. J. Y WEIDMAN, P. D. Quasi-steady vortical structures in vertically vibrating soap films. *Journal of Fluid Mechanics*, **372**:págs. 213–230 (1998).
- VERHULST, F. *Nonlinear Differential Equations and Dynamical Systems*. Universitext. Springer, New York (1996).
- WACHSMUTH, M., WALDECK, W. Y LANGOWSKI, J. Anomalous diffusion of fluorescent probes inside living cell nuclei investigated by spatially-resolved fluorescence correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Biology*, **298**(4):págs. 677–689 (2000).
- WANG, X. J. Dynamical sporadicity and anomalous diffusion in the Levy motion. *Physical Review A*, **45**(12):págs. 8407–8417 (1992).
- WIESENFELD, K., COLET, P. Y STROGATZ, S. H. Synchronization Transitions in a Disordered Josephson Series Array. *Physical Review Letters*, **76**:págs. 404–407 (1996).
- WINFREE, A. T. *The Geometry of Biological Time*. Springer, New York (2000).

- YAMAGUCHI, T., KUHNERT, L., NAGY-UNGVARAI, Z., MUELLER, S. C. Y HESS, B. Gel systems for the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of Physical Chemistry*, **95**:págs. 5831–5837 (1991).
- YODEN, S. Y NOMURA, M. Finite-Time Lyapunov Stability Analysis and Its Application to Atmospheric Predictability. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **50**(11):págs. 1531–1543 (1993).
- ZHANG, W. Y VIÑALS, J. Square patterns and quasipatterns in weakly damped Faraday waves. *Physical Review E*, **53**:pág. R4283 (1996).
- ZHANG, W. Y VIÑALS, J. Pattern formation in weakly damped parametric surface waves. *Journal of Fluid Mechanics*, **336**:págs. 301–330 (1997a).
- ZHANG, W. Y VIÑALS, J. Pattern formation in weakly damped parametric surface waves driven by two frequency components. *Journal of Fluid Mechanics*, **341**:págs. 225–244 (1997b).
- ZHOU, C., KURTHS, J., NEUFELD, Z. Y KISS, I. Z. Noise-sustained coherent oscillations of excitable media in a chaotic flow. *Physical Review Letters*, **91**(15):pág. 150601 (2003).



# Índice de figuras

1.1. Ejemplos patrones en forma de bandas. De izquierda a derecha: Nubes tipo cirrus sobre la península arábica (imagen tomada desde el transbordador espacial de la NASA); cebras y arenas en el desierto del Sahara. . . . .	2
1.2. Diagrama de fases en el que junto con las curvas definidas por las componentes del campo de velocidad («nullclines») se esquematiza la dinámica de: (a) un sistema excitable, (b) un sistema oscilante y (c) un sistema biestable. Se ha supuesto que la dinámica de la variable $c_1$ es mucho más rápida que la de la variable $c_2$ . . . . .	5
1.3. Ondas en un medio excitable. Simulación realizada con el modelo del Oregonator (ver apartado 2.2). . . . .	7
1.4. Patrones de Turing en la reacción CDIMA . . . . .	9
1.5. Mezclado de ferroína en una disolución de glicerol. . . . .	11
2.1. Ondas en la reacción BZ . . . . .	22
2.2. Espacio de fases del Oregonator en régimen: a) oscilante ( $f = 1$ , $q = 0,002$ , $\varepsilon = 0,05$ ) y b) excitable ( $f = 3$ , $q = 0,002$ , $\varepsilon = 0,025$ ). . . . .	26
2.3. Esquema de la acción del flujo tipo «shear-flow» en un elemento de volumen con condiciones periódicas. La acción del flujo es la combinación de dos movimientos ortogonales siendo la velocidad de cada uno sinusoidal. Ambos movimientos se alternan en cada mitad del periodo. . . . .	28
2.4. Esquema de la inestabilidad paramétrica de Faraday . . . . .	31
2.5. Vectores en la superficie del fluido. . . . .	32

2.6.	Montaje experimental donde: GF es el generador de funciones, Am es el amplificador, R el reactor, A el acelerómetro, AC el acondicionador de corriente, O el osciloscopio, F filtro óptico, L son las lámparas, CCD la cámara de vídeo, DVD la grabadora de vídeo y finalmente CP el computador personal.	35
2.7.	Imagen del laboratorio con el montaje experimental. . . . .	36
3.1.	Montaje para la excitación de ondas mediante impulsos eléctricos. . . . .	41
3.2.	Secuencia de fotogramas en la que se aprecia la aparición de ondas continuas y discontinuas en función de la distancia a la onda condicionante, a-b. Simulación numérica en dos dimensiones en la que se aprecia el mismo comportamiento, c-d. . .	42
3.3.	Diagrama experimental en el que se muestran los diferentes tipos de patrones observados en función de la excitabilidad del medio (concentración de ácido sulfúrico en el eje de abscisas) y el tiempo de retardo (eje de ordenadas). . . . .	43
3.4.	Las gráficas muestran los diferentes tipos de ondas observadas en función de la altura de la capa de gel. La gráfica de la izquierda muestra los resultados experimentales, mientras que la gráfica de la derecha muestra los resultados numéricos con el modelo del Oregonator. En este último caso el número de puntos de la red en el eje $Z$ osciló entre 3 y 7. . . . .	44
3.5.	Propagación de ondas en una dimensión. En la subfigura <i>a</i> observamos propagación bidireccional para un tiempo de retardo suficientemente grande, mientras que en la región de vulnerabilidad la propagación es unidireccional, subfigura <i>b</i> . .	45
3.6.	Diagrama obtenido por simulación numérica en el que se muestran los diferentes tipos de patrones observados en función de la excitabilidad del medio ( $1/\varepsilon$ en el eje de abscisas) y el tiempo de retardo (eje de ordenadas). La gráfica superior corresponde al caso unidimensional mientras que la inferior corresponde al caso bidimensional. . . . .	46
3.7.	Se muestra la influencia del tamaño de la perturbación en la ventana de vulnerabilidad. En la gráfica de la izquierda dicho tamaño varía en la dirección perpendicular a la de propagación de la onda condicionante, mientras que en la gráfica de la derecha el tamaño varía en la dirección paralela. . . . .	47

4.1. Evolución de los campos de concentración de la variable  $u$  para diferentes valores de la frecuencia de agitación,  $\nu_f$ , para el flujo periódico. Siguiendo el orden de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo los valores de forzamiento verifican:  $\log_{10} \nu_f = -1'0$  ( $Da = 200$ ),  $\log_{10} \nu_f = -0'5$  ( $Da = 63$ ),  $\log_{10} \nu_f = -0'25$  ( $Da = 35$ ), y  $\log_{10} \nu_f = 0'25$  ( $Da = 11$ ) respectivamente. Los restantes parámetros tomaron los siguientes valores:  $A = 3'4$ ,  $f = 3$ ,  $\varepsilon = 0'05$ ,  $q = 0'002$ ,  $\phi = 0'002$ ,  $D = 1$  y  $L = 50$ . Para estos parámetros el modelo es excitable y el periodo entre trenes de onda  $T_0 \approx 4'2$  u.t. . . . . . 54

4.2. Se representan el periodo medio de las ondas en función de la frecuencia de de forzamiento  $\nu_f$  para diferentes valores de la amplitud del flujo,  $A$ , en la gráfica (a) y la excitabilidad del medio químico,  $1/\varepsilon$ , en la gráfica (b). Los valores de los parámetros en la gráfica (a) son  $A = 3'4$  para la curva con círculos,  $A = 2'4$  con triángulos,  $A = 1'4$  con cuadrados y  $0'4$  con estrellas para una excitabilidad fija de  $1/\varepsilon = 20$ . En la gráfica (b) la amplitud es fija,  $A = 3'4$  mientras que la excitabilidad vale  $1/\varepsilon = 16$  para la curva con círculos y  $1/\varepsilon = 22$  cuadrados. Los restantes parámetros toman iguales valores que en la figura 4.1. . . . . . 55

4.3. Secuencia que muestra la distribución de exponentes de Lyapunov de tiempo finito (ELTF) para distintos valores de la frecuencia de forzamiento  $\nu_f$ . Tonalidades de gris oscuro indican valores bajos de los exponentes de Lyapunov mientras que tonos más claros indican calores más elevados de los exponentes. 58

4.4. Gráfica de la media espacial de la eficiencia de mezclado normalizada por la amplitud de forzamiento,  $\langle \xi \rangle / A$ , en función de la frecuencia de forzamiento,  $\nu_f$ . La línea discontinua muestra el ajuste lineal,  $\langle \xi \rangle \sim A\nu_f$ , de los datos numéricos para  $\nu_f > \nu_{mix}$ . Los símbolos usados representan lo mismo que en la figura 4.2. . . . . . 59

5.1. Curvas de estabilidad marginal para un experimento de Faraday con reacción BZ como fluido. La frecuencia externa de forzamiento es de  $30$  Hz, la altura de  $2$  mm, densidad  $1067$  Kg/m<sup>3</sup>, tensión superficial  $60'9$  mN/m y viscosidad  $1'485$  mPa·s. Las siglas SA y A indican curva subarmónica y armónica respectivamente. En la gráfica pequeña se muestra el primer subarmónico en detalle. . . . . . 62

5.2.	Amplitudes críticas para diferentes valores de las frecuencias de forzamiento, los demás parámetros son los mismos que en la figura 5.1. En orden ascendente, la primera curva corresponde a la primera inestabilidad que son ondas de tipo subarmónicas, $g^{(S1)}$ , la segunda corresponde a la rama armónica, $g^{(H)}$ , y finalmente la tercera es la segunda subarmónica, $g^{(S2)}$ . . . . .	64
5.3.	Ondas en la superficie de la reacción de BZ (pasivo). De arriba a abajo se observan anillos concéntricos, rectángulos y bandas. . . . .	65
6.1.	Diagrama de fases para la inestabilidad de Faraday, líneas continuas. Las líneas discontinuas con marcadores muestran las fases de la reacción BZ forzada. . . . .	69
6.2.	Estructuras vorticales para un forzamiento de frecuencia 7 $HZ$ y unas aceleraciones de 0'6, 0'8 y 1'1 respectivamente, en unidades de $g_0$ . . . . .	70
6.3.	Secuencia de imágenes (de izquierdas a derecha) que muestran la propagación de ondas advectivas en la región III para un forzamiento de frecuencia de 70 Hz y amplitud $\alpha = 2'5$ . . . . .	71
6.4.	Histogramas de los periodos tomados sobre cada uno de los pixel de las imágenes grabadas para experimentos sin forzamiento externo. La gráfica (a) fue elaborada cuando las ondas de fase aún dominan el medio activo, mientras que en la (b) se muestra la situación cuando dichas ondas han sido prácticamente desplazadas por ondas de excitación. Las líneas continuas han sido puesta para realzar la distribución de puntos. . . . .	72
6.5.	Histogramas con las distribuciones de periodos tomados sobre cada uno de los pixel de las imágenes grabadas para diferentes experimentos con frecuencia externa de forzamiento fija de 30 Hz y amplitudes de izquierda a derecha de 0'3, 0'4, 0'7, 1'2, 1'7 y 3'0 en unidades de $g_0$ . Al igual que en la gráfica 6.4, las líneas continuas han sido puesta para realzar la distribución de puntos. . . . .	73
6.6.	Periodos de mayor frecuencia relativa en función de la la amplitud de forzamiento, (a), y de la frecuencia de forzamiento, (b). En el primer caso la frecuencia externa ha sido fijada a 30 $Hz$ mientras que en la segunda la aceleración externa ha sido fijada en $\alpha = 0'4$ . . . . .	74
6.7.	Periodos globales en experimentos de Faraday con reacción de BZ y atmósfera rica oxígeno. La frecuencia externa es de 70 $Hz$ y los periodos ahora no están normalizados al periodo natural del sistema y se miden en segundos. . . . .	77

6.8. Diagrama de fases para la inestabilidad de Faraday, líneas continuas, y regiones del medio activo en atmósfera rica en oxígeno. . . . .	78
7.1. Evolución de la trayectoria de una partícula en la superficie de un fluido sometido a vibración vertical con una frecuencia de $70 \text{ Hz}$ y una amplitud de $2,9g_0$ durante $60 \text{ s}$ . . . . .	83
7.2. Desplazamiento cuadrático medio de las partículas para diferentes tiempos (escala logarítmica). El forzamiento externo es de $70 \text{ Hz}$ y la amplitud de $2,9g_0$ . . . . .	85
7.3. Distribuciones de Probabilidad (en escala logarítmica) de la duración de los saltos (a) y de la longitud de los saltos (b). Los respectivos exponentes de las distribuciones potenciales son $\lambda = 2,6$ y $\mu = 2,2$ respectivamente. . . . .	85
7.4. Longitud de los saltos frente a la duración de los mismos en la dirección X, gráfica (a), y en la dirección Y, gráfica (b). . . . .	86
7.5. Autocorrelación de la duración de los saltos, gráfica (a), y de la longitud de los mismos en el eje X, gráfica (b). . . . .	87
7.6. Perfiles en tres instantes de tiempo distintos del frente de una onda advectiva según un segmento paralelo a la dirección de propagación de la onda. El forzamiento externo es de $70 \text{ Hz}$ y una amplitud de $2'9g_0$ . La intensidad de gris está en unidades arbitrarias. . . . .	88
7.7. (a) Evolución temporal del desplazamiento del frente de onda, $r(t)$ , para tres frecuencias de forzamiento diferentes con amplitud constante de $2'9g$ . Las dos flechas señalan saltos entre dos periodos de estancamiento. (b) Evolución temporal del desplazamiento medio del frente de onda para una frecuencia de forzamiento de $f = 30 \text{ Hz}$ , así como su ajuste a la curva de la ecuación 7.1, en donde el valor del exponente dinámico ha resultado ser $\gamma = 1'55$ . . . . .	89



# Índice alfabético

- acelerómetro, 34
- acoplamiento, 3
- activador, 7, 26
- advección, 10, 69
  - caótica, 12, 28
- autocatálisis, 7
- autoondas, 9
  
- Belousov-Zhabotinsky, 67
- biestable, 6
  
- caos
  - determinista, 2
- condición
  - cinemática, 33
- constituyentes, 2
  
- difusión, 6, 81
  - anómala, 17, 82
- dispersión, 81
  
- ecuación
  - de continuidad, 33
- estados
  - pulsantes, 9
- estructuras
  - disipativas, 2
  - espacio-temporales, 1, 2
- excitable, 4
- exponente
  - de Floquet, 62, 97
  - de Lyapunov, 13
  - de Lyapunov de espacio finito, 15
  - de Lyapunov de tiempo finito, 15
  
- Faraday, 67
- flujo
  - caótico, 52
  - sinusoidal alterno, 27
  
- Inestabilidad
  - paramétrica, 29
- inestabilidad, 3
- inhibidor, 7, 26
- islas, 28
  
- lunares, 59
  
- medio
  - biestable, 7
  - excitable, 7
  - oscilatorio, 8
- medio activo, 2
- monoestable, 4
  
- Navier-Stokes, 32
- nullclines, 4
  
- onda
  - de activación, 7
  - de excitación, 8
  - de prueba, 41
  - viajera, 7
  
- ondas
  - armónicas, 29
  - de fase, 8
  - estacionarias, 9

- no lineales, 9
- solitarias, 9
- subarmónicas, 29
- Oregonator, 24, 52
- oscilante, 5
- oscilones, 59
  
- paseo
  - aleatorio, 16, 17
- patrones, 1
- periodo
  - de refractoriedad, 4, 39
  - natural, 5
- principio
  - de esclavitud, 7
- punto
  - de control, 41
  
- sistema
  - determinista, 2
  - homogéneo, 3
- sistema dinámico
  - no lineales, 2
- sistema hidrodinámico completo, 34, 93
- subdifusión, 17
- superdifusión, 17, 82
  
- tensión superficial, 33
- tensor de esfuerzos, 33
- termodinámica, 2
  
- vórtice, 69
- vuelos de Lévy, 17, 82
- vulnerabilidad, 18, 40