



ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA USC

David
García Selfa

Tesis doctoral

Autoorganización en sistemas
compuestos: sincronización,
Turing, fluctuaciones

Santiago de Compostela, 2022

Programa de doctorado en Ciencia de Materiales

TESIS DE DOCTORADO

AUTOORGANIZACIÓN EN SISTEMAS COMPUESTOS: SINCRONIZACIÓN, TURING, FLUCTUACIONES

David García Selfa

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE MATERIALES

SANTIAGO DE COMPOSTELA

AÑO 2022

D./Dña. **Alberto Pérez Muñuzuri**

En condición de: **Tutor/a y director/a**

Título de la tesis: **Autoorganización de sistemas compuestos: sincronización, Turing, fluctuaciones**

INFORMA:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por D/Dña **David García Selfa**, bajo mi dirección/tutorización, y autorizo su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director/tutor de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

En **Santiago de Compostela, 10 de octubre de 2022**

Firma electrónica

D./Dña. **David García Selfa**

Título da tese: **Autoorganización de sistemas compuestos: sincronización, Turing, fluctuaciones**

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento y declaro que:

- 1) La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.
- 2) De ser el caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.
- 3) Confirmando que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.
- 4) La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide la versión impresa con la presentada en formato electrónico.

Y me comprometo a presentar el Compromiso Documental de Supervisión en el caso que el original no esté depositado en la Escuela.

En **Santiago de Compostela, 10 de octubre de 2022.**

Firma electrónica

A Sandra y a mis padres

*... ¿per cual natura la candela encesa encén altra candela sens
diminució d'aquella sua llum?*

RAMÓN LLULL, "Llibre de meravelles. Llibre quart: dels
elements"

*Pues agora sin temor, como quien no tiene que perder, como aquel
a quien tu compañía es ya enojosa, como caminante pobre que sin
temor de los crueles salteadores va cantando en alta voz...*

FERNANDO DE ROJAS, "La Celestina", acto XXI

Dos i dos eren dotze. Te'n recordes?

VICENT ANDRÉS i ESTELLÉS, "Ègloga III"

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	V
Resumen	VII
Resumo	XIII
Summary	XIX
Objetivos	XXV
Lista de publicaciones derivadas de la tesis	XXVII
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Bifurcaciones en sistemas dinámicos	2
1.3. Sistemas de reacción-difusión	5
1.3.1. Estabilidad y oscilaciones	8
1.4. La reacción de Belousov-Zhabotinsky: el “oregonator”	10
1.5. Resonancia y sincronización	17
1.6. Redes complejas	21
1.7. Inestabilidad de Turing	24
2. Métodos	29
2.1. Osciladores químicos en medio activo	29
2.2. Análisis de estabilidad y factores de crecimiento en patrones de Turing	31
2.3. Análisis de bifurcación y continuidad	34

2.4. Modelo de aproximación de fases	36
3. Oregonator no isoterma	39
3.1. Introducción	39
3.2. Modelo de “oregonator” no isoterma	42
3.3. Resultados y discusión	46
3.3.1. Forzamiento sinusoidal por radiación infrarroja	49
3.3.2. Leyes de potencias	58
3.4. Conclusiones	61
4. Inestabilidad de Turing en osciladores acoplados	65
4.1. Introducción	65
4.2. Modelo de red compleja	66
4.3. Análisis de estabilidad lineal	71
4.4. Resultados y discusión	72
4.5. Conclusiones	77
5. Sincronización de dos osciladores químicos diferen-	81
tes	
5.1. Introducción	81
5.2. Materiales y métodos	83
5.2.1. Experimentos	83
5.2.2. Simulaciones numéricas	86
5.3. Resultados y discusión	86
5.3.1. Caracterización de los osciladores químicos .	87
5.3.2. Sincronización de los osciladores químicos .	87
5.4. Conclusiones	98
6. Osciladores químicos acoplados a través de un medio	99
6.1. Introducción	99
6.2. Dinámica del sistema: análisis de bifurcación y con-	
tinuidad	101
6.3. Modelo de aproximación de fases	106
6.4. Conclusiones	112

7. Dos reactores acoplados con retardo temporal	115
7.1. Introducción	115
7.2. Modelo matemático	116
7.3. Análisis dinámico a partir de un modelo reducido .	118
7.4. Resultados de las simulaciones numéricas	120
7.4.1. $K_{ex_1} = 0.20, K_{ex_2} = 0.30$	122
7.4.2. $K_{ex_1} = 0.10, K_{ex_2} = 0.30$	125
7.4.3. $K_{ex_1} = 0.10, K_{ex_2} = 0.15$	128
7.5. Discusión	134
7.6. Conclusiones	137
8. Conclusiones y perspectivas	139
Referencias	143
Índice de figuras	153

AGRADECIMIENTOS

La realización de una tesis doctoral es un camino que, por mucho que ya se haya dicho, es duro. También es gratificante, y mucho, por el conocimiento que se adquiere, pero también por las personas que me han acompañado en esa empresa. Y uno no puede dejar de lado un merecido reconocimiento a las personas buenas y queridas que me he encontrado en este camino y a las que han estado conmigo desde hace mucho (o desde siempre).

Empezando por las personas que me acompañan y guían en el mundo académico, debo agradecer que hayan hecho posible esta tesis a mi director/tutor Alberto Pérez Muñuzuri, que me dio la oportunidad de hacer la tesis y, no menos importante, su amistad y la de su familia. También a los otros investigadores principales del Grupo de Física No Lineal: Vicente Pérez Muñuzuri y Gonzalo Míguez. Y, como no, a los compañeros de fatigas (y alegrías) en esta aventura, desde los más veteranos a los más nuevos: Darío, Dani, Carlos, Jorge, Mariamo, Irma, Alberto, Damián, Martín, Sara, Álex, Ismael, Santi, Pablo... y seguro que me dejo algunos (que me perdonen).

También desde el mundo académico, quienes han permitido mi modesta colaboración y con los que he trabajado y aprendido sin límites: Juan Pérez Mercader, admirado por mí desde hace mucho tiempo y con quien es un privilegio trabajar, Christian Bick, que me acogió en la Universidad de Exeter y me abrió su casa y su familia, David Simakov y Gourab Ghoshal (*thank you very much!*). Asimismo, a los geógrafos Ángel Miramontes y a José Balsa.

No puedo dejar de agradecer tampoco, a mis compañeras y com-

pañeros de trabajo en el CESGA: Andrés Gómez, Carlos Mouriño, Lorena Fernández, Aurelio Rodríguez y al resto de la plantilla. Da gusto trabajar con ellos.

Yendo al plano familiar y más personal, debo estar agradecido a mi compañera, esposa y motivo principal de querer estar en este mundo y hacer esta tesis: Sandra. Sin ella nada es posible y con ella todo es posible. También a las mejores personas que conozco, mis padres, David y Loli, y al resto de mi familia: mi hermano Antonio, hermanas Irene y Mariló, sobrinas y sobrinos Adrián, Jose, Martín, Irene, Cecilia, Alejandra y Valentina, cuñados y cuñada. Por supuesto, al resto de mi familia.

También es importante agradecer el haber contado, y contar, con mis amigas y amigos, aunque la mayoría estén (geográficamente) lejos: os echo de menos.

Y, por fin, un recuerdo agradecido a los que nos han ido dejando y ya no están entre nosotros, salvo en la memoria (siempre).

Gracias a todas y a todos... incluso a los que me he dejado (involuntariamente) en el tintero.

RESUMEN

CONTEXTO DEL TRABAJO

La naturaleza, de forma espontánea, se autoorganiza dando lugar a estructuras altamente complejas que son responsables de muchas funciones importantes para la vida. En muchos de estos sistemas la estructuración aparece como consecuencia de comportamientos cooperativos de sus partes. Existen varios mecanismos que son relevantes para estos procesos, englobando mecanismos de sincronización, mecanismo de Turing, etc.

Por otro lado, el análisis de cómo interaccionan las partes implica considerar diferentes tipos de acoplamientos y de conectividades entre las diferentes partes, es decir, redes de conexiones que se pueden modelar mediante redes complejas.

Esta tesis se enmarca dentro de este contexto y plantea el estudio sistemático de la formación de estructuras de relevancia en la naturaleza en sistemas constituidos por individualidades más pequeñas. Se considerarán diferentes tipos de interacción entre las diversas partes y la presencia de fluctuaciones tanto en los propios parámetros de cada parte como en la interacción con factores externos.

RESUMEN DEL TRABAJO

La memoria de esta tesis se distribuye de la siguiente manera:

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se exponen los antecedentes del trabajo: la complejidad, consecuencia de sistemas cuyas partes interactúan entre sí de forma que surgen comportamientos dinámicos colectivos que no tendrían lugar si se consideran las partes aisladas entre ellas, es decir, el comportamiento colectivo no viene dado únicamente por el comportamiento individual de sus partes, sino por la interacción entre ellas. Se introducen los conceptos básicos de la teoría de bifurcaciones y la teoría de redes complejas. También se presentan en este capítulo los sistemas de reacción difusión, como paradigma de sistema complejo, y de algunos de sus comportamientos complejos que llevan a la autoorganización. Por otra parte, se describe la reacción de Belousov-Zhabotinsky, que va a ser la reacción en la que se basan los sistemas complejos utilizados a lo largo de este trabajo, así como su modelo matemático básico: el *oregonator*. Por último, introducimos los comportamientos complejos fundamentalmente estudiados en la tesis: resonancia (a partir de fluctuaciones externas), sincronización y patrones de Turing.

Capítulo 2. Métodos numéricos y experimentales

Se detalla cómo se han construido los osciladores químicos que se estudian en la tesis, tanto experimentalmente (en el Capítulo 5), como teórica y numéricamente en la mayoría de capítulos (excepto en el Capítulo 3). La población de osciladores químicos se ha construido mediante cuentas de resina que permiten intercambiar especies químicas con un medio activo. Las superficies de las cuentas llevarán fijado el catalizador de una reacción de Belousov-Zhabotinsky, mientras que el medio activo será una solución de dicha reacción libre de catalizador. Por otra parte, se presentan las bases teóricas de las técnicas numéricas empleadas en el estudio de los diferentes sistemas tratados y sus comportamientos: análisis de estabilidad y factores de crecimiento para la inestabilidad de Turing descrito mediante redes complejas, los análisis de bifurcación y continuidad y, por último, el modelo de aproximación de fases para sistemas

sincronizados.

Capítulo 3. *Oregonator* no isotermo

Se presenta un nuevo modelo de *oregonator* en el cual se ha incorporado la temperatura como variable a partir de un balance energético en un reactor agitado de flujo continuo con una reacción de Belousov-Zhabotinsky con refrigeración y fuente externa de calor. En este sistema podremos ver nuevos comportamientos, hasta ahora no estudiados, gracias al efecto de poder modular y controlar el sistema mediante la temperatura. En concreto, vamos a estudiar en profundidad un efecto resonante que tiene lugar cuando hay fluctuaciones de la temperatura gracias a una fuente externa de calor, lo que permite establecer un mecanismo de control del sistema. Este modelo, sin embargo, abre la puerta a otros tipos de comportamientos complejos si introducimos otras fluctuaciones, tanto deterministas como estocásticas, en la fuente externa de calor y/o en el refrigerante del reactor.

Capítulo 4. Inestabilidad de Turing en osciladores químicos acoplados a través de un medio activo

Este capítulo inicia una serie de capítulos en los que usaremos una población de osciladores químicos en un medio activo tal como se ha descrito en el Capítulo 2. Aquí vamos a usar como herramienta matemática para describir el sistema un modelo de red compleja en el que tanto el medio activo como cada cuenta de resina viene representada por un nodo de la red. Como todas las cuentas interactúan con el medio activo, existirá un enlace (conexión) entre el nodo que representa el medio activo y todos los nodos que representan a las cuentas. Por otra parte, la difusión vendrá descrita a partir de la matriz laplaciana (versión discreta del operador laplaciano). Aunque en un sistema de este tipo, es decir, de osciladores químicos basados en la reacción de Belousov-Zhabotinsky, nunca se han podido detectar hasta ahora patrones de Turing, se ha sido capaz

de demostrar su existencia teniendo en cuenta una descripción más detallada de la difusión a partir de términos de difusión cruzada.

Capítulo 5. Sincronización de dos osciladores químicos diferentes en un medio activo

Se hace un trabajo experimental en el que se estudia y analiza cómo son los estados de sincronización entre sólo dos osciladores químicos en un medio activo en función de la distancia entre ellos. Además, a diferencia de la mayoría de trabajos en los cuales los osciladores suelen ser idénticos o casi idénticos, en este caso se trabaja con dos osciladores químicos de distinto tamaño y con distinta carga de catalizador y, por tanto, mostrarán distinto periodo de oscilación. Se observará un interesante cambio de comportamiento en la sincronización conforme aumenta la distancia entre osciladores hasta la pérdida de sincronización para distancias grandes.

Capítulo 6. Osciladores químicos acoplados a través de un medio oscilante

Se da un paso más en la descripción de los distintos comportamientos observados en el sistema formado por una población de osciladores químicos en un medio activo. En este capítulo, gracias a considerar el papel fundamental que tiene el carácter oscilatorio del medio activo (si bien de distinta naturaleza que el resto de osciladores), se explican por primera vez, desde un punto de vista teórico y empleando teoría de bifurcaciones, estados de sincronización detectados anteriormente tanto mediante simulación numérica como mediante experimentación, especialmente la transición entre un estado de sincronización y otro bautizado como de súper-sincronización. Así, usando el medio activo como un oscilador, se ha construido un modelo reducido del sistema que ha permitido reconstruir matemáticamente y explicar la dinámica anteriormente observada. Además, se ha usado el modelo de aproximación de fases para describir la discontinuidad en los periodos observada en

la transición mencionada entre estos estados así como para calcular dichos periodos.

Capítulo 7. Dos reactores acoplados con retardo temporal

Por último, se da un paso más en la complejidad aportando un nueva interacción: el acoplamiento, con retardo temporal, entre dos poblaciones de osciladores como los estudiados en capítulos anteriores. Ahora, mediante simulación numérica y el estudio de la dinámica del modelo, se ponen de manifiesto nuevos comportamientos y estados de sincronización en las poblaciones de osciladores químicos. Este trabajo da pie tanto a la explicación de fenómenos de sincronización entre distintas poblaciones observados en la naturaleza y abre la puerta al establecimiento de mecanismos de control de los estados de sincronización mediante la regulación de la densidad de las poblaciones y del flujo de medio activo entre las mismas.

Capítulo 8. Conclusiones y perspectivas

Se exponen las conclusiones generales obtenidas del trabajo realizado en esta tesis, así como las perspectivas y el trabajo futuro que se puede seguir.

RESUMO

CONTEXTO DO TRABALLO

A natureza de forma espontánea autoorganízase dando lugar a estruturas altamente complexas que son responsables de moitas funcións importantes para a vida. En moitos destes sistemas a estruturación aparece como consecuencia de comportamentos cooperativos das partes. Existen varios mecanismos que son relevantes para estes procesos, englobando mecanismos de sincronización, mecanismo de Turing, etc.

Doutra banda, a análise de como interaccionan as partes implica considerar diferentes tipos de axustes e de conectividades entre as diferentes partes, é dicir, redes de conexións que podense modelar mediante redes complexas.

O presente proxecto de tese enmárcase dentro deste contexto e expón o estudo sistemático da formación de estruturas de relevancia na natureza en sistemas constituídos por individualidades máis pequenas. Consideraranse diferentes tipos de interacción entre as diversas partes e a presenza de fluctuacións tanto nos propios parámetros de cada parte como na interacción con factores externos.

RESUMO DO TRABALLO

La memoria de esta tesis se distribuye de la siguiente manera:

Capítulo 1. Introducción

Neste capítulo expóñense os antecedentes do traballo: a complexidade, xurdida a partir de sistemas cuxas partes interactúan entre si de forma que xorden comportamentos dinámicos colectivos que non terían lugar se se consideran as partes illadas entre elas, é dicir, o comportamento colectivo non vén dado unicamente polo comportamento individual dos seus partes, senón pola interacción entre elas. Introdúcense os conceptos básicos da teoría de bifurcacións e a teoría de redes complexas. Tamén se presentan neste capítulo os sistemas de reacción difusión, como paradigma de sistema complexo, e dalgúns dos seus comportamentos complexos que levan á autoorganización. Por outra banda, descríbese a reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ), que vai ser a reacción na que se basean os sistemas complexos deste traballo, así como o seu modelo básico: o *oregonator*. Por último, introducimos os comportamentos complexos fundamentalmente estudados na tese: resonancia (a partir de fluctuacións externas), sincronización e patróns de Turing.

Capítulo 2. Métodos numéricos e experimentais

Detállase como se construíron experimentalmente os osciladores químicos que se estudan na tese, tanto experimentalmente (no Capítulo 5), como teórica e numericamente na maioría de capítulos (excepto no Capítulo 3). A poboación de osciladores químicos construíuse mediante contas de resina que permiten intercambiar especies químicas cun medio activo. As superficies das contas levarán fixado o catalizador dunha reacción de BZ, mentres que o medio activo será unha solución da devandita reacción libre de catalizador. Por outra banda, preséntanse as bases teóricas das técnicas numéricas empregadas no estudo dos diferentes sistemas tratados e os seus comportamentos: análise de estabilidade e factores de crecemento para a inestabilidade de Turing descrito mediante redes complexas, as análises de bifurcación e continuidade e, por último, o modelo de aproximación de fases para sistemas sincronizados.

Capítulo 3. *Oregonator* non isoterma

Preséntase un novo modelo de *oregonator* no cal se incorporou a temperatura como variable a partir dun balance enerxético nun reactor axitado de fluxo continuo cunha reacción de BZ con refrixeración e fonte externa de calor. Neste sistema poderemos ver novos comportamentos, ata o de agora non estudados, grazas para o efecto de poder modular e controlar o sistema mediante a temperatura. En concreto, imos estudar en profundidade un efecto resonante que ten lugar cando hai fluctuacións da temperatura grazas a unha fonte externa de calor, o que permite establecer un mecanismo de control do sistema. Este modelo, con todo, abre a porta a outros tipos de comportamentos complexos se introducimos outras fluctuacións, tanto deterministas como estocásticas, na fonte externa de calor e/o no refrixerante do reactor.

Capítulo 4. Inestabilidade de Turing en osciladores químicos acoplados a través dun medio activo

Este capítulo inicia unha serie de capítulos nos que usaremos unha poboación de osciladores químicos nun medio activo tal como describiuse no Capítulo 2. Aquí imos usar como ferramenta matemática para describir o sistema un modelo de rede complexa no que tanto o medio activo como cada conta de resina vén representada por un nodo da rede. Como todas as contas interactúan co medio activo, existirá unha ligazón (conexión) entre o nodo que representa o medio activo e todos os nodos que representan ás contas. Por outra banda, a difusión virá descrita a partir da matriz laplaciana (versión discreta do operador laplaciano). Aínda que nun sistema deste tipo, é dicir, de osciladores químicos baseados na reacción de Belousov-Zhabotinsky, nunca se puideron detectar ata o de agora patróns de Turing, foise capaz de demostrar a súa existencia @teniendo en cuenta unha descrición máis detallada da difusión a partir de termos de difusión cruzada.

Capítulo 5. Sincronización de dous osciladores químicos diferentes nun medio activo

Faise un traballo experimental no que se estuda e analiza como son os estados de sincronización entre só dous osciladores químicos nun medio activo en función da distancia entre eles. Ademais, a diferenza da maioría de traballos nos cales os osciladores adoitan ser idénticos ou case idénticos, neste caso trabállase con dous osciladores químicos de distinto tamaño e con distinta carga de catalizador. Observarase un interesante cambio de comportamento na sincronización conforme aumenta a distancia entre osciladores ata a perda de sincronización para distancias grandes.

Capítulo 6. Osciladores químicos acoplados a través dun medio oscilante

Dáse un paso máis na descrición dos distintos comportamentos observados no sistema formado por unha poboación de osciladores químicos nun medio activo. Neste capítulo, grazas a considerar o papel fundamental que ten o carácter oscilatorio do medio activo (aínda que de distinta natureza que o resto de osciladores), explícanse por primeira vez estados de sincronización detectados anteriormente tanto mediante simulación numérica como mediante experimentación, especialmente a transición entre un estado de sincronización e outro bautizado como de súper-sincronización. Así, usando o medio activo como un oscilador, constrúese un modelo reducido do sistema que permitiu reconstruír matematicamente e explicar a dinámica anteriormente observada. Ademais, usouse o modelo de aproximación de fases para describir a descontinuidade nos períodos observada na transición mencionada entre estes estados así como para calcular os devanditos períodos..

Capítulo 7. Dous osciladores acoplados con retardo temporal

Por último, dáse un paso máis na complexidade achegando unha nova interacción: o acoplamento, con retardo temporal, entre dúas poboacións de osciladores como os estudados en capítulos anteriores. Agora, mediante simulación numérica e o estudo da dinámica do modelo, póñense de manifesto novos comportamentos e estados de sincronización nas poboacións de osciladores químicos. Este traballo dá pé tanto á explicación de fenómenos de sincronización entre distintas poboacións observados na natureza e abre a porta ao establecemento de mecanismos de control dos estados de sincronización mediante a regulación da densidade das poboacións e do fluxo de medio activo entre as mesmas.

Capítulo 8. Conclusións e perspectivas

Expóñense as conclusións xerais obtidas do traballo realizado nesta tese, así como as perspectivas e o traballo futuro que se pode seguir.

SUMMARY

CONTEXT OF THE WORK

Nature spontaneously self-organizes, rising highly complex structures that are responsible for many important-to-life functions. In many of these systems, structuring appears as a consequence of cooperative behaviors of their parts. There exist several mechanisms that are relevant to these processes, including synchronization mechanisms, Turing mechanism, etc.

On the other hand, the analysis of how the parts interact involves considering different types of couplings and connectivities between different parts, i.e., networks of connections modeled as complex networks.

The present project of thesis is framed within this context and it proposes the systematic study of the formation of structures of relevance in Nature in systems constituted by smaller individualities. Different types of interaction between the different parts and the presence of fluctuations in the parameters of each part as well as in the interaction with external factors will be considered.

SUMMARY OF THE WORK

This thesis is organized as follows.

Chapter 1. Introduction

In this chapter the background of the work is exposed. Complexity, arising from systems whose parts interact with each other in such

a way that collective dynamic behaviors arise and these behaviors would not take place if the parts are considered isolated from each other, that is, the collective behavior is not given only by the individual behavior of its parts, but by the interaction between them. Diffusion-reaction systems are also presented in this chapter, as a complex system paradigm, and some of their complex behaviors that lead to self-organization. Basic concepts of bifurcation theory and complex network theory are introduced. On the other hand, the Belousov-Zhabotinsky reaction is described. This work is based on this reaction, as well as its basic model: the *oregonator*. Finally, we introduce the complex behaviors fundamentally studied in the thesis: resonance (from external fluctuations), synchronization and Turing patterns.

Chapter 2. Experimental and numerical methods

It is described how the chemical oscillators studied in the thesis have been built, both experimentally (in Chapter 5), and theoretically and numerically in most chapters (except in Chapter 3). The population of chemical oscillators has been built using resin beads that allow chemical species to be exchanged with an active medium. The surfaces of the beads will carry the catalyst of a Belousov-Zhabotinsky reaction fixed, while the active medium will be a solution of said reaction free of catalyst. On the other hand, the theoretical bases of the numerical techniques used in the study of the different treated systems and their behaviors are presented: stability analysis and growth factors for Turing instability described by means of complex networks, bifurcation and continuity analyses, and finally, the phase approximation model for synchronized systems.

Capítulo 3. Non-isothermal *Oregonator*

A new model of *oregonator* is presented in which temperature has been incorporated as a variable from an energy balance in a continuous flow stirred reactor with a Belousov-Zhabotinsky reaction

with cooling and external heat source. In this system we will be able to see new behaviors, hitherto unstudied, thanks to the effect of being able to modulate and control the system through temperature. Specifically, we are going to study in depth a resonant effect that occurs when there are fluctuations in temperature thanks to an external source of heat, which allows establishing a control mechanism for the system. This model, however, opens the door to other types of complex behavior if we introduce other fluctuations, both deterministic and stochastic, in the external heat source and/or in the coolant of the reactor.

Chapter 4. Turing instability in chemical oscillators coupled via an active medium

This chapter begins a series of chapters in which we will use a population of chemical oscillators in an active medium as described in Chapter 2. Here we will use as a mathematical tool to describe the system a complex network model in which both the active medium as each resin bead is represented by a network node. As all the accounts interact with the active medium, there will be a link (connection) between the node that represents the active medium and all the nodes that represent the accounts. On the other hand, diffusion will be described from the Laplacian matrix (a discrete version of the Laplacian operator). Although in such a system, that is, of chemical oscillators based on the Belousov-Zhabotinsky reaction, it has never been possible to detect Turing patterns up to now, it has been possible to demonstrate their existence by taking into account a more detailed description of diffusion from cross-diffusion terms.

Chapter 5. Synchronization of two different chemical oscillators in an active medium

An experimental work is done, in which the synchronization states between only two chemical oscillators in an active medium are studied and analyzed as a function of the distance between them. In addition, unlike most works in which the oscillators are usually

identical or almost identical, in this case we work with two chemical oscillators of different sizes and with different catalyst loads. An interesting change in synchronization behavior will be observed as the distance between oscillators increases until the loss of synchronization for large distances.

Chapter 6. Chemical oscillators coupled via an oscillating medium

A further step is taken in the description of the different behaviors observed in the system formed by a population of chemical oscillators in an active medium. In this chapter, thanks to considering the fundamental role of the oscillatory character of the active medium (although of a different nature than the rest of the oscillators), previously detected synchronization states are explained for the first time both by numerical simulation and by experimentation, especially the transition between a state of synchronization and another baptized as super-synchronization. Thus, using the active medium as an oscillator, a reduced model of the system has been built that has allowed mathematical reconstruction and explanation of the previously observed dynamics. In addition, the phase approximation model has been used to describe the discontinuity in the periods observed in the mentioned transition between these states as well as to calculate said periods.

Chapter 7. Two delayed coupled oscillators

Finally, a further step is taken in complexity by providing a new interaction: the coupling, with time delay, between two populations of oscillators like those studied in previous chapters. Now, through numerical simulation and the study of the model's dynamics, new behaviors and synchronization states are revealed in the populations of chemical oscillators. This work gives rise both to the explanation of synchronization phenomena between different populations observed in nature and opens the door to the establishment of control mechanisms of the states of synchronization by regulating the

density of the populations and the flow of active medium between them.

Chapter 8. Conclusions and outlook

The general conclusions obtained from the work carried out in this thesis are presented, as well as the perspectives and future work.

OBJETIVOS

Presentemos brevemente los objetivos perseguidos en esta tesis. Como acabamos de describir en el resumen, la interacción entre las partes que forman un sistema complejo, así como las interacciones con el entorno (el ambiente), hacen que surjan nuevos e inesperados comportamientos en el sistema. Estos comportamientos se manifiestan cuando el sistema se lleva lejos del equilibrio termodinámico y da lugar a la autoorganización del mismo mostrando diferentes patrones espacio-temporales tales como patrones de Turing o sincronización. Así, en los sucesivos capítulos de esta tesis pretendemos estudiar un sistema formado por osciladores químicos basados en la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Esta reacción es altamente no lineal y hace que la riqueza de comportamientos sea aún mayor. Además, no nos vamos a conformar con la reacción en sí y su interacción con el ambiente, sino que además vamos a establecer sistemas compuestos cuyas partes son estos osciladores, es decir, vamos a describir cómo se construyen y a estudiar estas colectividades de osciladores. E incluso, para terminar, usaremos un sistema compuesto por dos de estos colectivos acoplados entre sí teniendo en cuenta el retardo temporal entre ambos colectivos.

En el estudio no sólo vamos a limitarnos a la descripción físico-química de los sistemas compuestos por osciladores químicos, sino que vamos a tratar de explicar y anticipar su comportamiento matemáticamente desde el punto de vista de la dinámica de sistemas. Para ello, aplicaremos técnicas y modelos que van desde el estudio de la dinámica, incluyendo estabilidad, modelos de aproximación de fases y análisis de series temporales, hasta topologías de redes

complejas.

Un objetivo principal de este trabajo va a ser poner en relieve cómo cierta parte del sistema, el medio activo en el que están inmersos los osciladores, juega un papel fundamental en las estructuras espacio-temporales descritas y que no podrían ser explicadas sin tener en cuenta el papel de esta parte (el medio activo).

El resultado de este estudio se relaciona con sistemas naturales, especialmente sistemas biológicos, que manifiestan estos tipos de autoorganización, y que pueden describirse mediante modelos similares de reacción-difusión.

LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

La elaboración de esta tesis ha derivado en la publicación de varios artículos científicos y en la preparación de otros.

1. García-Selfa, D., Muñuzuri, A. P., Pérez-Mercader, J., and Simakov, D. S. A. (2019). Resonant Behavior in a Periodically Forced Nonisothermal Oregonator. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(38):8083–8088.
Factor de impacto (JCR): 2.600 (2019). **Cuartil (JCR):** Q2 (Physics, Atomic, Molecular and Chemical).
2. Mussa Juane, M., García-Selfa, D., and Muñuzuri, A. P. (2020). Turing instability in nonlinear chemical oscillators coupled via an active medium. *Chaos, Solitons and Fractals*, 133.
Factor de impacto (JCR): 5.944 (2020). **Cuartil (JCR):** Q1 (Physics, Mathematical).
3. García-Selfa, D., Ghoshal, G., Bick, C., Pérez-Mercader, J., and Muñuzuri, A. P. (2021). Chemical oscillators synchronized via an active oscillating medium: Dynamics and phase approximation model. *Chaos, Solitons and Fractals*, 145.
Factor de impacto (JCR): 9.922 (2021). **Cuartil (JCR):** Q1 (Physics, Mathematical).
4. Carballosa, A., Balsa-Barreiro, J., Garea, A., Garcia-Selfa, D., Miramontes, A., and Munuzuri, A. P. (2021). Risk evaluation at municipality level of a COVID-19 outbreak incorporating

relevant geographic data: the study case of Galicia. *Scientific reports*, 11(1).

Factor de impacto (JCR): 4.997 (2021). **Cuartil (JCR):** Q2 (Multidisciplinary Sciences).

5. Paramés-Estévez, S., Carballosa, A., García-Selfa, D., and Muñuzuri, A. P. (2023). Artificial intelligence techniques used to extract relevant information from complex social networks. *Entropy*, 25, 507.

Factor de impacto (JCR): 2.738 (2021) - No se dispone del índice del año actual. **Cuartil (JCR):** Q2 (Physics, Multidisciplinary).

6. García-Selfa, D., Rey-Devesa, P., and Muñuzuri, A. P. Synchronization of two different chemical oscillators in an active medium. *En preparación*.

7. García-Selfa, D., Bick, C., Muñuzuri, A. P., and Pérez-Mercader, J. Delayed coupling of two populations of chemical oscillators. *En preparación*.

En 1 y 3, soy el autor principal. En 2 soy coautor principal, junto a M. Mussa-Juane (dicha coautora no era doctora en la fecha de publicación, aunque sí lo es en la actualidad). En 4, mi contribución principal es el cálculo de los factores de crecimiento y el contenido del artículo no se emplea en esta tesis, si bien dichos cálculos derivan de contenido de esta tesis; A. Carballosa y A. Garea son coautores no doctores. En 5, he contribuido en el tratamiento de datos, análisis formal, investigación y validación; el contenido del artículo no se emplea en esta tesis, si bien algunas técnicas y conceptos teóricos empleados se desarrollan en esta tesis; S. Paramés-Estévez y A. Carballosa son coautores no doctores. Las autorizaciones editoriales correspondientes al uso del contenido de algunos de estos artículos (1, 2 y 3) se incluyen al final de la tesis y ningún contenido de estos artículos se ha empleado en otras tesis.

Asimismo, la elaboración de la tesis ha dado lugar al registro de software destinado a la detección de esferas en imágenes usando

técnicas de inteligencia artificial, concretamente de aprendizaje automático. El mismo tiene número de asiento registral 03/2022/523, se titula “Sphere detection” y los autores y propietarios de la propiedad intelectual somos Miguel Cruces Fernández, Alberto Pérez Muñuzuri y David García Sella.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

Las relaciones entre las partes que forman un sistema, así como las interacciones con el ambiente, definen el comportamiento colectivo del mismo. Ésta es la base de los sistemas complejos. Y, aunque la complejidad se basa en las leyes físicas que rigen el comportamiento de estas partes, el estudio de los sistemas complejos es completamente interdisciplinar, necesitando y realimentando el conocimiento que proporcionan la dinámica de sistemas (en la frontera de la física y las matemáticas), la física estadística, la modelización y simulación numérica, la ciencia de datos, etc. [Nicolis and Nicolis, 2011; Prigogine and Nicolis, 1985].

Punto clave de la complejidad es la no linealidad de los modelos que describen el comportamiento de sus partes y que hacen que **(a)** el comportamiento global de un sistema complejo vaya mucho más allá de la suma de los comportamientos individuales de las partes que lo forman surgiendo nuevas características (sinergia), y **(b)** coexistan orden y desorden para un mismo fenómeno, dando lugar tanto a patrones espacio-temporales (autoorganización, sincronización, fractales) como a una evolución temporal aparentemente errática (caos determinista). Estos modelos no lineales deben estar descritos por las variables y las ligaduras adecuadas de forma que se ciñan a las leyes físicas a las que está sometido el sistema y establezcan su separación del equilibrio termodinámico para presentar los comportamientos mencionados [Prigogine and Nicolis, 1985; Walgraef, 1997; Cross and Hohenberg, 1993], pues es la separación del

equilibrio lo que permite que aparezcan estos comportamientos.

Los sistemas complejos y su estudio mediante la ciencia no lineal se dan en múltiples, y aparentemente dispares, campos: meteorología, climatología, neurociencia, psicología, sociología, lingüística, economía, biología, ingeniería, computación, cosmología, etc. Y, como ciencia, tiene múltiples aplicaciones, desde el control de procesos industriales a la biomedicina, el estudio del origen de la vida, la epidemiología o la predicción meteorológica, por poner algunos ejemplos.

1.2. BIFURCACIONES EN SISTEMAS DINÁMICOS

Como se acaba de mencionar, la teoría de sistemas dinámicos es fundamental en el estudio de sistemas complejos, en concreto la dinámica de los sistemas no lineales (dinámica no lineal). Un sistema dinámico es un sistema cuyo comportamiento evoluciona en el tiempo, por lo que necesitaremos ecuaciones diferenciales para describir esta evolución [Strogatz, 2018].

Dado un sistema dinámico, descrito mediante un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \alpha) \quad ; \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \alpha \in \mathbb{R}^m, \quad (1.2.1)$$

siendo $\mathbf{f}(\mathbf{x}; \alpha)$ una función suave, se dice que tiene lugar una bifurcación cuando, al cambiar el valor de alguno(s) de los parámetros λ , el comportamiento del sistema dinámico cambia. Así, matemáticamente decimos que hay una bifurcación en λ_0 si para cualquier otro valor de λ , arbitrariamente próximo a λ_0 , el sistema tiene una dinámica no equivalente topológicamente o, lo que es lo mismo, entre estos valores de los parámetros no existe un homeomorfismo (una aplicación continua invertible con inversa continua). Es, por tanto, necesario en el estudio de las bifurcaciones establecer ecuaciones que identifiquen y clasifiquen, así como modelos lo más simples posible topológicamente equivalentes (formas normales) [Strogatz, 2018; Nicolis, 1995; Guckenheimer and Holmes, 1983].

Pero quizás la herramienta más útil, de la que haremos uso en este trabajo, son los diagramas de bifurcación, en los cuales se representan regiones del espacio de parámetros separadas según su comportamiento (topológicamente equivalentes). Y es precisamente en las fronteras entre regiones donde tienen lugar las bifurcaciones. Así, para de ilustrar el problema, veamos algunas bifurcaciones relacionadas con ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales de una sola dimensión y que dependen de un solo parámetro

$$\frac{dx}{dt} = f(x; r) \quad ; \quad x \in \mathbb{R}, r \in \mathbb{R}, \quad (1.2.2)$$

donde tendrá lugar una bifurcación cuando el parámetro r tome valores que hagan cambiar el comportamiento dinámico del sistema. En los diagramas de bifurcación más simples, representamos un plano donde el valor de los parámetros se muestran en el eje horizontal, los valores de la variable x en el eje vertical y las curvas que separan las regiones de distinto comportamientos son los lugares geométricos de los puntos fijos (x^*) en los que $\frac{dx}{dt} = f(x^*; r) = 0$ y que pueden ser estables o inestables (según el criterio de estabilidad lineal alrededor del punto fijo: estable si $\frac{df}{dx}(x^*) < 0$) e inestable si $\frac{df}{dx}(x^*) > 0$) [Strogatz, 2018]. Cada tipo de bifurcación tiene asociada una *forma normal*, esto es, una ecuación lo más simple posible que la representa.

Veamos algunos ejemplos clásicos con sus formas normales y en las que las bifurcaciones tiene lugar para $r = 0$

- Bifurcación de punto de silla (Figura 1.1 (a))

$$\frac{dx}{dt} = r + x^2 \quad .$$

- Bifurcación transcítica (Figura 1.1 (b))

$$\frac{dx}{dt} = rx - x^2 \quad .$$

- Bifurcación de horquilla (Figura 1.1 (c))

$$\frac{dx}{dt} = rx - x^3 \quad .$$

- Bifurcación de horquilla (Figura 1.1 (c))

$$\frac{dx}{dt} = rx + x^3 \quad .$$

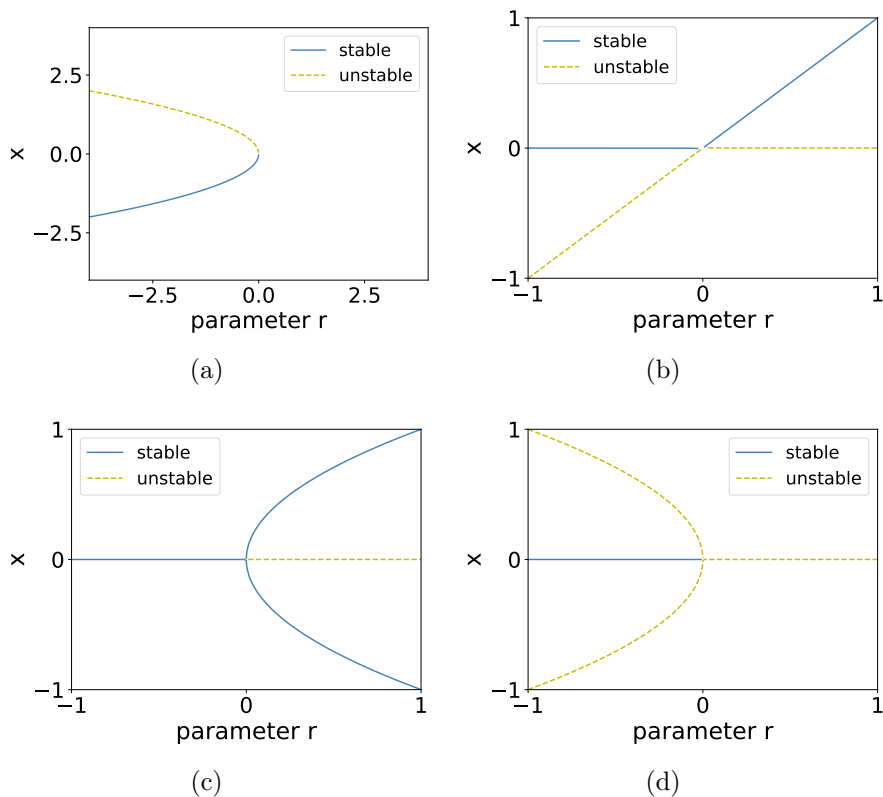


Figura 1.1: Ejemplos básicos de bifurcaciones. (a) Bifurcación de punto de silla. (b) Bifurcación transcritical. (c) Bifurcación de horquilla supercrítica. (d) Bifurcación de horquilla subcrítica.

Para clasificar las bifurcaciones lo vamos a hacer según su codimensión, esto es, el número mínimo de parámetros que se necesitan para que tenga lugar una bifurcación. La complejidad de las bifurcaciones crece con la codimensión y ya en codimensión dos las

bifurcaciones comienzan a ser exóticas. La clasificación de las bifurcaciones no es un tema cerrado y se siguen descubriendo nuevos tipos a día de hoy y aparece nueva literatura al respecto.

Entre las **bifurcaciones de codimensión uno** más habituales (algunas de las cuales las acabamos de representar) tenemos:

- **Bifurcaciones locales:** pueden ser analizadas a partir de variaciones en la estabilidad local, ya sean equilibrios u órbitas (ciclos límite). Algunas de estas bifurcaciones son la de punto de silla (*fold* o *saddle node*), la transcítica, la de tridente (*pitchfork*), la de Hopf, la de toro, la de doblamiento de período, la de ciclo límite de punto de silla, etc.
- **Bifurcaciones globales:** no pueden ser analizadas exclusivamente a partir de la estabilidad local. Algunas de estas bifurcaciones son la homoclínica y la heteroclínica.

Entre las **bifurcaciones de codimensión dos** tenemos la de Hopf generalizada, la de cúspide, la de Hopf-Hopf, la de punto de silla-Hopf (*Hopf-fold*), etc.

En este trabajo nos encontraremos algunas de estas bifurcaciones como, la más habitual, de Hopf en la que el sistema intercambia su estado entre uno de equilibrio y otro oscilante (ciclo límite), o como la de ciclo límite de punto de silla, donde el sistema cambia de tipo de órbita. Asimismo, nos encontraremos con bifurcaciones de codimensión dos, como es la de Hopf generalizada, de la cual derivan tres ramas: dos de Hopf (de distinta estabilidad, esto es, subcrítica y supercrítica), y una de ciclo límite de punto de silla. También algunas más exóticas como la Hopf-Hopf, de la cual deriva una rama de bifurcaciones de toro, en la que el sistema intercambia su estado entre uno de equilibrio a un estado con dos órbitas distintas, y otra de ciclo límite de punto de silla.

1.3. SISTEMAS DE REACCIÓN-DIFUSIÓN

Los sistemas de reacción-difusión son unos de los ejemplos más notables que muestran comportamientos complejos cuando están lejos

del equilibrio termodinámico: oscilaciones, excitabilidad, multies-
 tabilidad, patrones espacio-temporales (patrones de Turing, ondas,
 sincronización, etc.) Un sistema de reacción-difusión es, en sentido
 estricto, un sistema que implica una reacción química, que trans-
 forma sus componentes de forma local, y una difusión, que desplaza
 espacialmente estos componentes [Kuramoto, 1984; De Wit, 2007;
 Epstein and Pojman, 1998]. Y, aunque estos sistemas en origen
 y por definición describen un proceso físico-químico, sus modelos
 matemáticos se pueden extender a otros ámbitos tan dispares como
 la biología [Murray, 1993], la sociolingüística [Vidal-Franco et al.,
 2019] o la epidemiología [Carballosa et al., 2021] entre otros. De
 hecho, en el artículo seminal de Alan Turing de 1952, propone un
 sistema químico de reacción-difusión química para explicar la mor-
 fogénesis (cómo surgen patrones biológicos durante el crecimiento)
 y hace el primer estudio de estabilidad del sistema [Turing, 1952].

El modelo básico para describir un sistema de reacción-difusión
 sin considerar fuerzas externas ni fluctuaciones se puede formular
 mediante

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \alpha) + \mathcal{D} \nabla^2 \mathbf{x} \quad ; \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \alpha \in \mathbb{R}^m, \quad (1.3.1)$$

siendo \mathbf{x} las concentraciones de las especies químicas de las reac-
 ciones, α un conjunto de parámetros fenomenológicos (como las
 constantes de velocidad de las reacciones k_i , $i = 1, \dots, n$), $\mathbf{f}(\mathbf{x}; \alpha)$
 las expresiones asociadas a la ley de acción de masas para las reac-
 ciones químicas y \mathcal{D} la matriz diagonal de difusión (sus elementos
 diagonales D_i son los coeficientes de difusión, considerados aquí
 uniformes), con lo que el segundo término del lado derecho de la
 ecuación es una expresión asociada a la ley de conservación de la
 masa en el transporte de las especies químicas por difusión. En este
 modelo básico suponemos que no hay efectos cruzados de difusión
 y se cumple la ley de Fick.

Los términos de reacción de las ecuaciones anteriores (\mathbf{f}) son
 típicamente no lineales, pues conllevan productos de las concentra-
 ciones de las especies químicas y los parámetros, las constantes de
 velocidades de las reacciones, dependen de la temperatura (ley de

Arrhenius). Sin embargo, el término de difusión es típicamente lineal en una primera aproximación. Así, es en el término de reacción en el que recae en mayor parte la complejidad del sistema y estos comportamientos complejos se estudian, principalmente, a través del análisis de las bifurcaciones (ramificación de comportamientos en sistemas topológicamente equivalentes que tiene lugar al variar los parámetros del sistema partiendo un punto de equilibrio y alejándonos de éste), del análisis de estabilidad y otras técnicas de la dinámica no lineal. También es interesante señalar que la simulación numérica es fundamental para este tipo de estudios (y así lo haremos a lo largo de este trabajo) [Strogatz, 2018; Nicolis, 1995; Guckenheimer and Holmes, 1983].

El comportamiento del sistema va a depender de si posee, o no, grados de libertad espaciales:

- Si no posee dependencia espacial, el sistema no es más que un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas (no lineal, eso sí) cuya solución ya puede presentar distintos comportamientos como oscilaciones, excitabilidad, multiestabilidad, etc.
- En cambio, si posee dependencia espacial, tenemos un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales acoplado de tipo parabólico y es capaz de generar un amplio abanico de soluciones en las que encontramos numerosos tipos de patrones espacio-temporales cuyas escalas espaciales y temporales vienen dadas por los valores de k_i (de dimensiones $[T]^{-1}$) y los valores de D_i (de dimensiones $[L]^2[T]^{-1}$): la escala temporal por k_i^{-1} y la escala espacial por $\sqrt{D_i k_i^{-1}}$. Ejemplos de patrones que pueden generar estas soluciones son [De Wit, 2007]:
 - Sincronización, caos espacio-temporal y agrupamiento (*clustering*): por la forma de acoplamiento espacial, debido a la importancia relativa de los términos de reacción y difusión, de osciladores localmente periódicos o caóticos.

- Patrones de Turing: patrones espaciales estacionarios surgidos de una inestabilidad por ruptura de la simetría de un estado homogéneo (Figuras 1.2 (b), (c) y (d)).
- Frentes de ondas: por el acoplamiento espacial de dos estados estacionarios con diferente estabilidad (la propagación va del más al menos estable). Si se dan oscilaciones o excitabilidad locales surgen ondas más exóticas, como ondas espirales u ondas cilíndricas (Figuras 1.2 (a), (e) y (f)).
- Patrones compuestos: surgen de la interacción entre distintos tipos de inestabilidad.

1.3.1. Estabilidad y oscilaciones

Uno de los elementos con los que vamos a trabajar en esta tesis son los osciladores químicos y, para explicar el comportamiento básico de un oscilador químico, vamos a usar una reacción con un mecanismo relativamente sencillo e introducida por Lengyel *et al.* en 1990 [Lengyel et al., 1990]: la reacción CDIMA (*Chlorine Dioxide-Iodine-Malonic-Acid*). La introducción de este modelo permitió describir la primera reacción con la cual se obtuvieron estructuras de Turing (además de otros patrones espacio-temporales, como oscilaciones, si se toman valores adecuados de los parámetros).

Partimos de un sistema de reacción-difusión (1.3.1) en el que, por estar bien agitado, eliminamos el término difusivo y nos quedamos sólo con la reacción

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \alpha) \quad ; \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^2 \quad . \quad (1.3.2)$$

En este caso, el sistema (convenientemente adimensionalizado con $x_1 \rightarrow x$, $x_2 \rightarrow y$) queda, para el modelo CDIMA,

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x, y, a) = a - x - \frac{4xy}{1+x^2} \\ \frac{dy}{dt} = f_2(x, y, b) = bx \left(1 - \frac{y}{1+x^2}\right) \end{cases} \quad . \quad (1.3.3)$$

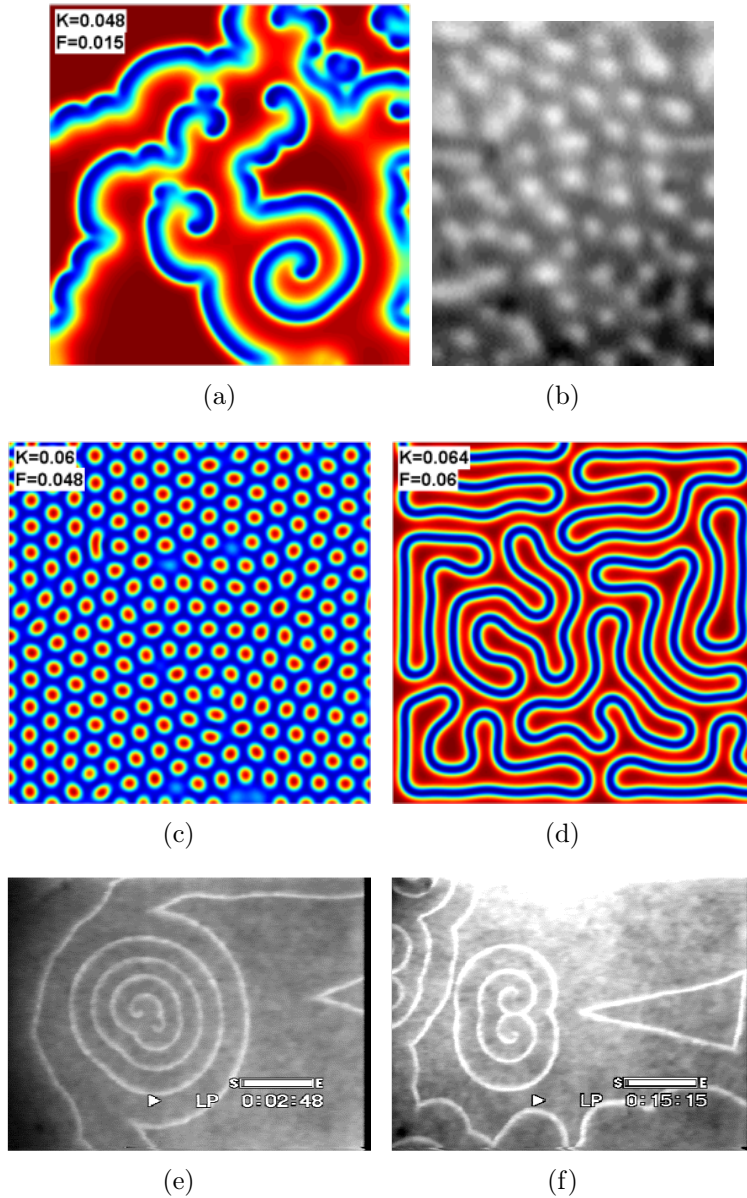


Figura 1.2: Algunos patrones espacio-temporales. (a) Estructuras de Hopf (simulación numérica de una reacción-difusión autocatalítica cúbica o CARD). (b) Patrones de Turing obtenidos experimentalmente en una reacción CDIMA. (c) y (d) Distintos patrones de Turing (simulación numérica de una reacción CARD). (e) y (f) Ondas obtenidas experimentalmente para una reacción de Belousov-Zhabotinsky. Imágenes cedidas por el Dr. Alberto P. Muñuzuri.

Para estudiar su comportamiento dinámico, representamos en el espacio de fases (o espacio de estados¹) la isoclinas nulas del sistema, esto es,

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = 0 \rightarrow & y = \frac{(a-x)(1+x^2)}{4x} \\ \frac{dy}{dt} = 0 \rightarrow & y = 1+x^2 \end{cases} \quad (1.3.4)$$

El sistema tiene un punto de equilibrio en el corte de las dos isoclinas nulas, esto es, $x^* = \frac{a}{5}$, $y^* = 1 + \left(\frac{a}{5}\right)^2$. Haciendo un estudio de estabilidad se obtiene que, si el determinante y la traza del jacobiano del sistema en el punto de equilibrio son positivos, se puede aplicar el teorema de Poincaré-Bendixson [Strogatz, 2018] y obtener un ciclo límite (trayectoria cerrada en el espacio de las fases), lo que implica que el sistema será oscilante. Esto se cumple para $b < b_c$, con $b_c = \frac{3a}{5} - \frac{25}{a}$ (Figura 1.3 (a), (b)). Para $b > b_c$, la trayectoria en el espacio de las fases es una espiral hacia el punto de equilibrio de forma que el sistema acaba en equilibrio (Figura 1.3 (c), (d)). Para este valor de b_c tenemos una bifurcación de Hopf (en este caso, supercrítica) [Strogatz, 2018].

Con este modelo se pueden obtener más bifurcaciones, en este caso variando el parámetro a , de forma que podemos encontrar que el sistema es biestable y se obtienen ondas viajeras u ondas de transición. Sin embargo, este sencillo ejemplo ya cumple su propósito de ilustrar una bifurcación.

1.4. LA REACCIÓN DE BELOUSOV-ZHABOTINSKY: EL “OREGONATOR”

Introducimos, ahora, la reacción con la que vamos a trabajar fundamentalmente en esta tesis. Esta reacción (Belousov-Zhabotinsky) y su modelo matemático (el *oregonator*) nos van a permitir estudiar

¹A lo largo de esta tesis, especialmente cuando hablemos de sincronización y de la fase de un oscilador, usaremos con frecuencia el término equivalente de *espacio de estados* para evitar confusiones.

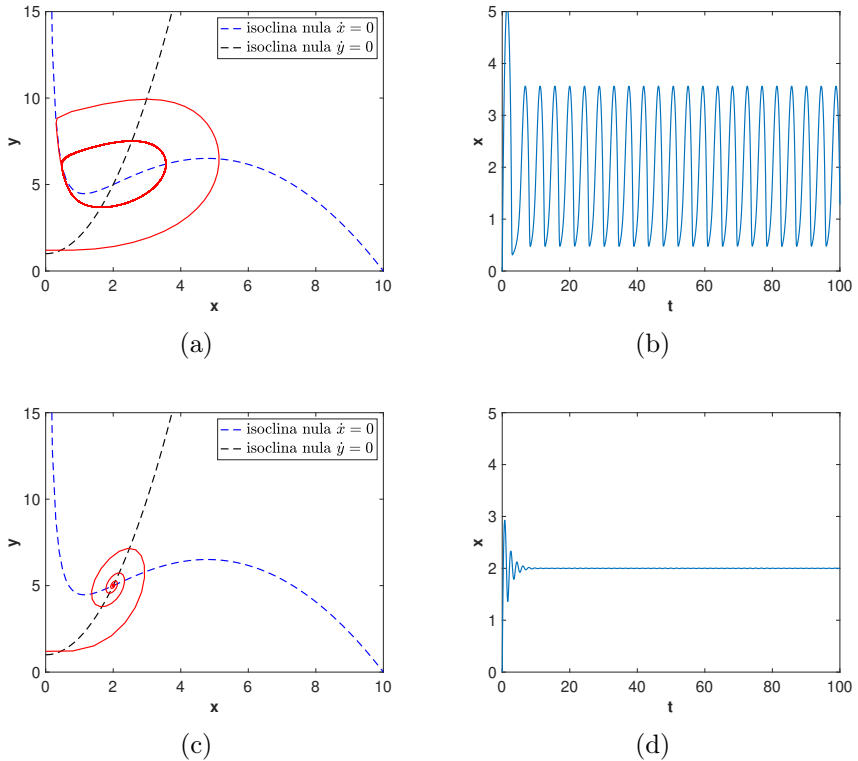


Figura 1.3: Simulaciones numéricas para la reacción CDIMA. Para un valor del parámetro $a = 10$, la bifurcación de Hopf tiene lugar para $b_c = 3.5$. (a) Trayectoria en el espacio de las fases y (b) evolución temporal de x para $b < b_c$, esto es, ciclo límite y oscilaciones. (c) Trayectoria en el espacio de las fases y (d) evolución temporal de x para $b > b_c$, esto es, caída al estado de equilibrio. Nótese que las isoclinas nulas no cambian, en este caso, al variar el parámetro b , pues dependen exclusivamente del parámetro a y éste no cambia en esta bifurcación.

comportamientos más ricos y complejos que la introducida anteriormente. Además, se basa en remedar artificialmente un proceso biológico clave. En todos los organismos aeróbicos existe un mecanismo llamado ciclo de Krebs (o ciclo del ácido cítrico o ciclo de los ácidos tricarbónicos) que es clave en la llamada ruta metabólica, que forma parte de la respiración celular, en la que se genera energía, además de producir compuestos esenciales para la vida como algunos aminoácidos (Figura 1.4).

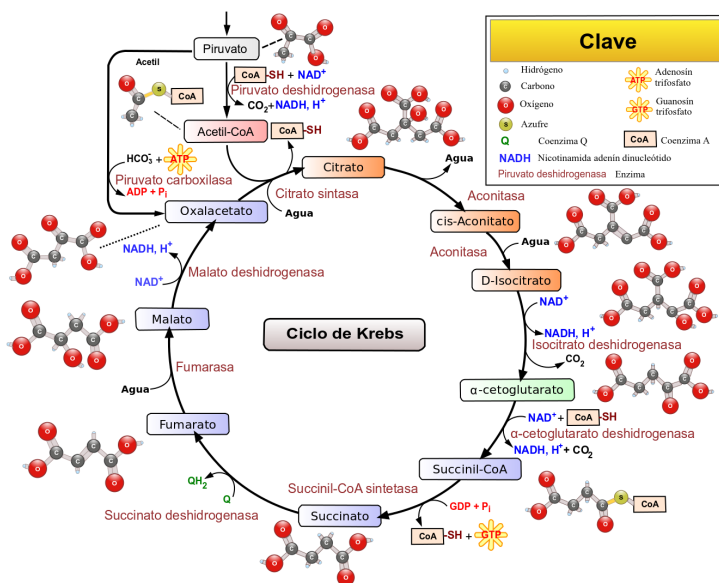


Figura 1.4: Ciclo de Krebs [https://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo_de_Krebs].

En 1951, mientras Boris P. Belousov buscaba un equivalente inorgánico del ciclo de Krebs, llegó a observar oscilaciones químicas en una solución acuosa de ácido cítrico, bromato acidulado y sulfato de cerio: la solución oscilaba cambiando de incolora a color amarillo. Cuando intentó publicar su trabajo, éste fue rechazado por considerarse que violaba las leyes de la termodinámica: la creencia, entonces, era que las reacciones químicas siempre evolucionaban de forma monótona hasta el equilibrio [Epstein and Pojman, 1998]. No

fue hasta 1959, ocho años después, cuando se publicaron en las actas de un congreso [Belousov, 1959]. En 1964, Anatol Zhabotinsky fue capaz de reproducir el experimento sustituyendo el ácido cítrico por ácido malónico y explicando que el cambio de color se debía a las oscilaciones en la concentración de Ce^{4+} [Zhabotinsky, 1964]. Durante mucho tiempo se asumió que las oscilaciones en sistemas químicos cerrados homogéneos eran imposibles, como se comprobaba con un balance energético exhaustivo cerca del equilibrio termodinámico. Sin embargo, con la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) y su complejo mecanismo, quedó probado que las oscilaciones químicas eran muy probables lejos del equilibrio termodinámico.

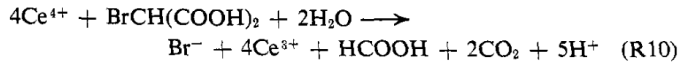
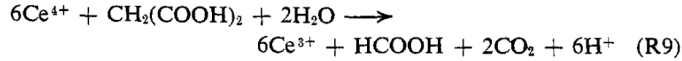
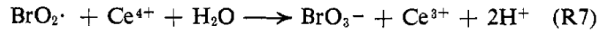
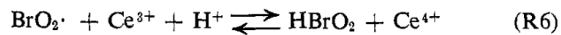
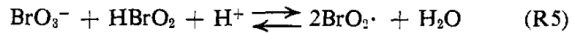
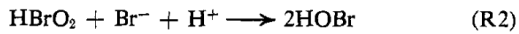
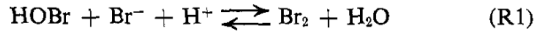


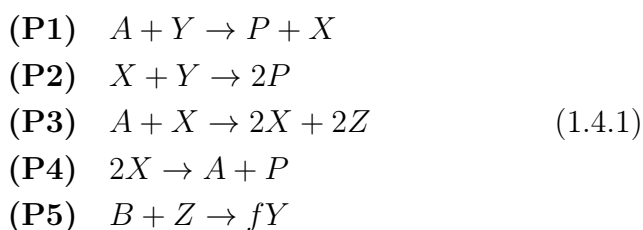
Figura 1.5: Mecanismo FKN de la reacción de Belousov-Zhabotinsky [Field et al., 1972].

En 1972, Field, Körös y Noyes describieron el mecanismo de la reacción BZ con 10 procesos claves a partir de detallados análisis termodinámicos y cinéticos (Figura 1.5) [Field et al., 1972]:

- **(R1) - (R3):** El ion bromato (BrO_3^-) se reduce a bromo (Br_2) vía ácido bromoso ($HBrO_2$) e hipobromoso ($HBrO$) debido a la acción reductora del ion bromuro (Br^-), cuya concentración decae.

- **(R4) - (R6)**: Cuando la concentración del ion bromuro llega a estar por debajo de un valor crítico ($[Br^-] < [Br^-]_{cr}$), el ácido bromoso ($HBrO_2$) comienza a competir con el ion bromuro (Br^-) para reducir el ion bromato (BrO_3^-). La producción autocatalítica de ácido bromoso ($HBrO_2$) viene acompañada de la oxidación del ion metálico catalítico ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$) produciendo el repentino cambio de color. Además, se frena el crecimiento exponencial de la concentración de ácido bromoso ($HBrO_2$).
- **(R7) - (R10)**: Se cierra el ciclo retroalimentado reduciendo el catalizador ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) y produciendo iones bromuro (Br^-) cambiando, ahora lentamente, el color.

De nuevo, Field y Noyes simplificaron el modelo FKN en 1974 en la Universidad de Oregón, que fue bautizado como *oregonator* [Field and Noyes, 1974]. Este modelo se basa en la cinética de las reacciones y en una aproximación al estado estacionario (algunos componentes de la reacción apenas cambian tras unos cuantos ciclos, mientras que otros lo hacen muy rápidamente. Así, el mecanismo central de la reacción queda reducido a 5 pasos (Figura 1.6)). La reacción mostrada en la Figura 1.6 presenta los siguientes 5 pasos fundamentales del *oregonator*:



- **(P1)**: producción del activador.
- **(P2)**: inhibición.
- **(P3)**: producción autocatalítica del activador.
- **(P4)**: decaimiento del activador.

En la reacción de BZ se pueden usar distintos **sustratos orgánicos**: el ácido malónico puede ser sustituido por otros como, por ejemplo, el ácido cítrico. Por otra parte, se pueden usar distintos **catalizadores metálicos** que funcionen como pares redox en lugar del $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$; por ejemplo: la ferroína ($[Fe(o-phen)_3]^{2+} \rightarrow [Fe(o-phen)_3]^{3+}$), que cambia de color rojo a azulado al oxidarse, o la tris bipyridina de rutenio ($[Ru(bpy)_3]^{2+} \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+}$), que además es fotosensible.

Si aplicamos la ley de acción de masas a las concentraciones del activador, el inhibidor y el catalizador metálico del modelo descrito, tenemos las tres ecuaciones diferenciales no lineales que nos permiten estudiar la dinámica del modelo

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} = -k_1AY - k_2XY + f k_5BZ \\ \frac{dZ}{dt} = 2k_3AX - k_5BZ \end{cases}, \quad (1.4.2)$$

donde tenemos las tres variables $X = [HBrO_2]$, $Y = [Br^-]$ y $Z = [Ce^{4+}]$, así como los parámetros $A = [BrO_3^-]$, $B = [CH_2(COOH)_2]$, f y $P = [HOBBr]$, y las constantes cinéticas correspondientes a las reacciones (P1)-(P5) k_i , con $i = 1, \dots, 5$.

En 1979, Tyson propuso las ecuaciones adimensionales que permitió escalar el modelo [Tyson, 1979]:

$$\begin{cases} \epsilon \frac{dx}{d\tau} = qx - xy + x - x^2 \\ \delta \frac{dy}{d\tau} = -qy - xy + fz \\ \frac{dz}{d\tau} = x - z \end{cases}, \quad (1.4.3)$$

donde tenemos las variables adimensionales

$$x = \frac{X}{X_0}, \quad y = \frac{Y}{Y_0}, \quad z = \frac{Z}{Z_0}, \quad \tau = \frac{t}{T},$$

donde

$$X_0 = \frac{k_3 A}{2k_4}, \quad Y_0 = \frac{k_3 A}{k_2}, \quad Z_0 = \frac{(k_3 A)^2}{k_4 k_5 B}, \quad T = \frac{1}{k_5 B}$$

y los parámetros

$$\epsilon = \frac{k_5 B}{k_3 A}, \quad \delta = \frac{2k_4 k_5 B}{k_2 k_3 A}, \quad q = \frac{2k_1 k_4}{k_2 k_3}, \quad f.$$

Este modelo va a ser la pieza fundamental básica (parte básica) con la cual vamos a trabajar en esta tesis. A partir de él vamos a construir un nuevo modelo no isoterma con el que interactuar con el ambiente, vamos a usar la reacción confinada en una población de cuentas de resina en un reactor para ver cómo interactúan entre ellas en un medio activo y obtendremos patrones de Turing, oscilaciones con un rico espectro de comportamientos (sincronización, supersincronización, quimeras, etc.), haremos un estudio de sus dinámicas y, por último, acoplaremos dos de estas poblaciones en dos reactores con retardo temporal entre ellos.

1.5. RESONANCIA Y SINCRONIZACIÓN

Otros fenómenos que tratamos en este trabajo, y que son importantes en el comportamiento de sistemas formados por osciladores, son la resonancia y la sincronización. En nuestro caso, estudiaremos cómo un oscilador basado en la reacción de Belousov-Zhabotinsky presenta efectos resonantes frente a una excitación externa y, por otra parte, cómo se sincronizan distintos colectivos de osciladores basados en la misma reacción.

La **resonancia** es un ejemplo importante de comportamiento no lineal inducido por fuerzas externas. Este fenómeno se manifiesta mediante el surgimiento de un comportamiento periódico en un sistema dinámico por debajo del umbral de comportamiento oscilatorio sujeto a forzamiento periódico, a veces en presencia de modulación estocástica (resonancia estocástica) e incluso por ruido

puro en ausencia de forzamiento periódico (resonancia de coherencia). Es decir, para que el comportamiento oscilante del sistema sea considerado resonancia, éste no debe oscilar por sí mismo, sino por el aporte energético del forzamiento externo. La resonancia se reconoce a través de un máximo en la representación gráfica de la amplitud de la oscilación frente a la frecuencia de forzamiento (en caso de forzamiento periódico) o frente a la amplitud del ruido (en caso de resonancia estocástica).

La **sincronización** es un fenómeno muy extendido en la naturaleza, casi ubicuo, especialmente en procesos biológicos. El pionero en el estudio de la sincronización fue Huygens en el siglo XVII, quien observó cómo dos relojes de péndulo (inventados por él mismo) colgados de un madero apoyado en los respaldos de dos sillas con sendos ganchos, al cabo de un rato oscilaban en oposición de movimientos (cuando un presentaba la máxima inclinación a la derecha, el otro lo hacía hacia la izquierda, y viceversa). En la Figura 1.7 podemos ver un dibujo original del propio autor. No tardó mucho en darse cuenta de que ese movimiento acompasado, la sincronización, se debía a la transmisión de energía entre ambos relojes a través del madero del que colgaban [Oliveira and Melo, 2015]. Más tarde, Lord Rayleigh también observó sincronización entre los tubos de grandes órganos, pero fueron Appleton y Van der Pol, ya en el primer cuarto del siglo XX, quienes hicieron estudios sistemáticos de la sincronización. Podemos encontrar sincronización entre animales de la misma especie, como el destello de las luciérnagas, el “canto” de los grillos o el periodo menstrual de las hembras de mamíferos. También entre células de levadura o entre células de organismos vivos, como en el corazón de los humanos [Strogatz, 2003]. La definición de sincronización se puede tomar de su propia etimología (simultáneo), por tanto, que suceden al mismo tiempo. Físicamente, y en sentido clásico, debemos tomarlo como el ajuste de los ritmos de osciladores periódicos autosostenidos debido a interacciones débiles entre ellos. Esto es importante, para considerar sincronización los osciladores deben poseer una fuente de energía interna, lo que diferencia este fenómeno de la resonancia, donde la energía la aporta la

fuente externa [Pikovsky et al., 2001]. Sin embargo, hoy en día, la sincronización va más allá de osciladores periódicos, extendiéndose a osciladores caóticos [Boccaletti et al., 2002] y otros sistemas, como grandes poblaciones de osciladores que ponen de manifiesto nuevos e interesantes comportamientos colectivos [Kuramoto, 1984; Taylor et al., 2009; Ghoshal et al., 2016]. La variable fundamental para un

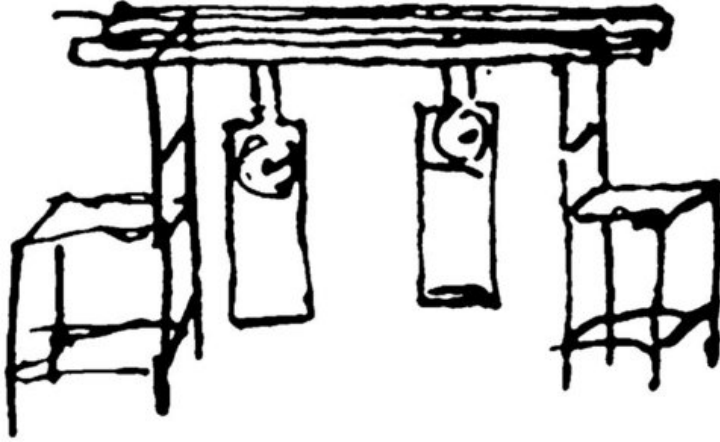


Figura 1.7: Esquema, dibujado por el propio Huygens, del montaje experimental de la sincronización de dos relojes de péndulo a través de un madero del cual colgaban.

oscilador, esto es, para un sistema cuya dinámica describe un ciclo límite en el espacio de estados, es la fase² ϕ , que parametriza la evolución del sistema en dicho ciclo límite, de forma que si ω_0 es la frecuencia natural de las oscilaciones,

$$\frac{d\phi}{dt} = \omega_0 \quad . \quad (1.5.1)$$

Aunque la fase se puede normalizar de diferentes formas, la fase suele tomar valores entre 0 y 2π o entre $-\pi$ y π . En un oscilador aislado la fase es estable, dado que el sistema de variables que

²Muchas veces, en física, se llama fase a la fase inicial. Debemos aclarar aquí que el término fase se refiere a su definición estricta. Así, por ejemplo, para un oscilador armónico con solución $x(t) = A \cos(\omega t + \phi_0)$, la fase es $\omega t + \phi_0$ y la fase inicial ϕ_0 .

describe el espacio de estados es autónomo. Por otra parte, si un oscilador interactúa con otros osciladores (acoplamiento) o con alguna fuerza externa, la fase sí puede variar su comportamiento de forma considerable incluso para pequeñas perturbaciones. Por ejemplo, en el caso de dos osciladores acoplados, si la interacción entre ellos es débil, la ecuación 1.5.1 se generaliza como

$$\begin{cases} \frac{d\phi_1}{dt} = \omega_1 + K H_1(\phi_1, \phi_2) \\ \frac{d\phi_2}{dt} = \omega_2 + K H_2(\phi_1, \phi_2) \end{cases}, \quad (1.5.2)$$

donde ϕ_i son las fases de cada oscilador, ω_i son las frecuencias naturales (las de cada oscilador aislado, sin acoplar), K es la constante de acoplamiento (indica la intensidad del acoplamiento) y H_i son las funciones de interacción entre los osciladores, con $i = 1, 2$. La diferencia de fase la podemos definir como $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$. El resultado de un acoplamiento débil puede resultar en diversos tipos de comportamiento colectivo, especialmente el que nos interesa aquí: la sincronización, esto es, cuando los dos osciladores toman la misma frecuencia (que suele estar entre las frecuencias naturales de ambos). Cuando los osciladores se sincronizan, la diferencia de fase queda fijada, dándose distintas situaciones: sincronización en fase (cuando la diferencia de fase es nula o casi nula), sincronización en antifase (cuando la diferencia de fase es igual o cercana a π), sincronización fuera de fase (la diferencia de fase tiene otro valor fijo intermedio). Pueden darse otros casos interesantes, como que no estén completamente sincronizados y una tenga una frecuencia múltiplo de la del otro, etc.

En esta tesis estudiaremos la sincronización entre dos osciladores en función de la distancia entre ellos, así como la sincronización en un colectivo de osciladores, que arroja resultados interesantes, e incluso entre dos colectivos de osciladores. Además, nuestro caso es más complicado, pues los osciladores con los que trabajamos pueden modificar tanto si fase total como su periodo, introduciendo grados de libertad en el sistema que dan mayor complejidad a la fenomenología observada.

1.6. REDES COMPLEJAS

En la naturaleza, las distintas partes que componen un sistema conforman una red e intercambian información entre ellas. Y esta red se puede describir matemáticamente mediante un grafo en el cual las partes que conforman el sistema se representan mediante nodos (vértices) y las interacciones entre éstas se representan mediante enlaces (o aristas), que pueden ser dirigidas, o no, y tener distintos pesos. Este tipo de descripción tiene la gran ventaja de simplificar el modelo y hacer más sencillo su tratamiento y, por tanto, menos costoso computacionalmente, algo muy deseable ya que la inmensa mayoría de los sistemas no lineales no tiene solución analítica y se deben resolver numéricamente. Además, la descripción visual del sistema se hace más evidente.

Matemáticamente, una red de N nodos se representa mediante una matriz de adyacencia \mathcal{A} de dimensiones $N \times N$. Para una red no dirigida y sin pesos

$$A_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si los nodos } i \text{ y } j \text{ están conectados} \\ 0, & \text{si los nodos } i \text{ y } j \text{ no están conectados} \end{cases}, \quad (1.6.1)$$

siendo la matriz simétrica, esto es, $A_{ij} = A_{ji}$. En caso de estar dirigida, la matriz deja de ser simétrica, siendo $A_{ij} = 1$ si la dirección es del nodo i al nodo j , pero A_{ji} puede ser 1 si también se dirige del nodo j al i , o 0 si no es así. Por ejemplo, en redes sociales, pueden haber individuos (*influencers*) a los que siguen muchos otros, pero otros no son seguidos. Además, si las interacciones tienen distinta intensidad, los enlaces tendrán peso, esto es, los elementos de la matriz de adyacencia estarán multiplicados por factores w_{ij} que suelen estar normalizados ($0 \leq w_{ij} \leq 1$).

Uno de los conceptos fundamentales para la caracterización de un red compleja es el grado o conectividad k_i de un nodo i , que se define como el número de enlaces de dicho nodo:

$$k_i = \sum_{j=1}^N A_{ij} \quad . \quad (1.6.2)$$

Si la red es dirigida, se definen el grado de entrada y el grado de salida de un nodo, cuya suma es el número de conexiones total del mismo, esto es, el grado. También es interesante trabajar con el grado medio o conectividad media de la red, $\langle k \rangle$, que es el promedio de los grados de sus nodos. Asimismo, se define la centralidad de un nodo a partir de su número de conexiones: el nodo de mayor grado es el más central.

Otro concepto importante es la longitud de camino mínima media: si definimos la distancia entre nodos l_{ij} como el número de enlaces que conecta i y j por el camino más corto, la longitud de camino mínima media se define como

$$\langle l \rangle = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} l_{ij} \quad .$$

También es importante el agrupamiento (*clustering*) de un nodo, $C(i)$, que se define como el número de conexiones mutuas entre vecinos próximos, esto es, el cociente entre el número de enlaces que realmente tienen los vecinos entre sí, n_i y el número máximo que podría existir:

$$C(i) = \frac{n_i}{k_i(k_i - 1)/2} \quad .$$

Aunque existen y se siguen proponiendo y formulando nuevos tipos de redes complejas, pasamos a enumerar algunos tipos de redes clasificadas según sus propiedades [Albert and Barabási, 2002]:

- **Redes regulares.** Son redes cuyos nodos forman una malla regular. A pesar de ser poco realistas por su topología, permiten describir algunas propiedades básicas de la dinámica de los sistemas que representan. Un ejemplo clásico, que permite solución analítica, es el modelo de Ising.
- **Redes aleatorias.** Propuestas por Erdős y Rényi en 1959, esta red se define a partir de N nodos de forma que los enlaces entre ellos tiene la misma probabilidad p de existir, por lo

que el grado de cada nodo es parecida al grado medio de la red y de forma que la distribución de sus grados es de Poisson [Erdős and Rényi, 1960]. En la Figura 1.8 podemos ver un ejemplo de este tipo de red con $N = 70$ nodos y probabilidad de conexión $p = 0.2$. En esta red, si el número de nodos es suficientemente grande ($N \gg 1$), el número de enlaces es aproximadamente $pN(N - 1)/2$. Estas redes, por su regularidad, tampoco parecen ser muy realistas, pero el modelo mostró propiedades interesantísimas desde el punto de vista de la mecánica estadística: en este tipo de redes se dan transiciones de fase, es decir, al variar poco a poco la probabilidad p , algunas propiedades de la red cambian drásticamente cuando pasan cierto valor umbral (un punto crítico).

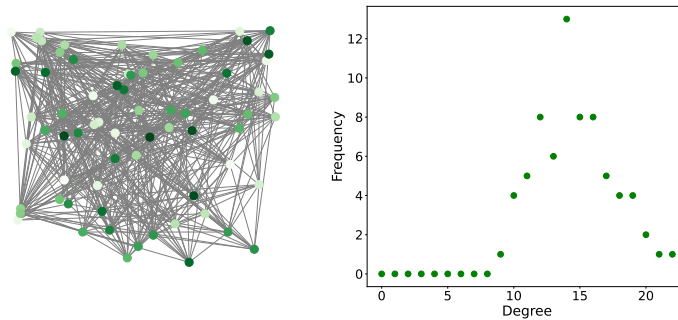


Figura 1.8: Red aleatoria con $N = 70$ nodos y probabilidad de conexión $p = 0.2$. A la derecha podemos ver representada la distribución de los grados de la red.

- Red de mundo pequeño.** Estas redes fueron ideadas por Watts y Strogatz en 1998 inspirándose en redes sociales [Watts and Strogatz, 1998]. La red se construye a partir de una red unidimensional con condiciones de contorno periódicas (circular) de N nodos en la cual cada nodo se conecta con los m vecinos más cercanos. A partir de ahí, cada nodo se reconecta con probabilidad p de forma aleatoria, de forma que el grado medio no cambia: $\langle k \rangle = m$. Sin embargo, incluso para valores

pequeños de p , la longitud de camino mínima promedio se acorta considerablemente, de forma que resulta fácil conectar nodos alejados en pocos pasos, de ahí su nombre pues este tipo de red se inspira en redes sociales en las que se exploraba el número de personas intermedias que tienen relaciones comunes entre dos personas cualesquiera, surgiendo a menudo la expresión “ ¡qué pequeño es el mundo! ”. En la Figura 1.9 se muestra la construcción de una red pequeño mundo con $N = 40$ y $m = 4$ en la cual hemos ido tomando $p = 0$, $p = 0.3$ y $p = 1$.

- **Red libre de escala.** Son un modelo de red más realista que debemos a Albert y a Barabási y que añaden la característica de ir creciendo en el tiempo como ocurre en muchas redes reales [Albert and Barabási, 2002]. En esta red se van añadiendo nodos en cada paso de forma que la probabilidad de enlazarse a los nodos ya existentes es proporcional a los grados de dichos nodos en ese instante, es decir, los nuevos nodos tienen mayor probabilidad de conectarse a los nodos centrales (los más conectados). Estas redes presentan una distribución de grados en forma de ley de potencias, esto es, $P(k) \sim k^{-\gamma}$, con $2 < \gamma < 3$, así como propiedades de red de mundo pequeño. Al cumplir los grados una ley de potencias, la red adquiere naturaleza fractal siendo, por tanto, libre de escala. En la Figura 1.10 se puede observar un ejemplo de este tipo de red.

En esta tesis trabajaremos con redes aleatorias que nos servirán para simular las interacciones entre osciladores químicos en un tanque continuamente agitado.

1.7. INESTABILIDAD DE TURING

Anteriormente, hablamos de la morfogénesis, esto es, del proceso biológico que establece la forma que va a tomar un organismo vivo. Este proceso se da en la biología a muchos niveles: desde la

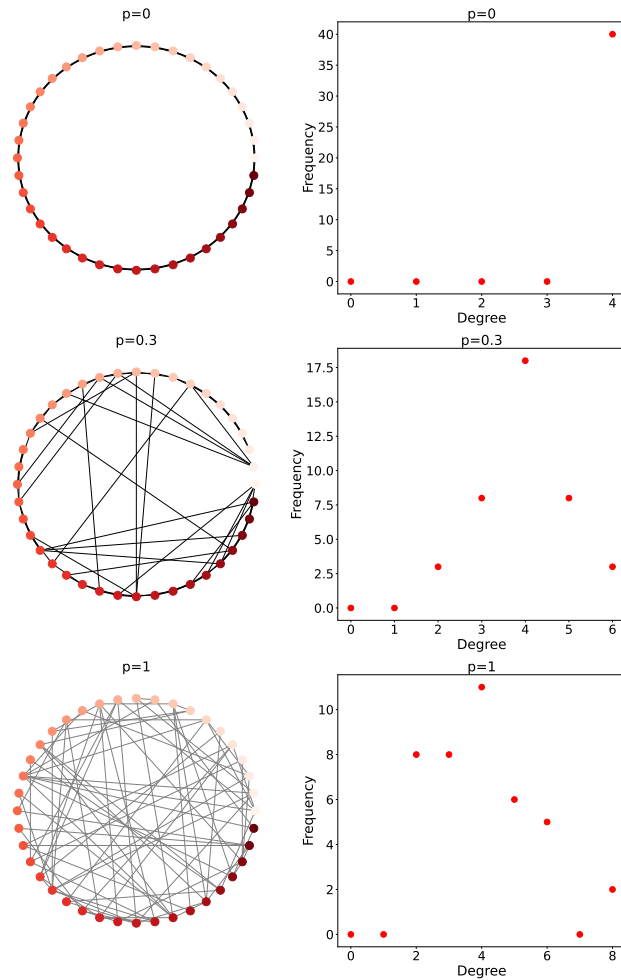


Figura 1.9: Red de mundo pequeño con $N = 40$ y $m = 4$ en la cual hemos ido tomando $p = 0$, $p = 0.3$ y $p = 1$. A la derecha podemos ver representadas las distribuciones de los grados de la red que, aunque vas cambiando, su grado medio ($\langle k \rangle = 4$) no cambia.

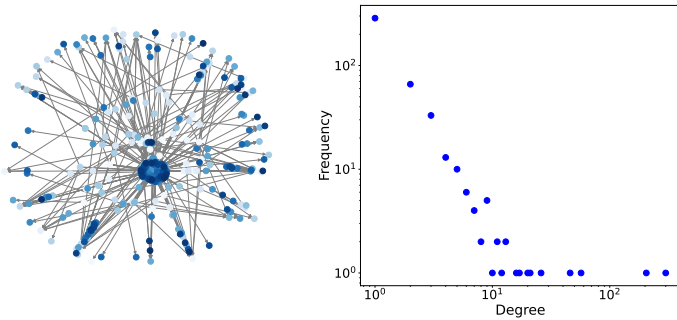


Figura 1.10: Red libre de escala: los nodos nuevos tienen mayor probabilidad de conectarse a los nodos con mayor grado de los ya existentes. A la derecha podemos ver representada la distribución de los grados de la red (en escala logarítmica), en la cual se puede apreciar que la distribución sigue una ley de escala.

estructura de una sola célula hasta la formación colectivos multicelulares ordenados y tejidos y, a partir de estos, órganos y organismos completos. Por supuesto, para comprender los diferentes mecanismos implicados en la vida, se necesita de la biología molecular y la bioquímica, especialmente de la genética. Sin embargo, aunque la genética controle la creación de patrones, los genes no pueden producirlos por sí mismos: sólo proveen una receta, pues no poseen información sobre en qué parte del organismo (o del futuro organismo) se encuentran. Se necesita, entonces, otro mecanismo adicional, y es aquí donde Turing propone que agentes químicos puedan reaccionar y difundirse de una forma determinada, y bajo ciertas condiciones, para establecer patrones espaciales estacionarios heterogéneos de concentraciones de estos agentes químicos (morfogenes) [Turing, 1952; Murray, 2003]. En la naturaleza existen vistosos y famosos ejemplos, como los patrones únicos en las pieles de ciertos mamíferos (cebras, leopardos, peces, etc.) Es notorio cómo animales con una información genética casi idéntica, como una madre de cebra y su cría, pueden mostrar patrones muy diferentes si durante el proceso de morfogénesis de la cría se da cualquier variación en los parámetros (bifurcación) del mecanismo de reacción-difusión que

haga surgir patrones distintos a los habituales (ver Figura 1.11).



Figura 1.11: Anomalía en los patrones de la piel de una cebrá. Foto cortesía del Dr. J. Carlos Mouriño Gallego, tomada en Kenia en 2019.

Aclaremos qué son los patrones de Turing y qué propiedades tienen. Para ello, nos vamos a basar en el artículo del equipo de De Kepper, en el que dieron a conocer la primera prueba experimental de dichos patrones [Castets et al., 1990]. Así, citando literalmente, estas estructuras *son patrones estacionarios de concentraciones debidos únicamente al acoplamiento de procesos de reacción y difusión*, dejando de lado, por tanto, cualquier estructura de tipo hidrodinámica. *Los patrones de Turing son resultado de fenómenos de ruptura de la simetría espontáneos asociados a las bifurcaciones de estados estacionarios* (autoorganización) y *corresponden a soluciones estacionarias estables de un sistema de ecuaciones de reacción-difusión* (ec. 1.3.1). Por otra parte, presentan propiedades como que se caracterizan por una longitud de onda característica que no depende de los parámetros geométricos del sistema (salvo en casos en los que el sistema sea del orden de unas pocas longitudes de onda, pues tiene que ajustarse a las condiciones de contorno). Y, por último, mencionar condiciones necesarias para que se den estos patrones: (a) que la cinética de las reacciones incorpore realimentación positiva de las especies activadoras (como la autoca-

tátesis) y procesos inhibitorios, y *(b)* la difusión del inhibidor debe ser más rápida que la del activador (hay excepciones, como cuando los patrones se propician por perturbaciones finitas y se deben a bifurcaciones secundarias).

En el Capítulo 2 (Métodos numéricos y experimentales) haremos un estudio de estabilidad lineal para determinar cuándo se dan los patrones de Turing.

2. MÉTODOS

En este capítulo se detalla cómo se han construido los osciladores químicos que se estudian en la tesis, tanto experimentalmente como teórica y numéricamente. La población de osciladores químicos se ha construido mediante cuentas de resina que permiten intercambiar especies químicas con un medio activo. Las superficies de las cuentas llevarán fijado el catalizador de una reacción de Belousov-Zhabotinsky, mientras que el medio activo será una solución de dicha reacción libre de catalizador. Por otra parte, se presentan las bases teóricas de las técnicas numéricas empleadas en el estudio de los diferentes sistemas tratados y sus comportamientos: análisis de estabilidad y factores de crecimiento para la inestabilidad de Turing descrito mediante redes complejas, los análisis de bifurcación y continuidad y, por último, el modelo de aproximación de fases para sistemas sincronizados.

2.1. OSCILADORES QUÍMICOS EN MEDIO ACTIVO

En esta tesis se ha trabajado en varios capítulos con colectivos de osciladores químicos formados por cuentas de resina cargadas con catalizador y sumergidas en una reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) libre de catalizador. En la mayoría de capítulos, el estudio ha sido numérico, pero basado en este sistema que se ha llevado a la experimentación en numerosos estudios, como en nuestro Capítulo 5. En esta sección describimos cómo se construyen estos osciladores en el laboratorio.

Para obtener 20 mL de solución BZ libre de catalizador se usó la receta que pasamos a detallar: se mezclaron las concentraciones específicas de ácido sulfúrico, bromuro sódico, bromato sódico, ácido

malónico y agua como se muestra en la Tabla 2.1.

Solución <i>stock</i>	Cantidad	Concentración final
$[H_2SO_4] = 5\text{ M}$	2.6 mL	$[H_2SO_4] = 0.65\text{ M}$
$[NaBr] = 0.5\text{ M}$	3.5 mL	$[NaBr] = 0.0875\text{ M}$
$[NaBrO_3] = 2\text{ M}$	4.1 mL	$[NaBrO_3] = 0.41\text{ M}$
$[CH_2(COOH)_2] = 1.5\text{ M}$	1.8 mL	$[CH_2(COOH)_2] = 0.135\text{ M}$
H_2O	8.0 mL	

Tabla 2.1: Receta para obtener 20 mL de solución BZ libre de catalizador.

Por otra parte, cargamos con ferroína ($[Fe(o-phen)_3]^{2+}$) dos grupos de cuentas de resina esféricas de tamaños distintos:

- Dowex[®] 50wx4, forma hidrógeno-hidrógeno, 50-100 *mesh* (diámetros aproximados de entre 300 y 150 μm): cargadas con 1 μmol de ferroína por 1 g de cuentas de resina.
- Dowex[®] 50wx4, forma hidrógeno-hidrógeno, 100-200 *mesh* (diámetros aproximados de entre 150 y 75 μm): cargadas con 5 μmol de ferroína por 1 g de cuentas de resina.

Para cargar las cuentas de resina con ferroína se procedió de la siguiente manera:

- En un vaso de precipitados se añaden 10 g de cuentas de resina y 50 mL de una concentración:
 - $[Fe(o-phen)_3]^{2+} = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$ (para obtener 1 μmol de ferroína por 1 g de cuentas de resina).
 - $[Fe(o-phen)_3]^{2+} = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$ (para obtener 5 μmol de ferroína por 1 g de cuentas de resina).
- Se mezclan durante 4 horas con un agitador magnético.
- Se filtran al vacío y se limpian con agua ligeramente acidulada (con 306 mL de $[H_2SO_4] = 0.1\text{ M}$).

- Se dejan secar.

Todos estos preparados se realizan a temperatura ambiente de $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.2. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD Y FACTORES DE CRECIMIENTO EN PATRONES DE TURING

En el Capítulo 4 de esta tesis vamos a tratar con patrones de Turing usando una topología de red compleja. Así, vamos a ver cómo se realiza el análisis de estabilidad y poder determinar si se dan dichos patrones (inestabilidad de Turing). Partimos de un sistema de reacción-difusión de dos variables (el activador u y el inhibidor v):

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) + D_u \nabla^2 u \\ \frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \nabla^2 v \end{cases} \quad (2.2.1)$$

Suponiendo que existe un punto de equilibrio estable homogéneo (u^*, v^*) , esto es,

$$\begin{cases} f(u^*, v^*) = 0 \\ g(u^*, v^*) = 0 \end{cases} \quad (2.2.2)$$

y, dado que es estable, la matriz jacobiana del sistema homogéneo

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} f_u & f_v \\ g_u & g_v \end{pmatrix}$$

cumple que $\det(\mathcal{J}) > 0$ y $\text{Tr}(\mathcal{J}) < 0$ en el punto de equilibrio (u^*, v^*) .

Si introducimos, ahora, en pequeña perturbación en el punto de equilibrio

$$\delta \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \delta u \\ \delta v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u - u^* \\ v - v^* \end{pmatrix} ,$$

podemos linealizar la ecuación de reacción difusión como

$$\frac{d\delta \mathbf{x}}{dt} = \mathcal{J} \delta \mathbf{x} + \mathcal{D} \nabla^2 \delta \mathbf{x} \quad , \quad (2.2.3)$$

siendo

$$\mathcal{D} = \begin{pmatrix} D_u & 0 \\ 0 & D_v \end{pmatrix} .$$

Como solución a este sistema linealizado se propone un desarrollo de la solución en ondas planas

$$\delta \mathbf{x}(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k e^{\lambda(k)t} \phi_k(\mathbf{r}) , \quad (2.2.4)$$

con los autovectores $\phi_k(\mathbf{r})$ cumpliendo

$$\nabla^2 \phi_k(\mathbf{r}) = -k^2 \phi_k(\mathbf{r})$$

y donde los c_k dependen de las condiciones iniciales y $\lambda(k)$ define la relación de dispersión. Sustituyendo este desarrollo en el sistema linealizado, tenemos

$$\lambda \phi_k = \mathcal{J} \phi_k - k^2 \mathcal{D} \phi_k$$

o, lo que es lo mismo:

$$\begin{pmatrix} f_u - D_u k^2 - \lambda & f_v \\ g_u & g_v - D_v k^2 - \lambda \end{pmatrix} \phi_k = 0 ,$$

que tiene soluciones no triviales para ϕ_k si λ viene dada por las raíces del polinomio característico

$$\det(\lambda(k)\mathcal{J} - \mathcal{J} - \mathcal{D}k^2) = 0 , \quad (2.2.5)$$

donde \mathcal{J} es la matriz identidad.

Por fin, se da una inestabilidad de Turing siempre que tengamos un dominio aislado de k en el cual $\text{Re}(\lambda(k)) > 0$, lo que nos lleva a

$$\begin{aligned} (D_u g_v + D_v f_u)^2 &> 4D_u D_v (f_u g_v - f_v g_u) \\ (D_u g_v + D) &> 0 \end{aligned} . \quad (2.2.6)$$

Además, junto a las condiciones anteriores

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\mathcal{J}) < 0 &\rightarrow f_u + g_v < 0 \\ \det(\mathcal{J}) > 0 &\rightarrow f_u g_v - f_v g_u > 0 \end{aligned} , \quad (2.2.7)$$

nos llevan a concluir que f_u y g_v deben tener signo opuesto. Y, si suponemos que para el activador $f_u > 0$ y para el inhibidor $g_v < 0$, entonces, la condición $f_v + g_v < 0$ implica que $f_v < |g_v|$ y, por tanto:

$$\frac{D_v}{D_u} > \frac{|g_v|}{f_u} > 1 \quad ,$$

esto es, el inhibidor debe difundir más rápido que el activador, independientemente de las condiciones de contorno.

Vayamos ahora a una topología de red compleja donde cada reacción tiene lugar en un nodo de la red y los enlaces entre los nodos nos determinan la difusión al introducir la ley de Fick a partir de la discretización del operador laplaciano mediante la matriz laplaciana $L_{ij} = A_{ij} - k_j \delta_{ij}$, siendo A_{ij} la matriz de adyacencia ($A_{ij} = 1$, con $i \neq j$, si los nodos están conectados y $A_{ij} = 0$ si no lo están) y siendo $k_i = \sum_{j=1}^n A_{ij}$ la conectividad del nodo i , con n es número de nodos de la red. De esta manera, las ecuaciones de reacción difusión quedan:

$$\begin{cases} \frac{du_i}{dt} = f(u_i, v_i) + D_u \sum_{j=1}^n L_{ij} u_j \\ \frac{dv_i}{dt} = g(u_i, v_i) + D_v \sum_{j=1}^n L_{ij} v_j \end{cases} \quad ; \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.2.8)$$

De forma análoga al caso continuo, perturbamos el sistema desde un punto fijo homogéneo $\mathbf{x}^* = (u_i^*, v_i^*)^T$ con $\delta \mathbf{x} = (\delta u_i, \delta v_i)^T$:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^* + \delta \mathbf{x} \quad ; \quad i = 1, \dots, n$$

y linealizamos el sistema de ecuaciones como

$$\frac{d\delta \mathbf{x}}{dt} = \mathcal{F} \delta \mathbf{x} + \mathcal{D} \mathcal{L} \delta \mathbf{x} \quad , \quad (2.2.9)$$

siendo \mathcal{F} la matriz diagonal con las jacobianas de la parte de reacción para cada nodo, \mathcal{D} es la matriz diagonal con los coeficientes de difusión y \mathcal{L} es la matriz laplaciana.

Ahora, desarrollamos la perturbación en la base de autovectores

$$\begin{cases} \delta u_i = \sum_{\alpha=1}^n c_\alpha e^{\lambda_\alpha t} \phi_i^{(\alpha)} \\ \delta v_i = \sum_{\alpha=1}^n c_\alpha \beta_\alpha e^{\lambda_\alpha t} \phi_i^{(\alpha)} \end{cases} ; \quad i = 1, \dots, n \quad , \quad (2.2.10)$$

donde $\phi_i^{(\alpha)}$ son los autovectores de la matriz laplaciana

$$\sum_j L_{ij} \phi_j^{(\alpha)} = \Lambda^\alpha \phi_i^{(\alpha)}$$

y Λ^α son los autovalores de la misma, que deben ser reales y negativos.

Finalmente, sustituyendo de forma análoga al caso continuo, el desarrollo de las perturbaciones en la ecuación linealizada, y con la relación de dispersión dada por λ^α frente a Λ^α , tenemos que la condición para que se dé la inestabilidad de Turing es que existan valores de λ^α positivos [Nakao and Mikhailov, 2010].

2.3. ANÁLISIS DE BIFURCACIÓN Y CONTINUIDAD

Para llevar a cabo el análisis numérico de bifurcaciones y continuación, se ha utilizado distinto software: `Matcont` [Dhooge et al., 2008], `AUTO` [Ermentrout, 2002] y `DDE-BIFTOOL` [Dhooge et al., 2008] (esta última para ecuaciones diferenciales con retardos temporales).

Los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (ya sean con o sin retardo temporal) que vamos a usar para describir la dinámica de las reacciones químicas dependen, como ya hemos apuntado, de parámetros. Al variar estos parámetros, nos podemos encontrar con cambios en la dinámica del sistema, esto es, con bifurcaciones. Por tanto, es de un interés crucial poder seguir el comportamiento dinámico del sistema, esto es, las soluciones de las ecuaciones diferenciales, a medida que varíen sus parámetros. El seguimiento de este comportamiento es el objetivo de la continuación numérica y se basa en el teorema de la función implícita y en el teorema

de existencia y unicidad de soluciones del sistema de ecuaciones diferenciales.

Así, dado un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \alpha) \quad ; \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \alpha \in \mathbb{R}^m, \quad (2.3.1)$$

siendo $\mathbf{f}(\mathbf{x}; \alpha)$ una función no lineal suave, ésta tiene una solución de equilibrio para

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}^*; \alpha^*) = \mathbf{0}. \quad (2.3.2)$$

Ahora, se inicia la continuación buscando una rama $\mathbf{x}(\alpha)$ de puntos de equilibrio garantizando que la matriz jacobiana del punto de equilibrio sea no degenerada. Por tanto, tendremos que en esta rama se cumple que $\mathbf{x}(\alpha_0) = \mathbf{x}_0$ y $\mathbf{f}(\mathbf{x}(\alpha), \alpha) = 0$. Para hallar cada nuevo punto de la rama, buscamos un nuevo valor del parámetro cercano al previo ($\alpha = \alpha_0 + \delta$) y se evalúa de nuevo la ecuación diferencial en \mathbf{x}_0 mediante distintos algoritmos disponibles (método de Newton para hallar las raíces, etc.) Las bifurcaciones se detectan analizando las singularidades de la matriz jacobiana a lo largo de la rama. También se usa la longitud del arco recorrido a lo largo de la rama como variable independiente para una solución, pues para puntos cercanos a pliegues en el espacio de estado (*folds* en inglés) la derivada es infinita. La estabilidad de los puntos de equilibrio también se analizan con los métodos conocidos [Strogatz, 2018; Guckenheimer and Holmes, 1983; Nicolis, 1995].

El proceso de continuación para órbitas periódicas ($\mathbf{f}(\mathbf{x} + T) = \mathbf{f}(\mathbf{x})$) se realiza de forma similar, pero la continuación se realiza sobre puntos de la aplicación de Poincaré. Además, para detectar las bifurcaciones, se calculan los periodos (T) y los multiplicadores de Floquet.

El software empleado es configurable para usar las numerosas técnicas numéricas de las que disponen para buscar soluciones numéricas, buscar ceros de las funciones, realizar la continuación, etc. Nos remitimos a la referencias que acompañan al software y que hemos citado al principio de esta sección. Sin embargo, la integración numérica de las ecuaciones diferenciales se ha realizado con

programas propios implementando distintos métodos (como los de Runge-Kutta) y se han programado en C, Python y Matlab/Octave.

2.4. MODELO DE APROXIMACIÓN DE FASES

Otro método que vamos a usar cuanto estemos trabajando con osciladores químicos débilmente acoplados es el método de aproximación de fases, que reduce considerablemente la dimensionalidad del problema (a una sola variable por oscilador).

Consideremos dos osciladores acoplados por medio de unas funciones de interacción \mathbf{G}_i tales que la dinámica del sistema venga dada por

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{x}_1(t)}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_1) + K\mathbf{G}_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ \frac{d\mathbf{x}_2(t)}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_2) + K\mathbf{G}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \end{cases}, \quad (2.4.1)$$

siendo la constante K la intensidad del acoplamiento. Si esta constante es pequeña, la dinámica se puede reducir a una descripción mediante las fases, esto es, el estado de cada oscilador puede determinarse mediante las fases θ_i , $i \in 1, 2$ sobre el ciclo límite y que evoluciona según

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1(t)}{dt} = \omega_1 + KH_1(\theta_2 - \theta_1) \\ \frac{d\theta_2(t)}{dt} = \omega_2 + KH_2(\theta_1 - \theta_2) \end{cases}, \quad (2.4.2)$$

donde ω_i son las frecuencias propias de los osciladores y $H_i(\phi)$ son las funciones de interacción de fases, que dependen sólo de la diferencia de fases $\phi = \theta_2 - \theta_1$. Estas funciones se calculan promediando en un ciclo:

$$\begin{aligned} H_i(\phi) &= \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{Z}(t) \cdot \mathbf{G}_i(\mathbf{X}_0(t + \phi), \mathbf{X}_0(t)) dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{Z}(\varphi) \cdot \mathbf{G}_i(\mathbf{X}_0(\varphi + \phi), \mathbf{X}_0(\varphi)) d\varphi, \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

donde $\mathbf{X}_0(t)$ es el ciclo límite estable y $\mathbf{Z}(t)$ es la adjunta o curva de respuesta de fase (PRC, por sus siglas en inglés), que es la función que describe el desplazamiento de la fase obtenido cuando el sistema que sigue el ciclo límite es perturbado infinitesimalmente. Tanto $\mathbf{Z}(\theta)$ como $H_i(\phi)$ los obtendremos numéricamente en este trabajo usando XPPAUTO [Ermentrout, 2002]. La base teórica de estos métodos numéricos puede ser consultada en [Nakao, 2016].

3. RESONANCIAS EN UN “OREGONATOR” NO ISOTERMO FORZADO

Vamos a estudiar el comportamiento de un oscilador químico sometido al acoplamiento de una fluctuación externa. En concreto, acoplaremos una reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) a una fuente de calor externa oscilante. Hasta ahora la reacción BZ ha venido siendo estudiada bajo condiciones isotermales, pero nosotros vamos a tener que formular un modelo no isoterma para poder ver cómo se comporta frente a fluctuaciones de temperatura debido a fuentes de calor. Consideraremos, entonces, un modelo de oregonator no isoterma partiendo del modelo de tres variables e incorporando la temperatura como cuarta variable (no como parámetro), añadiendo un balance energético al sistema de ecuaciones. El efecto de la temperatura en las velocidades de la reacción se incluye a través de la ley de Arrhenius (constantes de velocidad de reacción dependiente de la temperatura). Para poder modelizar una situación realista en un entorno de laboratorio, el sistema contará con refrigeración externa y estará sometido a las fluctuaciones de un forzamiento externo por radiación infrarroja. Mediante simulaciones numéricas y estudios paramétricos, encontramos que el sistema muestra resonancias debido a oscilaciones inducidas. Hemos descubierto que una fuente externa de calor (por ejemplo, un diodo emisor de luz) en condiciones resonantes puede ser usado para inducir una bifurcación de Hopf en un reactor BZ experimental.

3.1. INTRODUCCIÓN

Ya hablamos en la introducción de la reacción BZ como ejemplo primordial de dinámica química no lineal fuera del equilibrio que proporcionó los primeros osciladores químicos [Belousov, 1959;

Zhabotinsky, 1964]. Los osciladores naturales están sometidos normalmente a fluctuaciones, tanto estocásticas como periódicas, de las variables físicas externas, tales como la radiación luminosa o la temperatura ambiente, que pueden modificar, modular o incluso acompañar su comportamiento y han sido estudiadas tanto en modelos matemáticos [Simakov and Pérez-Mercader, 2013b; Serna et al., 2017] como experimentalmente para una BZ fotosensible [Simakov and Pérez-Mercader, 2013a]. La compensación de la temperatura en relojes circadianos es un buen ejemplo en la naturaleza [Ruoff et al., 1999; Bodenstein et al., 2012; François et al., 2012].

En este capítulo, partimos de un *oregonator* de tres variables y lo modificamos adecuadamente añadiendo una cuarta variable, la temperatura, para estudiar el efecto de la modulación en la misma. La incorporación de la temperatura se hace incluyendo un balance energético que nos proporciona la evolución del calor. En estudios anteriores, tanto teóricos como experimentales, se ha explorado el forzamiento externo de una reacción BZ mediante modulación de la temperatura, de forma que se llega a proponer que la reacción BZ posee un mecanismo de compensación de la temperatura [Ruoff, 1995; Masia et al., 2001; Bánsági et al., 2009; Novak et al., 2011]. Esto tiene gran importancia, pues al ser la reacción BZ un modelo simplificado del ciclo de Krebs, se ha tomado como modelo de oscilador químico para predecir y controlar sistemas tan complejos como el músculo cardiaco [Krinsky, 1984]. Sin embargo, en los estudios precedentes, la temperatura siempre ha sido considerada como un parámetro forzado externamente, no como una variable dependiente, por lo que no han investigado de forma explícita la evolución del calor. Sabemos que los efectos del calor, como el producido en las reacciones, pueden afectar a la dinámica de un sistema químico de forma muy significativa, sobre todo en sistemas concentrados, tal como se ha descrito en varios estudios sobre sistemas heterogéneos a altas temperaturas, donde se autoinducen pulsos oscilantes de temperatura, por ejemplo, en la oxidación catalítica de monóxido de carbono [Flytzani-Stephanopoulos et al., 1980; Scheintuch, 1981]. Pero el efecto de la evolución dinámica del calor en osciladores ho-

mogéneos a baja temperatura, como la reacción BZ, considerando la temperatura como una variable dependiente (no un parámetro) no ha sido estudiado hasta ahora.

Así, para el propósito descrito, consideraremos un modelo de *oregonator* para una reacción BZ que trabaja en un reactor de flujo y que incluye un balance de energía para reflejar las condiciones no isotermas con términos de calor de reacción, de intercambio de calor a través de un refrigerante y de radiación infrarroja (IR), este último como forzamiento externo. Esta descripción completa del sistema químico nos permite incorporar fluctuaciones periódicas indirectamente en la temperatura de la mezcla de la reacción remedando condiciones realistas. Además, demostraremos que la modulación periódica externa a través de radiación IR puede hacer surgir comportamientos no triviales como oscilaciones pseudodeterministas y resonancias.

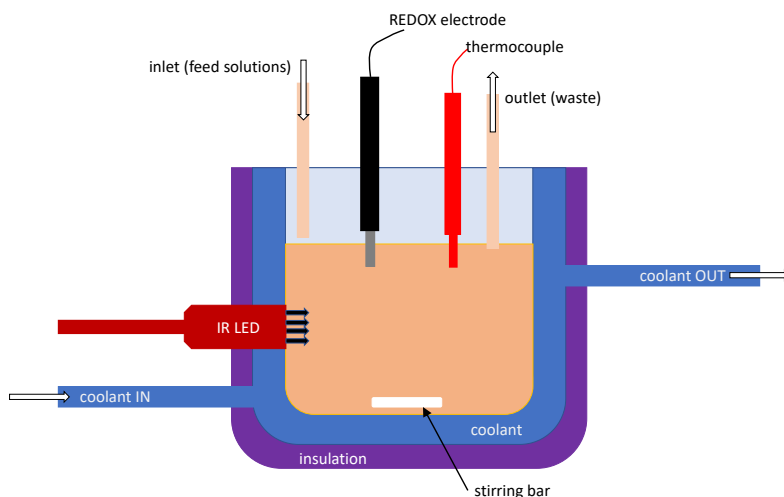


Figura 3.1: Esquema del reactor agitado de flujo continuo y refrigerado considerado en el capítulo.

3.2. MODELO DE “OREGONATOR” NO ISOTERMO

Consideremos un reactor agitado de flujo continuo (CSTR por sus siglas en inglés: *continuously stirred tank reactor*), bien mezclado, rodeado de un refrigerante (refrigeración externa), en condiciones estacionarias y a escala de laboratorio (como el usado experimentalmente en [Simakov and Pérez-Mercader, 2013b]) y cuyo esquema se muestra en la Figura 3.1. Haciendo un balance de masas para la reacción BZ y tomando el esquema de *oregonator* presentado en la introducción (1.4.2) más un término de flujo (recordemos que estamos alimentando el reactor)[Zhong and Xin, 2000], llegamos a

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 - k_fX \\ \frac{dY}{dt} = -k_1AY - k_2XY + fk_5BZ - k_fY \\ \frac{dZ}{dt} = 2k_3AX - k_5BZ - k_fZ \end{cases}, \quad (3.2.1)$$

donde tenemos las tres variables $X = [HBrO_2]$, $Y = [Br^-]$ y $Z = [Ce^{4+}]$, así como los parámetros $A = [BrO_3^-]$, $B = [CH_2(COOH)_2]$, f y $P = [HOBr]$, las constantes cinéticas correspondientes a las reacciones k_i , con $i = 1, \dots, 5$, y la velocidad de flujo alimentación k_f . La dependencia de las velocidades de reacción k_i con la temperatura viene dada por la ley de Arrhenius

$$k_i(T) = k_{i_0} \exp \left[-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (3.2.2)$$

siendo $k_{i_0} = k_i(T_0)$ las constantes de velocidad de reacción a la temperatura de referencia T_0 , R la constante de los gases ideales y E_i las energías de activación de las reacciones.

La evolución del calor en el CSTR sometido a radiación externa (la fuente de IR que, como propusimos, puede implementarse mediante LED) y con refrigeración externa se modela mediante el

balance de energía

$$V_R \rho_w C_{p_w} \frac{dT}{dt} = -V_R \sum_i \Delta H_{R_i} r_i + Q_f \sum_j C_{f_j} (H_{f_j} - H_j) + \dot{Q} + V_R R_{IR}, \quad (3.2.3)$$

donde V_R es el volumen del reactor, ρ_w es la densidad del agua, C_{p_w} es la capacidad calorífica a presión constante del agua, ΔH_{R_i} es la variación de entalpía de la reacción i :

$$\Delta H_{R_i} = \Delta H_{R_i}^0 + \int_{T_r}^T \Delta C_{p_i} dT \approx \Delta H_{R_i}^0, \text{ pues } \Delta C_{p_i} \approx 0,$$

r_i es la velocidad de la reacción i , Q_f es el caudal volumétrico del flujo de alimentación, C_{f_j} es la concentración de la especie j de la alimentación, H_{f_j} es la entalpía específica de la especie j , \dot{Q} es la potencia calorífica transferida, S es el área de la superficie de transmisión de calor, T_c es la temperatura del refrigerante, U es el coeficiente de transmisión térmica de la superficie y R_{IR} es la potencia térmica (infrarroja) irradiada por unidad de volumen. Por tanto, tenemos un término que representa la generación de calor mediante las reacciones químicas

$$-V_R \sum_i \Delta H_{R_i} r_i,$$

un término que representa el intercambio de calor a través del refrigerante que rodea al reactor y que viene dado por la ley de enfriamiento de Newton

$$\dot{Q} = US(T_c - T)$$

y un término que representa el calentamiento por radiación infrarroja

$$V_R R_{IR}.$$

Las velocidades de reacción vienen dadas por

$$\begin{aligned}
 r_1(T) &= k_1 AYH^2 \\
 r_2(T) &= k_2 XYH \\
 r_3(T) &= k_2 AX \\
 r_4(T) &= k_4 X^2 \\
 r_5(T) &= k_5 BZ,
 \end{aligned}$$

con $k_i(T)$ cumpliendo la ley de Arrhenius como se ha dicho más arriba. Asumimos, ahora, que el término $Q_f \sum_j C_{f_j} (H_{f_j} - H_j)$ es despreciable y sustituimos las velocidades de las reacciones y la ley de enfriamiento de Newton en la ecuación 3.2.3:

$$\begin{aligned}
 V_R \rho_w C_{pw} \frac{dT}{dt} &= -V_R (k_1 AYH^2 \Delta H_{R_1} + k_2 XYH \Delta H_{R_2} + k_3 AXH \Delta H_{R_3} \\
 &\quad + k_4 X^2 \Delta H_{R_4} + k_5 BZ \Delta H_{R_5}) \\
 &\quad + US(T_c - T) + V_R R_{IR} \quad .
 \end{aligned} \tag{3.2.4}$$

Usando las mismas concentraciones y tiempo adimensionales que en 1.4.3 (escalado de Tyson) y la temperatura adimensional

$$\theta = \frac{T}{T_c},$$

llegamos a la ecuación adimensional para la evolución de la temperatura

$$\gamma \frac{d\theta}{dt} = \psi(x, y, z, \theta) + (1 - \theta) + \omega, \tag{3.2.5}$$

siendo

$$\begin{aligned}\gamma(\theta) &= \frac{V_R \rho_w C_{pw} k_5 B}{US} \\ \omega &= \frac{V_R R_{IR}}{UST_c} \\ \psi(x, y, z, \theta) &= -\frac{V_R}{UST_c} (\alpha_1 y + \alpha_2 xy + \alpha_3 x + \alpha_4 x^2 + \alpha_5 z), \quad \text{con} \\ \alpha_1(\theta) &= \frac{k_1 k_3 A^2 H^2}{k_2} \Delta H_{R_1} \\ \alpha_2(\theta) &= \frac{k_3^2 A^2 H^2}{2k_4} \Delta H_{R_2} \\ \alpha_3(\theta) &= \frac{k_3^2 A^2 H^2}{2k_4} \Delta H_{R_3} \\ \alpha_4(\theta) &= \frac{k_3^2 A^2 H^2}{4k_4} \Delta H_{R_4} \\ \alpha_5(\theta) &= \frac{k_3^2 A^2 H^2}{k_4} \Delta H_{R_5} .\end{aligned}$$

Combinando las ecuaciones del *oregonator* 3.2.1 adimensionalizada y la ecuación 3.2.5, obtenemos, por fin, las ecuaciones de nuestro modelo de *oregonator* no isotermo

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) + y(q-x) - \epsilon \kappa x \\ \delta \frac{dy}{d\tau} = fz - y(q+x) - \delta \kappa y \\ \frac{dz}{d\tau} = x - z - \kappa z \\ \gamma \frac{d\theta}{dt} = \psi(x, y, z, \theta) + (1-\theta) + \omega \end{array} \right. , \quad (3.2.6)$$

donde $\kappa = \frac{k_f}{k_5 B}$.

Es importante resaltar que, como las constantes de velocidad de reacción ($k_i(T)$) dependen de la temperatura, todos los parámetros adimensionales de la ecuación 3.2.6, esto es, κ , ϵ , δ , q y γ tienen

una dependencia no lineal de la temperatura a través de la ley de Arrhenius. Podemos ver inmediatamente, entonces, que hay dos mecanismos distintos para producir fluctuaciones en la temperatura del sistema: (a) uno de carácter aditivo a partir de la intensidad de la radiación IR (ω) y (b) otro de carácter multiplicativo a través de la temperatura del refrigerante ($1 - \theta$). En este trabajo sólo vamos a considerar el primero, pero tenemos como trabajo futuro considerar el segundo.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para llevar a cabo las simulaciones, integramos numéricamente las ecuaciones 3.2.6 usando un método de Runge-Kutta de cuarto orden, con los valores iniciales $x(0) = 1$, $y(0) = 0.1$, $z(0) = 0$ y $\theta(0) = 1$, los valores de los parámetros de la Tabla (3.1), usado en el trabajo [Pullela et al., 2009], además de:

- Constante de los gases y temperatura de referencia: $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$, $T_0 = 298 \text{ K}$.
- Geometría del reactor y propiedades del fluido: $V_R = 0.05 \text{ R}$, $S = 1 \text{ dm}^2$, $\rho_w = 1 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$, $C_{pw} = 4.186 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$.
- Parámetros de la reacción: $A_0 = 0.24 \text{ M}$, $B_0 = 0.18 \text{ M}$, $f = 1$, $k_f = 5.556 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Usaremos como parámetros de control la concentración de H_2SO_4 de la solución (H_0), la temperatura del refrigerante (T_c) y el coeficiente de transmisión de calor (U).

En primer lugar, analizamos el comportamiento del sistema sin forzamiento externo ($\omega = 0$ en 3.2.6), con un coeficiente de transmisión de calor $U = 10 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En el rango de valores empleados para H_0 (0.07 – 0.16 M), tiene lugar una bifurcación de Hopf para $T_c = 283 - 313 \text{ K}$ (10 – 40 °C), como podemos ver en la Figura 3.2. Los valores de estos parámetros se han elegido de forma que se acerquen a los valores usados en experimentos reales.

Reacción	1	2	3	4	5
ΔH_{R_i} [kJ mol ⁻¹]	43	-71	98	-114	0
E_i [kJ mol ⁻¹]	60	25	60	75	70
k_{i0}	2 [M ⁻³ s ⁻¹]	10 ⁶ [M ⁻² s ⁻¹]	10 [M ⁻² s ⁻¹]	2 × 10 ³ [M ⁻¹ s ⁻¹]	1 [M ⁻¹ s ⁻¹]

Tabla 3.1: Entalpías, energías de activación y constantes de velocidad a la temperatura de referencia (obtenidas de [Pullela et al., 2009]).

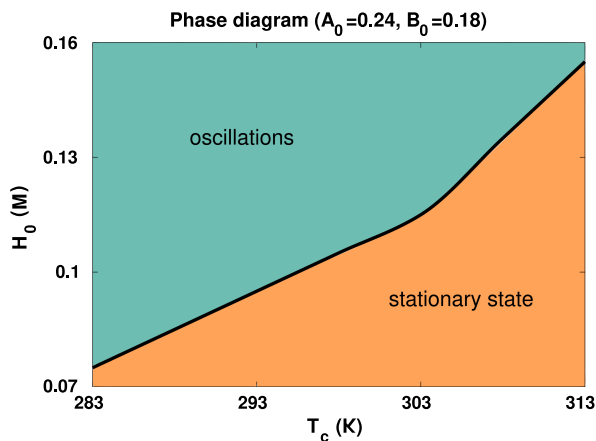


Figura 3.2: Diagrama de fases del *oregonator* no isoterma teniendo en cuenta los términos de calores de reacción y de refrigeración, pero sin forzamiento externo debido a radiación infrarroja. La línea negra marca la bifurcación de Hopf [García-Selfa et al., 2019].

Para un valor dado de H_0 , el sistema cambia a un estado oscilatorio cuando T_c sobrepasa cierto valor umbral. También podemos observar que, para valores mayores de H_0 , la bifurcación tiene lugar a temperaturas T_c más altas. Señalar que, debido a la buena transmisión de calor (causada por el pequeño tamaño del reactor y el coeficiente de transmisión térmica relativamente grande), la temperatura (T) del reactor se iguala a la del refrigerante (T_c) tras un breve transitorio.

En la Figura 3.3 mostramos la bifurcación de Hopf para $H_0 = 0.10$ M. A medida que aumenta la temperatura del refrigerante (T_c) y, por tanto, la del reactor (T), la amplitud de las oscilaciones decrece hasta alcanzar un estado estacionario no oscilatorio, teniendo lugar una bifurcación de Hopf supercrítica a 296.3 K. También podemos observar, en el recuadro interior, la variación del periodo de las oscilaciones frente a la temperatura del refrigerante (por supuesto, se muestra el periodo hasta la temperatura a la cual se alcanza la bifurcación y el estado deja de ser oscilatorio). Para estos valo-

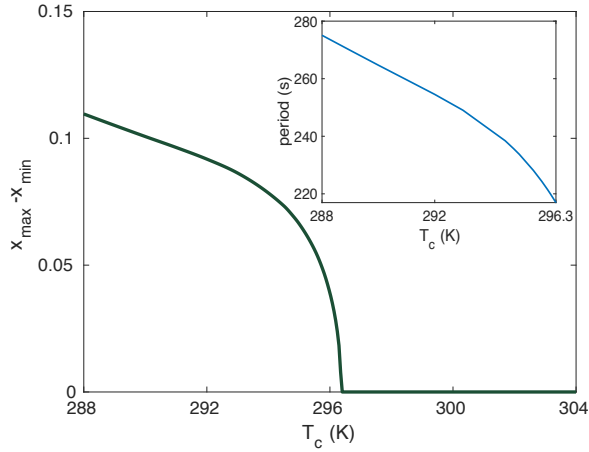


Figura 3.3: Bifurcación de Hopf. Se representa la amplitud de la oscilación ($x_{\text{máx.}} - x_{\text{mín.}}$) frente a la temperatura del refrigerante (T_c) con $A_0 = 0.24$, $B_0 = 0.18$ y un valor dado de H_0 ($H_0 = 0.10$), mostrando la bifurcación de Hopf a 296.3 K. En el recuadro se observa el periodo de las oscilaciones frente a T_c [García-Selfa et al., 2019].

res particulares de H_0 y a temperaturas menores que $T = 288$ K, el sistema permanecerá oscilando y aumentando tanto su amplitud como su periodo hasta que se alcance el punto de congelación del agua, siendo entonces físicamente imposibles las oscilaciones de la reacción.

3.3.1. Forzamiento sinusoidal por radiación infrarroja

Estudiamos, ahora, el mismo sistema CSTR refrigerado externamente, pero sometido a un forzamiento externo producido, por ejemplo, por una fuente LED de radiación infrarroja cuya intensidad varíe periódicamente en el tiempo. Recordemos que el término de nuestro modelo 3.2.6 correspondiente a la radiación externa es el parámetro $\omega = \frac{V_R R_{IR}}{U_{ST_c}}$. La intensidad de la radiación IR viene dada por

$$R_{IR} = R_{IR_0} + A_f \cos(2\pi f_f t) \quad , \quad (3.3.1)$$

siendo R_{IR_0} la radiación base, A_f es la amplitud del forzamiento y f_f es la frecuencia del mismo. En lo que sigue, estableceremos una temperatura del refrigerante $T_c = 283$ K y un valor de $H_0 = 0.1$ M, que corresponde a un estado oscilatorio en ausencia de forzamiento externo (Figura 3.2). Sin embargo, cuando aplicamos el forzamiento externo, aumenta la temperatura del reactor desplazando, así, el sistema hacia la bifurcación de Hopf. Como hemos dicho más arriba, tras un breve transitorio (debido al pequeño tamaño del reactor y a la buena transmisión térmica), $T = T_c$, por lo que el diagrama de fase sería válido para el estado representado por H_0 frente a T .

Para estudiar el comportamiento del sistema sometido a forzamiento externo, tomamos unos valores de los parámetros lo más realista posible de forma que se asemejen a condiciones de laboratorio: $U = 10$ J m⁻²K⁻¹ (como en la Figura 3.2), $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L y $A_f = 0.018$ kW/L. Ahora, al variar la intensidad de la radiación IR, la temperatura del reactor se ve forzada a variar solidariamente de forma que el sistema cruza periódicamente la bifurcación de Hopf. En la proximidades de dicha bifurcación, la frecuencia natural de las oscilaciones es $f_{f_0} \approx 0.00459$ Hz.

En la Figura 3.4 podemos ver la evolución temporal de las concentraciones (adimensionales) de activador, inhibidor y catalizador para una frecuencia de forzamiento $f_f = 0.000045$ Hz. Se puede observar una oscilación de la temperatura alrededor de los 296.3 K, que corresponden a la bifurcación de Hopf: cuando la temperatura es inferior a estos 296.3 K, el sistema entra en régimen oscilante y, cuando es superior, sale de dicho régimen. En la Figura 3.5 y en la Figura 3.6 se muestran los casos de referencia: en la Figura 3.5 no tenemos forzamiento ($R_{IR_0} = 0$ kW/L) y el sistema se mantiene en un estado oscilatorio determinista. En la a Figura 3.6 tenemos un forzamiento constante ($R_{IR_0} = 0.028$ kW/L) que hace que el sistema aumente su temperatura hasta que se establece un equilibrio entre la energía suministrada (radiación IR) y la energía disipada (refrigeración) llevando el sistema a un estado estacionario no oscilatorio al sobrepasar la bifurcación de Hopf con un temperatura $T = 297$ K.

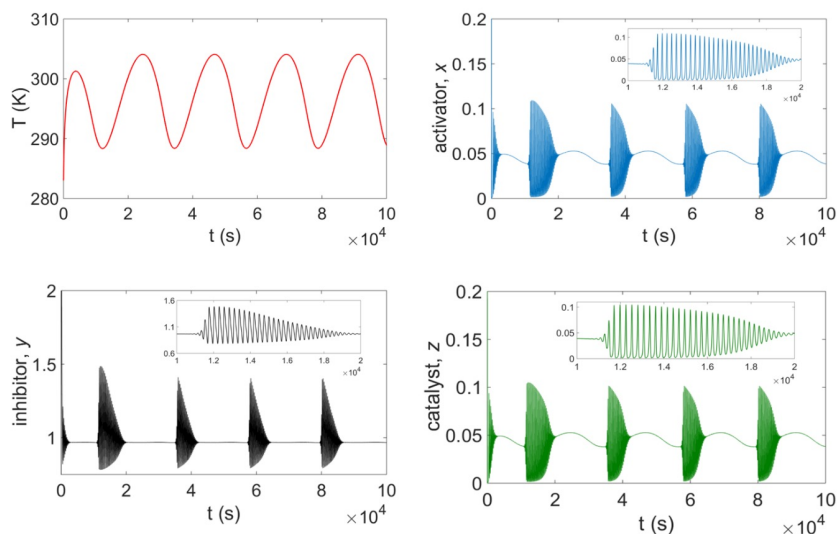


Figura 3.4: Respuesta del sistema a un forzamiento sinusoidal con $f_f = 0.000045$ Hz. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de las concentraciones adimensionales de activador, inhibidor y catalizador. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L y $A_f = 0.018$ kW/L [García-Selfa et al., 2019].

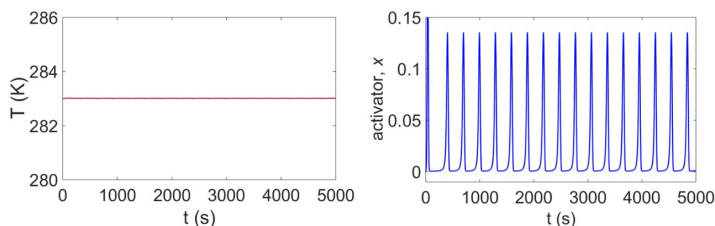


Figura 3.5: Respuesta del sistema sin forzamiento. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de la concentración adimensionales del activador. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0$ kW/L [García-Selfa et al., 2019].

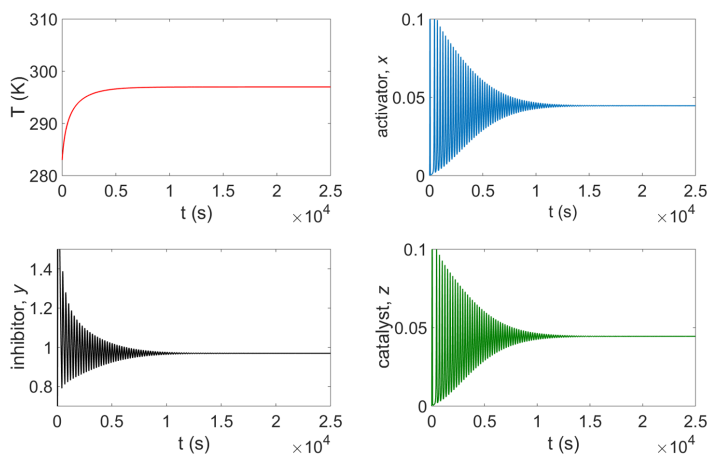


Figura 3.6: Respuesta del sistema a un forzamiento constante. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de las concentraciones adimensionales de activador, inhibidor y catalizador. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1 \text{ M}$, $T_c = 283 \text{ K}$, $U = 10 \text{ J m}^{-2}\text{K}^{-1}$, $R_{IR_0} = 0.028 \text{ kW/L}$ [García-Selfa et al., 2019].

En la Figura 3.7 se muestran tres casos de forzamiento sinusoidal correspondientes a frecuencias de forzamiento $f_f = 0.000045 \text{ Hz}$ (caso 1), $f_f = 0.00459 \text{ Hz}$ (caso 2) y $f_f = 0.0135 \text{ Hz}$ (caso 3). En la columna izquierda se muestra la evolución de la temperatura del reactor debido a la variación periódica de la radiación IR y en la columna derecha se muestra la evolución temporal de la concentración (adimensional) del activador.

En la Figura 3.8 representamos un análisis sistemático del rango de frecuencias normalizado a la frecuencia natural próxima a la bifurcación de Hopf (f_f/f_0) para distintos valores del coeficiente de transmisión superficial del calor (U). En la columna izquierda se muestran los valores máximos (círculos) y mínimos (estrellas) de la temperatura del reactor en función de la frecuencia normalizada. Como era de esperar, a medida que disminuye U (peor transferencia de calor entre refrigerante y reacción), mayor es la temperatura. En la columna derecha se muestran las diferencias entre los valores máximos y mínimos de la concentración del activador en función

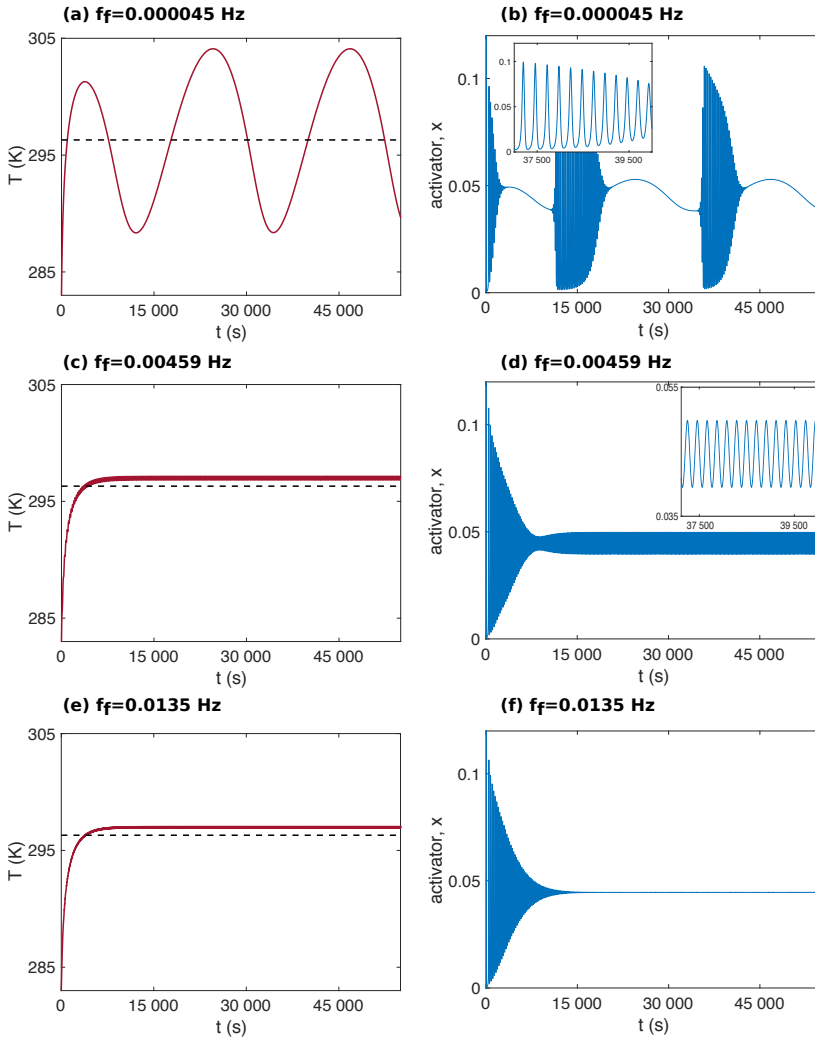


Figura 3.7: Respuesta del sistema a un forzamiento sinusoidal con $f_f = 0.000045$ Hz. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de las concentraciones adimensionales de activador, inhibidor y catalizador. Las líneas punteadas en las figuras de la izquierda corresponde na la temperatura a la cual tiene lugar la bifurcación de Hopf: $T = 296.3$ K. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J $m^{-2}K^{-1}$, $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L y $A_f = 0.018$ kW/L [García-Selfa et al., 2019].

de la frecuencia normalizada, obteniéndose las curvas de resonancia características. Las ramas de estrella rojas de los paneles (b) y (d) representan las oscilaciones deterministas a baja frecuencia obtenidas cuando se cruza la bifurcación de Hopf (tal como sucede en la Figura 3.7b). Las filas de la Figura 3.8 corresponden a distintos valores del coeficiente de transmisión superficial del calor (U). Disminuyendo el valor de U , el pico de resonancia se hace menos pronunciado. También se puede observar cómo la temperatura correspondiente al pico de resonancia se hace mayor conforme disminuye U , al ser peor la transmisión del calor entre el refrigerante y la reacción. En la Figura 3.9, en la que comparamos las curvas de resonancia para distintos valores de U , se puede observar este fenómeno con más claridad. En el recuadro de la Figura 3.9 representamos la frecuencia normalizada de resonancia frente al coeficiente de transmisión superficial del calor.

Vamos a analizar los tres casos presentados en la Figura 3.7. En el primer caso (fila superior: (a) y (b)), tenemos una frecuencia por debajo de la frecuencia natural, el comportamiento es trivial y el sistema muestra oscilaciones cuando se cruza la bifurcación de Hopf. En el último caso (fila inferior: (e) y (f)), tenemos otro caso trivial y se alcanza un estado estacionario (no oscilante) tras un estado transitorio, pues la dinámica del sistema no es lo suficientemente rápida y sólo es capaz de “percibir” la intensidad promedio de la radiación infrarroja que hace que la temperatura del reactor posicione el sistema más allá de la bifurcación de Hopf. El caso no trivial (fila intermedia: (c) y (d)), es el más interesante, pues para frecuencias de forzamiento cercanas a la frecuencia natural del sistema (que corresponde a la que tiene en las proximidades de la bifurcación de Hopf) el sistema presenta oscilaciones cuando éste debiera tender a un estado estacionario por estar mucho más allá de la bifurcación de Hopf.

Si analizamos, ahora, la Figura 3.8 vemos cómo la temperatura máxima decrece mientras que la mínima crece conforme se aumenta la frecuencia de forzamiento, hasta que ambas convergen para frecuencias altas. Esto pone de manifiesto la capacidad calorífica

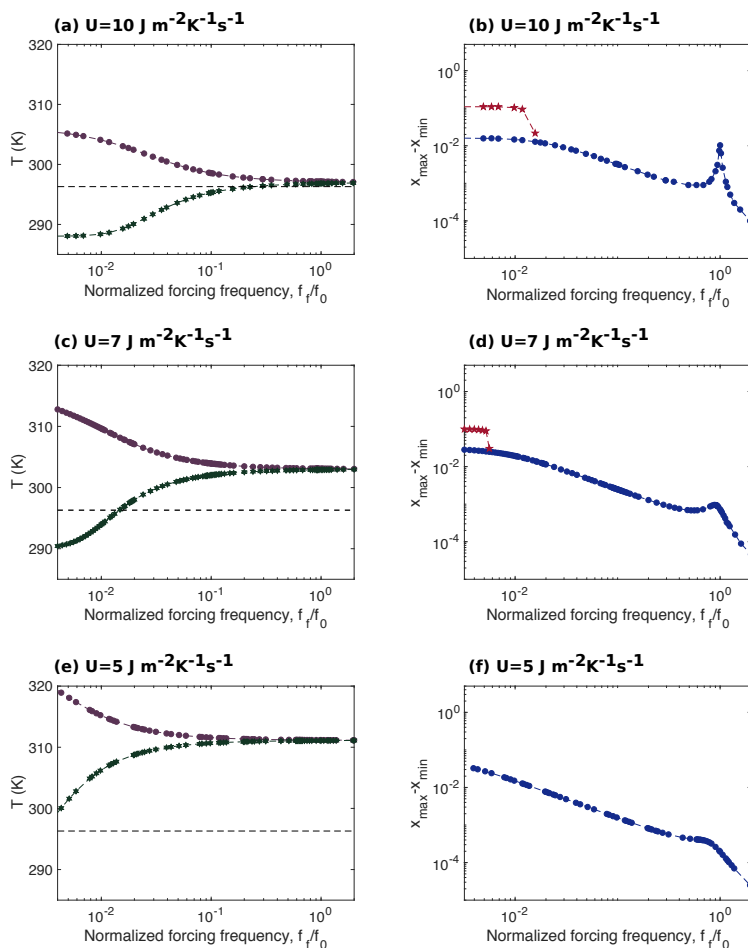


Figura 3.8: Curvas de resonancia obtenidas para distintos valores de l coeficiente de transmisión superficial del calor (U). En la columna izquierda se muestra la temperatura del reactor frente a la frecuencia normalizada (la línea punteada corresponde a la temperatura a la cual tiene lugar la bifurcación de Hopf: $T = 296.3 \text{ K}$). En la columna derecha se muestra la amplitud de la concentración adimensional del activador frente a la frecuencia normalizada. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1 \text{ M}$, $T_c = 283 \text{ K}$, $U = 10 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $R_{IR_0} = 0.028 \text{ kW/L}$ y $A_f = 0.018 \text{ kW/L}$. La frecuencia natural es $f_0 = 0.00459 \text{ Hz}$ [García-Selfa et al., 2019].

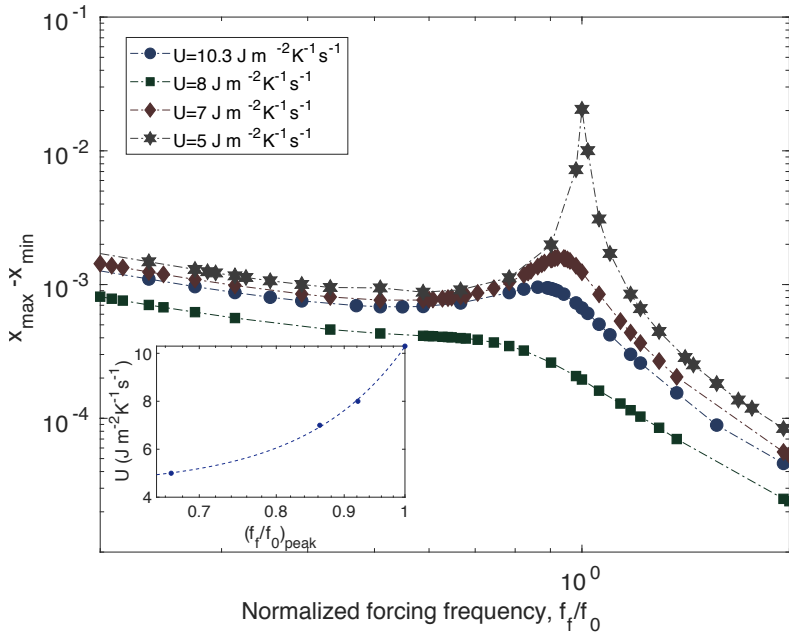


Figura 3.9: Curvas de resonancia para distintos valores del coeficiente de transmisión superficial del calor (U). El recuadro muestra la frecuencia de resonancia normalizada frente al coeficiente de transmisión superficial del calor: la curva punteada muestra el ajuste que cumple la ley de potencias $U = 5.817 (f_f/f_0)_{\text{peak}}^{5.817} + 4.463$. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1 \text{ M}$, $T_c = 283 \text{ K}$, $U = 10 \text{ J m}^{-2} \text{K}^{-1}$, $R_{IR_0} = 0.028 \text{ kW/L}$ y $A_f = 0.018 \text{ kW/L}$. La frecuencia natural es $f_0 = 0.00459 \text{ Hz}$ [García-Selfa et al., 2019].

finita de la reacción (ecuación 3.2.3) que afecta a la velocidad de la respuesta dinámica del sistema frente a fluctuaciones externas. En los trabajos previos a éste, en los que la temperatura era un parámetro y no una variable, este comportamiento no se podía observar y, aparentemente, la temperatura se podía aumentar incluso a altas frecuencias, lo que es físicamente imposible. Por tanto, el hecho de considerar la temperatura como una variable dependiente (esto es, al incorporar un balance energético) nos permite una representación más precisa de la dinámica del sistema, especialmente a altas frecuencias, cuando el efecto de la capacidad calorífica cobra importancia. En la columna derecha podemos ver la amplitud de la concentración del activador (como diferencia entre los valores máximo y mínimo) frente a la frecuencia de forzamiento normalizada. Para frecuencias relativamente bajas, la amplitud de la concentración oscila entre dos valores, tal como hace la temperatura. Este comportamiento es trivial: las oscilaciones deterministas (ramas superiores, representadas por estrellas rojas, como se ven en la Figura 3.8 (b) y (d)) tienen lugar cuando la temperatura está por debajo de la bifurcación de Hopf (como en la Figura 3.7 (a) y (b)). Por encima de ciertas frecuencias, las oscilaciones no tienen lugar, pues la frecuencia de forzamiento es mucho más rápida que la dinámica del sistema. La variación de amplitud debida al forzamiento externo (círculos azules) es no nula porque los cambios periódicos en la temperatura del reactor obliga a las variables del sistema a ajustarse a las condiciones (que cambian periódicamente). Pero el comportamiento no trivial se observa en las proximidades de la frecuencia natural ($f_f/f_0 \approx 1$), esto es, la frecuencia de resonancia, donde se observan importantes oscilaciones en la amplitud de la concentración del activador (Figura 3.8 (b)) a pesar de estar más allá de la bifurcación de Hopf (Figura 3.8 (a)). Estas oscilaciones, a pesar de tener amplitudes relativamente bajas, son significativamente mayores que las oscilaciones pasivas que se observan a otras frecuencias, como se puede ver el pico que aparece para $f_f/f_0 \approx 1$. Sin embargo, podemos ver que para la frecuencia a la que tiene lugar el pico (resonancia), la temperatura no oscila y el sistema se encuentra

siempre en el dominio no-oscilatorio, más allá de la bifurcación de Hopf. Por tanto, son oscilaciones de naturaleza no determinista y es claramente un fenómeno resonante que propicia la aparición de oscilaciones macroscópicas. Téngase en cuenta que el *oregonator* es un modelo de la reacción BZ, que es un oscilador químico no lineal. Por otra parte, señalar que nuestro oscilador está siempre amortiguado debido a la refrigeración (ecuación 3.2.3). Así, la resonancia observada no es idéntica a la observada en los osciladores lineales clásicos, en los cuales la resonancia es catastrófica y aparece para $f_f/f_0 = 1$ en ausencia de amortiguación.

En la Figura 3.9 se muestra el comportamiento resonante para distintos valores de U . Cada máximo de las curvas de amplitud ($x_{\text{máx.}} - x_{\text{mín.}}$) corresponde a una resonancia. Como ocurre con los osciladores lineales forzados amortiguados clásicos, las resonancias tienen lugar a menores frecuencias normalizadas conforme aumenta la amortiguación (recuadro interior de la Figura 3.9). Así, para valores de U inferiores, la refrigeración es menos eficaz y la temperatura del reactor aumenta, desplazando al sistema hacia la región de equilibrio, lejos de la bifurcación de Hopf. Este comportamiento coincide con el observado en los osciladores lineales forzados amortiguados clásicos.

3.3.2. Leyes de potencias

Por otra parte, es interesante subrayar la ley de potencias que sigue el ajuste de U frente a las frecuencias de resonancia normalizadas:

$$U = 5.817 \left(\frac{f_f}{f_0} \right)_{\text{peak}}^{5.817} + 4.463 \quad . \quad (3.3.2)$$

Para los valores del coeficiente de transmisión del calor representados hemos obtenido, además de las frecuencias de resonancia normalizadas ($(f/f_0)_{\text{peak}}$), los valores medios de las temperaturas entre los cuales el reactor oscila simétricamente y, también, la diferencia entre esta temperatura media y la temperatura del refrigerante ($\Delta T = (T_{\text{máx.}} - T_{\text{mín.}})/2 - T_c$), con $T_c = 283$ K. Los resultados los podemos ver en la Tabla 3.2.

U [$\text{J m}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$]	$(f/f_0)_{\text{peak}}$	$T = (T_{\text{máx.}} - T_{\text{mín.}})/2$ [K]	ΔT [K]
5.0	0.6667	311.15	28.15
7.0	0.8627	303.00	20.00
8.0	0.9216	300.50	17.50
10.3	1.0000	296.60	16.60

Tabla 3.2: Resultados obtenidos de las frecuencias de resonancia normalizadas, temperaturas medias del reactor y diferencias entre las temperaturas medias y la del refrigerante para distintos valores de U .

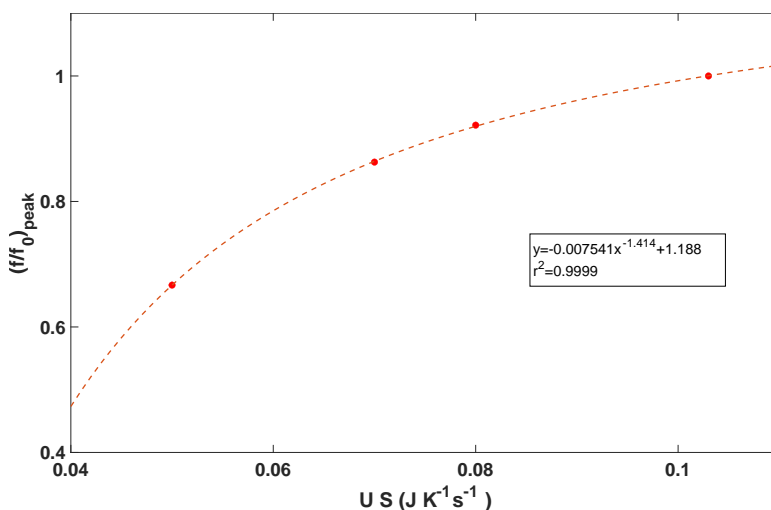


Figura 3.10: Representación de los valores de las frecuencias de resonancia normalizadas frente a la tasa de transferencia de calor (circulitos rojos) y de la curva de ajuste (línea discontinua). Para los cálculos se ha tomado un área $S = 1 \text{ dm}^2$. Obsérvese el magnífico ajuste a una ley de potencias.

En la Figura 3.10 podemos ver cómo las frecuencias de resonancia (producidas por una fuente de calor oscilante externa) sigue una ley de potencias con el intercambio de calor ambiental. En la Figura 3.11 podemos observar cómo las diferencias de temperatura entre el reactor y el ambiente (refrigerante) también sigue una ley de potencias con la tasa de calor transferido al ambiente. Para

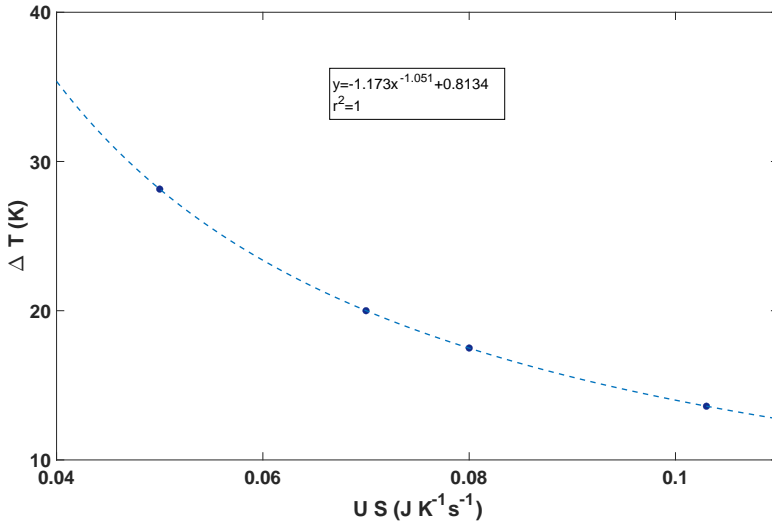


Figura 3.11: Representación de las diferencias entre las temperaturas medias y la del refrigerante frente a la tasa de transferencia de calor (circulitos azules) y de la curva de ajuste (línea discontinua). Para los cálculos se ha tomado un área $S = 1 \text{ dm}^2$. Obsérvese el magnífico ajuste a una ley de potencias.

los cálculos de ha tomado una superficie de área $S = 1 \text{ dm}^2$. Por otra parte, podemos ver que las diferencias de temperatura y las frecuencias de resonancia también siguen una ley de potencias:

$$\Delta T = -29.52 \left(\frac{f}{f_0} \right)_{\text{peak}}^{1.668} + 43.15, \quad r = 0.9998 \quad (3.3.3)$$

Este resultado se puede relacionar con algunos comportamientos biológicos como, por ejemplo, el ritmo metabólico de animales endotermos (de sangre caliente). Los endotermos son capaces de equilibrar su transferencia de calor con el ambiente con su ritmo metabólico, de forma que su temperatura se mantiene constante cuando varía la temperatura ambiente [Fristoe et al., 2015]. Este balance energético se modela mediante la ley de Scholander-Irving:

$$T_b - T_a = \frac{B}{C}, \quad (3.3.4)$$

donde T_b es la temperatura corporal del endoterma, T_a es la temperatura del ambiente, B es el ritmo de calor metabólico producido y C es el coeficiente de transferencia de calor. En nuestro sistema, podemos considerar

$$T - T_c = \frac{B + R_{IR}V_R}{U S} \quad , \quad (3.3.5)$$

donde, como hemos venido usando hasta ahora, T es la temperatura del reactor, T_c es la temperatura del refrigerante, U es el coeficiente de transferencia de calor, S el área de la superficie de transferencia de calor, $R_{IR}V_R$ representa la tasa de calor transmitida por radiación infrarroja. Y B puede considerarse como el ritmo de calor *metabólico* del reactor (calor que se produce mediante las reacciones químicas). Nótese que el calor *metabólico* depende de la temperatura a través de la ley de Arrhenius [Gillooly et al., 2001]. Así, podemos tomar

$$B = \Delta T U S - R_{IR}V_R \quad . \quad (3.3.6)$$

Con los valores que hemos venido usando hasta ahora ($R_{IR0}V_R = 0.0014 \text{ J s}^{-1}$ oscilando con una amplitud de 0.0009 J s^{-1}) y los valores mostrados en la Tabla 3.2, obtenemos $B \approx 1.4 \text{ J s}^{-1}$. Así, como tenemos una temperatura ambiente constante (la temperatura del refrigerante) y una fuente de calor externa oscilante, nuestro sistema mantiene el ritmo de calor *metabólico* cambiando el coeficiente de transferencia de calor.

Como nuestro sistema modela (de una forma muy simplificada) cierto tipo de comportamiento *biológico*, pues el origen de la reacción BZ está en el ciclo de Krebs, también sería interesante estudiar la dependencia del tamaño del reactor con el ritmo de calor *metabólico* con el objetivo de hallar algún tipo de ley *alométrica* [West et al., 2002; West and Brown, 2005].

3.4. CONCLUSIONES

En este capítulo hemos estudiado un modelo de *oregonator* de tres variables al que le hemos añadido la temperatura como cuarta va-

riable a partir de la incorporación de un balance energético (calor). El balance energético incluía los calores generados por la reacción, un término de refrigeración y un término de forzamiento externo a partir de radiación infrarroja. El acoplamiento entre el calor y el balance másico se ha hecho a través de las constantes de velocidad de las reacciones mediante la ley de Arrhenius. El modelo resultante de *oregonator* no isoterma de cuatro variables no sólo tiene en cuenta explícitamente las variaciones de temperatura de la reacción, sino que permite investigar la respuesta dinámica del sistema frente a fluctuaciones externas en flujos de calor.

Tomando los parámetros cinéticos experimentales hallados en la literatura, así como un conjunto de parámetros adecuados y ajustados a la descripción del reactor a escala real de laboratorio, hemos podido predecir la bifurcación de Hopf a temperaturas realistas (10 – 40 °C). Hemos sometido al sistema a fluctuaciones aditivas para controlar su dinámica (radiación infrarroja modulada periódicamente). Este parámetro de control se ha elegido por ser de fácil implementación en el laboratorio, ya sea mediante LED o mediante láser. Como trabajo futuro, se pretende estudiar el efecto de fluctuaciones multiplicativas (a través del refrigerante), así como usar fluctuaciones estocásticas, tanto aditivas como multiplicativas.

Hemos demostrado, a través de simulaciones numéricas, que el sistema presenta resonancia y oscilaciones mantenidas incluso cuando, para los parámetros seleccionados, la configuración más probable es un estado de equilibrio no oscilatorio. Las resonancias se han observado para frecuencias de forzamiento cercanas a la frecuencia natural (correspondiente a oscilaciones cercanas a la bifurcación de Hopf). Debido al efecto de la amortiguación en la ecuación del calor, no se han observado resonancias de orden superior. Podríamos decir que la periodicidad en flujos de calor ambientales pueden inducir un comportamiento periódico en un oscilador químico. Este hallazgo puede abrir el camino para controlar osciladores químicos y abre la puerta a extender este mecanismo de control a osciladores bioquímicos y, por tanto, a *relojes* biológicos.

Asimismo, gracias a algunas leyes de potencias que se mani-

fiestan en los resultados obtenidos y que relacionan el intercambio de calor con el ambiente y las frecuencias de resonancia de las oscilaciones, podríamos estar ante la base teórica de algunas leyes *alométricas* relacionadas con el ritmo metabólico celular.

4. INSTABILIDAD DE TURING EN OSCILADORES QUÍMICOS ACOPLADOS A TRAVÉS DE UN MEDIO ACTIVO

En este capítulo modelamos una población de osciladores químicos mediante una descripción matemática diferente basada en redes complejas. A partir de este modelo, demostramos la existencia de un nuevo tipo de comportamiento caracterizado por la existencia de dos conjuntos de osciladores químicos con propiedades diferentes. La aparición de estos dos grupos viene propiciada por una inestabilidad de Turing. Analizamos el comportamiento colectivo del sistema a partir de las propiedades de los parámetros del sistema.

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo damos un paso más aumentando la complejidad del sistema al trabajar, no con un único oscilador, sino con un sistema compuesto por una abundante población de osciladores químicos y que modelizaremos mediante una red compleja. A partir de esta descripción, usada ya para otros sistemas de osciladores químicos como el *brusselator* [Nakao and Mikhailov, 2010; Petit et al., 2017], pondremos de manifiesto distintos comportamientos colectivos ya descritos en sistemas de osciladores químicos basados en la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) [Taylor et al., 2009; Tinsley et al., 2012; Ghoshal et al., 2016] y cuya dinámica estudiaremos en profundidad en el Capítulo 6. Pero, además de reproducir estos comportamientos, nuestro modelo ha sido capaz de manifestar la inestabilidad de Turing. Para ello, se ha tenido en cuenta el papel

decisivo del medio activo considerándose tanto la interacción de los osciladores entre ellos como la de todos los osciladores con el medio activo (solución BZ externa libre de catalizador). Por otra parte, también ha sido decisiva la inclusión de términos de difusión cruzada en nuestro modelo basado en una red compleja de osciladores [Vanag and Epstein, 2009]. Tenemos que resaltar que ni el modelo de *oregonator* de tres variables con términos de transporte difusivos usados hasta ahora ni en la propia reacción BZ experimental se ha logrado manifestar inestabilidad de Turing.

4.2. MODELO DE RED COMPLEJA

La reacción BZ ya ha sido utilizada en el estudio de poblaciones de osciladores químicos, donde cuentas de resina intercambiadoras de iones se cargaban con catalizador y se sumergían en una solución continuamente agitada que contiene el resto de las especies químicas, esto es, una solución BZ libre de catalizador [Taylor et al., 2015; Ghoshal et al., 2016]. Nosotros proponemos este mismo modelo experimental y describimos la dinámica de cada cuenta de resina con el *oregonator* de tres variables (ya mencionado en la introducción de esta tesis, en la sección 1.4) mediante las ecuaciones

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \frac{dx_i}{dt} = f(x_i, y_i, z_i) = x_i(1 - x_i) + y_i(q - x_i) \\ \delta \frac{dy_i}{dt} = g(x_i, y_i, z_i) = 2hz_i - y_i(q + x_i) \\ \frac{dz_i}{dt} = h(x_i, y_i, z_i) = x_i - z_i \end{array} \right. \quad (i = 1, \dots, n) \quad , \quad (4.2.1)$$

donde x_i , y_i y z_i son las variables adimensionales asociadas a las concentraciones de activador, inhibidor y catalizador (en este caso, bipyridina de rutenio: $Ru(bpy)_3^{3+}$), respectivamente, en cada cuenta de resina i . n es el número total de cuentas considerado. ϵ y δ son parámetros que determinan las escalas temporales de activador e inhibidor, respectivamente. El catalizador (z) es la única especie ligada a las cuentas pero, al estar inmersas en la solución que

contiene el resto de reactivos (x, y) , las cuentas pueden acceder libremente a los mismos y producirse la reacción. Por otro lado, la descripción de la solución externa (libre de catalizador) se describe mediante

$$\begin{cases} \epsilon \frac{dx_0}{dt} = f(x_0, y_0) = x_0(1 - x_0) + y_0(q - x_0) \\ \delta \frac{dy_0}{dt} = g(x_0, y_0) = -y_0(q + x_0) \end{cases}, \quad (4.2.2)$$

donde x_0 e y_0 son las variables adimensionales asociadas a las concentraciones de activador e inhibidor de la solución externa. Dado que el sistema se supone bien agitado, por definición, dicha solución se considera homogénea.

Entre las distintas partes del sistema podemos considerar dos tipos de interacciones basadas en la ley de Fick: **(1)** Tenemos un primer mecanismo fundamentalmente aleatorio. Al estar el sistema agitado, es probable que las cuentas de resina colisionen entre sí y, como consecuencia de estas colisiones, intercambien activador e inhibidor. A pesar de que el choque entre cuentas es un fenómeno casi instantáneo, la interacción efectiva tiene lugar durante un tiempo finito, pues las especies químicas rodean a las cuentas en una especie de nube. **(2)** El intercambio de activador e inhibidor entre las cuentas y el medio externo (la solución). Estas interacciones las podemos modelar mediante una red en la que el medio externo es un nodo (0) conectado con todas las cuentas de resina, que son un nodo cada una (i) conectadas entre ellas con cierta probabilidad p ($0 \leq p \leq 1$). Así, el transporte difusivo a cierto nodo i es la suma de todos los flujos entre el nodo i y el resto de nodos conectados a él (incluyendo el nodo 0 correspondiente al medio externo). Tal como se propone en la literatura [Nakao and Mikhailov, 2010], usaremos la matriz laplaciana (junto a un término de acoplamiento) para introducir la ley de Fick:

$$L_{ij} = A_{ij} - k_i \delta_{ij} \quad ,$$

siendo A_{ij} la matriz de adyacencia de la red (con $A_{ii} = 0$), $k_i = \sum_{j=0}^n A_{ij}$ la conectividad de cada nodo (número de nodos que in-

teractúan con el nodo i en un instante dado) y δ_{ij} la delta de Kronecker. Así,

$$\begin{cases} \epsilon \frac{dx_i}{dt} = f(x_i, y_i, z_i) + d_i K_{\text{ex}} \sum_{j=0}^n L_{ij} x_j \\ \delta \frac{dy_i}{dt} = g(x_i, y_i, z_i) + d_i K_{\text{ex}} \sum_{j=0}^n L_{ij} y_j \end{cases} \quad (i = 0, 1, \dots, n) \quad . \quad (4.2.3)$$

Como podemos ver, la concentración de catalizador z no aparece en las ecuaciones anteriores, pues el catalizador no presenta difusión al estar ligado a las cuentas de resina. K_{ex} es la constante que nos da la intensidad de intercambio de especies entre las partes del sistema. Para el medio externo ($i = 0$), $nd_0 = n \frac{\langle V_n \rangle}{V_s}$ es la densidad de cuentas en la solución, donde n es el número total de cuentas, $\langle V_n \rangle$ es el volumen promedio ocupado por una cuenta (sus tamaños no son exactamente los mismos) y V_s es el volumen total de la solución. Por tanto, la cantidad de especies químicas que se difunden dependen de la densidad de cuentas de resina en el sistema. Para el resto de nodos ($i \neq 0$) tenemos que $d_i = \frac{1}{k_i}$. Así, podemos decir que cada nodo *siente* el campo medio producido por todos los nodos que interactúan con él.

Así, podemos construir la matriz laplaciana: como la solución externa interactúa con todas las cuentas de resina, la primera fila será $L_{00} = -n$ y $L_{0j} = 1$, para $j = 1, 2, \dots, n$; para las filas asociadas a las cuentas de resina $L_{i0} = L_{0i}$ (todas las cuentas interactúan con el medio externo) y $L_{ii} = -k_i$ para $i = 1, 2, \dots, n$ y, por otra parte, $L_{ij} = 0$ o $L_{ij} = 1$ con $i \neq j$ e $i, j \geq 1$ según el valor de la probabilidad de colisión entre cuentas de resina en un instante dado, $p \in [0, 1]$, que es un factor estocástico que usaremos como parámetro de control en las simulaciones. Un ejemplo de matriz

laplaciana sería

$$L = \begin{pmatrix} -n & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & -k_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 0 & -k_2 & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 0 & 1 & \cdots & -k_n \end{pmatrix}. \quad (4.2.4)$$

En la Figura 4.1 se muestra la distribución de la conectividad k_i de la red que acabamos de describir para dos valores distintos de p . Para $p = 0.01$ (panel (a)) la red se asemeja a una estrella con el medio externo ($i = 0$) como nodo central (la estrella perfecta sería para $p = 0$). Cuanto mayor sea p (véase el panel (b)) la red se va aproximando a una red completamente conectada (la que tendríamos con $p = 1$).

Por último, gracias a estudios más precisos sobre los mecanismos de transporte de especies químicas en sistemas como el considerado, se ha determinado que la ley de Fick no es suficiente y se han incorporado términos de segundo orden que incorporan, de manera natural, la difusión cruzada [Vanag and Epstein, 2009; Vidal-Franco et al., 2019]. Por fin, nuestro modelo queda

$$\begin{cases} \epsilon \frac{dx_i}{dt} = f(x_i, y_i, z_i) + d_i K_{\text{ex}} \sum_{j=0}^n L_{ij} (1 + a_{11}x_j + a_{12}y_j) x_j \\ \delta \frac{dy_i}{dt} = g(x_i, y_i, z_i) + d_i K_{\text{ex}} \sum_{j=0}^n L_{ij} (1 + a_{21}x_j + a_{22}y_j) y_j \end{cases}, \quad (4.2.5)$$

con $i = 0, 1, \dots, n$, donde a_{11} y a_{22} son correcciones de segundo orden a los coeficientes de difusión ordinarios y, en nuestro caso y sin pérdida de generalidad, los consideramos nulos ($a_{11} = a_{22} = 0$). a_{12} y a_{21} son los coeficientes de difusión cruzada y pueden ser positivos o negativos: si son positivos indican que una especie difunde de un nodo a otro nodo diferente si la concentración de la especie competitiva es menor, sin embargo, si son negativos indican que la especie difunde de un nodo a otro si la concentración de la especie

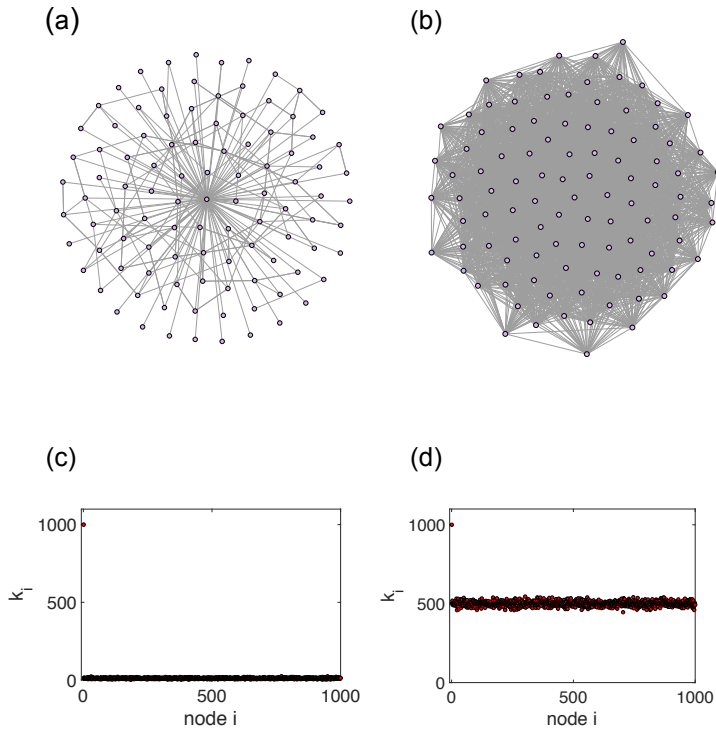


Figura 4.1: Distribución de la conectividad en la red. Representación de la red con (a) $p = 0.01$ y (b) $p = 0.5$ (sólo se representan el 10% de los nodos para facilitar la observación). Se muestra la conectividad de cada nodo para (c) $p = 0.01$ y (d) $p = 0.5$ [Mussa Juane et al., 2020].

competitiva es mayor. En nuestro caso, los coeficientes de difusión cruzada serán negativos.

Completamos el modelo con las ecuaciones para el catalizador:

$$\begin{cases} \frac{dz_i}{dt} = h(x_i, y_i, z_i) & \text{para } i \geq 1 \\ z_0 = 0 & \text{para } i = 0 \end{cases} \quad (4.2.6)$$

4.3. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD LINEAL

Veamos cómo llevamos a cabo el análisis de estabilidad para el sistema de $(n + 1)$ ecuaciones 4.2.5 y 4.2.6. Tomamos una perturbación del sistema considerado de forma que $(x_i, y_i, z_i) = (x_i^*, y_i^*, z_i^*) + (\delta x_i, \delta y_i, \delta z_i)$, siendo (x_i^*, y_i^*, z_i^*) el estado estacionario. Expresamos esta perturbación como

$$\begin{cases} \delta \frac{dx_i}{dt} = f_x \delta x_i + f_y \delta y_i + f_z \delta z_i + d_{x_i} K_{\text{ex}} \sum_{j=0}^n L_{ij} ((1 + a_{12} y_i^*) \delta x_j + a_{12} x_i^* \delta y_j) \\ \delta \frac{dy_i}{dt} = g_x \delta x_i + g_y \delta y_i + g_z \delta z_i + d_{y_i} K_{\text{ex}} \sum_{j=0}^n L_{ij} \delta y_j \\ \delta \frac{dz_i}{dt} = h_x \delta x_i + h_y \delta y_i + h_z \delta z_i \end{cases} \quad (4.3.1)$$

Definiendo \mathbf{x} , de dimensión $(3n + 2)$, como

$$\mathbf{x} = (x_0, y_0, x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)^T,$$

expresamos la perturbación como

$$\delta \frac{d\mathbf{x}}{dt} = (\delta x_0, \delta y_0, \delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \dots, \delta x_n, \delta y_n, \delta z_n)^T.$$

Así, el sistema 4.3.1 queda reducido a

$$\delta \frac{d\mathbf{x}}{dt} = (\mathcal{F} + \mathcal{L}) \delta \mathbf{x} \quad , \quad (4.3.2)$$

donde \mathcal{J} es una matriz $(3n + 2) \times (3n + 2)$ que contiene la $(n + 1)$ matrices jacobianas de los nodos

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} J_0 & & & 0 \\ & J_1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & J_n \end{pmatrix} \quad (4.3.3)$$

y \mathcal{L} contiene los elementos del término de la red

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} d_0 K_{\text{ex}} L_{00}(1 + a_{12} y_0^*) & d_0 L_{00} a_{12} x_0^* & \cdots & d_0 K_{\text{ex}} L_{0n}(1 + a_{12} y_0^*) & d_0 L_{0n} a_{12} & 0 \\ 0 & d_0 K_{\text{ex}} L_{00} & \cdots & 0 & d_0 K_{\text{ex}} L_{0n} & 0 \\ d_1 K_{\text{ex}} L_{10}(1 + a_{12} y_1^*) & d_1 L_{10} a_{12} x_1^* & \cdots & d_1 K_{\text{ex}} L_{1n}(1 + a_{12} y_1^*) & d_1 L_{1n} a_{12} & 0 \\ 0 & d_1 K_{\text{ex}} L_{10} & \cdots & 0 & d_1 K_{\text{ex}} L_{1n} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ d_n K_{\text{ex}} L_{n0}(1 + a_{12} y_n^*) & d_n L_{n0} a_{12} x_n^* & \cdots & d_n K_{\text{ex}} L_{nn}(1 + a_{12} y_n^*) & d_n L_{nn} a_{12} & 0 \\ 0 & d_n K_{\text{ex}} L_{n0} & \cdots & 0 & d_n K_{\text{ex}} L_{nn} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3.4)$$

y la perturbación se puede desarrollar a partir de un conjunto de $(3n + 2)$ ondas planas

$$\delta \mathbf{x} = A_\alpha e^{\lambda_\alpha t} \Phi^\alpha, \quad (4.3.5)$$

siendo λ_α los $(3n + 2)$ autovalores de la matriz $(\mathcal{J} + \mathcal{L})$ y siendo Φ^α los $(3n + 2)$ autovectores asociados. El conjunto λ_α se conoce como **factores de crecimiento** y miden la rapidez con la que evoluciona un nodo tras la perturbación. Para que se pueda dar una inestabilidad de Turing se tiene que dar que, al menos, algún $\lambda_\alpha > 0$ [Nakao and Mikhailov, 2010].

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez definido el modelo del sistema, llevamos a cabo simulaciones numéricas para demostrar que se alcanzan inestabilidades de Turing (recordemos que se han llegado a encontrar inestabilidades de Turing en redes con otros modelos, como el de Murray-Mimura [Nakao and Mikhailov, 2010]), pero no con osciladores químicos con reacción BZ. Señalar, también, que dado que la red no posee métricas espaciales, los patrones de Turing que encontramos no vienen

caracterizados por una longitud de onda características: son patrones de Turing deslocalizados y, así, aparecen dos estados bien diferenciados de forma que los nodos evolucionan hacia un estado o hacia el otro [McCullen and Wagenknecht, 2016; Wolfrum, 2012]. Por otra parte, con el fin de validar el modelo, veremos cómo se manifiestan patrones conocidos del sistema para valores de los parámetros adecuados del modelo tales como sincronización, quimeras, etc. En las simulaciones realizadas usamos un método de integración de Runge-Kutta de orden 4 y el número de osciladores químicos ha sido $n = 1000$ (además de la solución externa) y, además, se ha realizado el análisis de estabilidad descrito en el apartado anterior.

En la Figura 4.2 se muestran los resultados de la simulación para valores de los parámetros que cumplen las condiciones de inestabilidad de Turing según el criterio descrito en el análisis de estabilidad de la sección anterior (algunos valores de los factores de crecimiento positivos). Inicialmente (paneles a, b), los estados son aproximadamente iguales, salvo una pequeña perturbación alcanzada mediante fluctuaciones estocásticas (ruido uniforme). Después de un tiempo (paneles c, d), las perturbaciones crecen hasta alcanzar un estado estacionario final con dos valores de las concentraciones claramente diferenciados (paneles e, f), de forma que unos nodos permanecen con valores cercanos a los iniciales y otros evolucionan a valores mucho mayores. En la Figura 4.3 se pueden ver los histogramas con el número de nodos en cada estado. Indicar que las variables y y z varían de forma similar a la x . En la Figura 4.4 podemos ver la evolución de $x(t)$ para cada nodo.

En la Figura 4.5 y en la Figura 4.6 se muestra cómo surgen diferentes estados según los conjuntos de parámetros seleccionados para las ecuaciones 4.2.5 y 4.2.6. Los parámetros p (probabilidad de colisión entre cuentas de resina que nos remite a la cantidad de osciladores interactuando) y K_{ex} (constante de intercambio: intensidad de la interacción de los osciladores). Para los valores de parámetros seleccionados en la Figura 4.5 ($h = 7$, $\epsilon = 10$, $\delta = 1000$), aparecen muerte de oscilaciones (zona roja del diagrama de fases mostrado

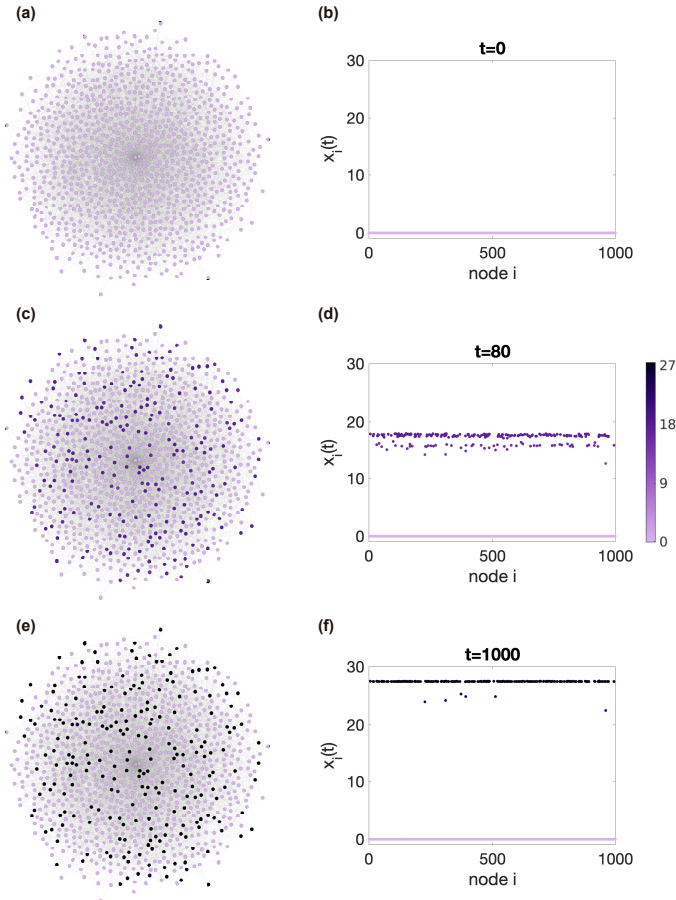


Figura 4.2: Evolución de la concentración del activador ($x(t)$) bajo condiciones de inestabilidad de Turing. En la columna de la izquierda se muestran los grafos de la red para tres tiempos: **(a)** $t = 0$ u. t., **(c)** $t = 80$ u. t. y **(e)** $t = 1000$ u. t. (u. t. = unidades de tiempo adimensionales). El color de cada nodo se corresponde con la concentración según el mapa de la derecha. La columna de la derecha (**(b)**, **(d)** y **(f)**) representa el valor de x para cada nodo, correspondiendo a los mismos tiempos que los representados en la columna derecha (con el mismo código de color). A $t = 0$ u. t. el sistema con $n+1$ nodos está en estado estacionario (a, b) con una pequeña perturbación de hasta el 10% (mediante un ruido distribuido uniformemente). Este estado perturbado evoluciona en el tiempo a dos estados claramente diferenciados (dos últimas filas de la figura). Una vez se alcanza la situación (e, f), el sistema permanece estable. Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 10$, $\delta = 1000$, $h = 7$, $K_{ex} = 1$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $p = 0.01$, $n = 1000$ [Mussa Juane et al., 2020].

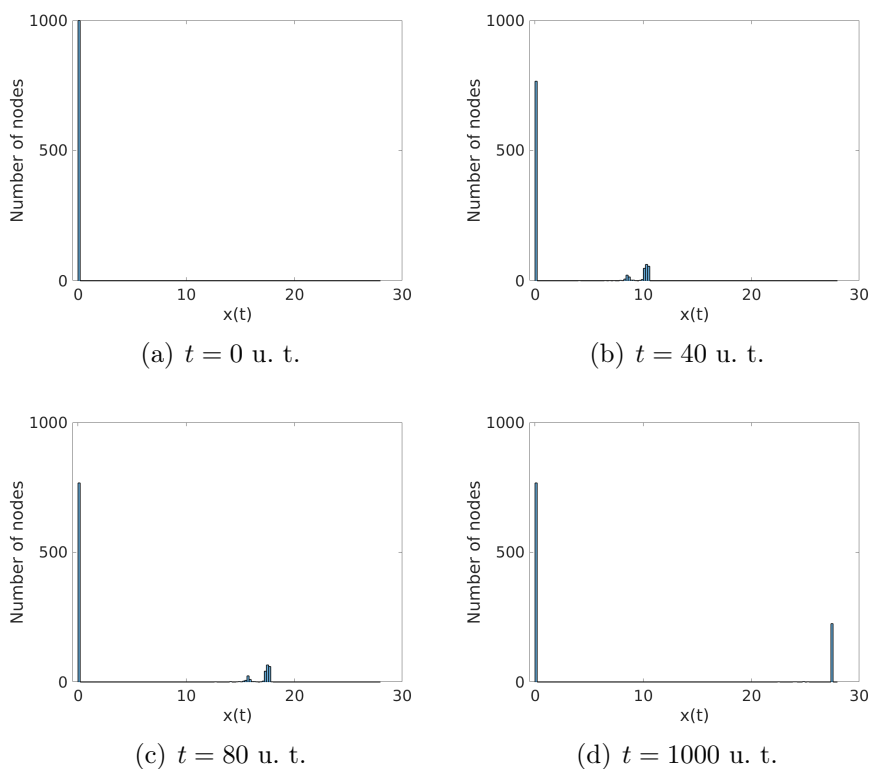


Figura 4.3: Histograma con los valores de x de cada nodo bajo condiciones de inestabilidad de Turing para: (a) $t = 0$ u. t., (b) $t = 40$ u. t., (c) $t = 80$ u. t. y (d) $t = 1000$ u. t. (estado estacionario final). Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 10$, $\delta = 1000$, $h = 7$, $K_{\text{ex}} = 1$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $n = 1000$ y $p = 0.01$ [Mussa Juane et al., 2020].

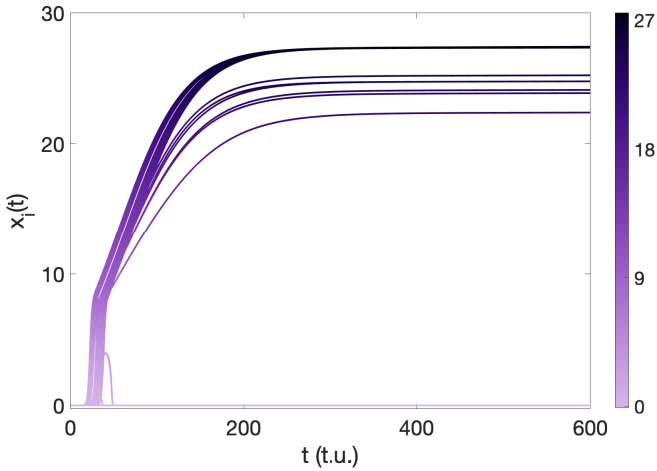


Figura 4.4: Evolución temporal de $x(t)$ para las 1000 cuentas de resina (nodos) con el mismo mapa de color empleado en Figura 4.2. (Con los mismos valores de los parámetros que en la Figura 4.2) [Mussa Juane et al., 2020].

en el panel (a) y evolución en el panel (b)) e inestabilidad de Turing (zona amarilla, con valores de K_{ex} bajos y de p altos en el panel (a) y evolución en el panel (c)). Para los valores de la Figura 4.6 ($h = 0.7$, $\epsilon = 0.001$, $\delta = 0.1$) observamos cuatro regiones en el diagrama de fases (panel (a)): **(I)**, en rojo, corresponde a un estado estacionario homogéneo, asociado a la evolución del panel (b); **(II)**, en verde, corresponde a un estado sincronizado con todas las cuentas de resina oscilando con la misma amplitud y el medio, en fase, pero con distinta amplitud, como vemos en el panel (c); **III**, en azul, tenemos un estado quimera (subconjuntos de osciladores, cada uno con un estado diferente: sincronización, caos, muerte de oscilaciones, etc. [Tinsley et al., 2012]), como se puede ver en el panel (d); **IV**, en magenta, tenemos estados similares a los de **(I)**, pero con otros valores de los estados estacionarios, como vemos en el panel (e). Además de los diferentes valores del parámetro estequiométrico h , las diferencias fundamentales de las dinámicas descritas en las Figuras 4.5 y 4.6 la establecen los parámetros ϵ y δ , que fijan las escalas temporales: para valores menores de estos pa-

rámetros, la dinámica es más rápida y predominan las oscilaciones, impidiendo que se formen inestabilidades de Turing, cuyos estados finales corresponden a estado de equilibrio.

La Figura 4.7 representamos los factores de crecimiento, calculados según lo expuesto en la sección anterior. Estos factores miden la rapidez con la que un nodo evoluciona a un nuevo estado estacionario después de haber sido perturbado en su estado de equilibrio inicial. Los valores positivos de los factores de crecimiento están asociados a inestabilidades de Turing: el estado estacionario inicial se hace inestable y el sistema evoluciona hasta otro estado estable distinto.

4.5. CONCLUSIONES

Se ha modelizado matemáticamente una población de osciladores químicos en un medio activo (solución externa) y la colisión entre cuentas mediante una red compleja en la que cada cuenta es un nodo (cuya conexión con otro nodo se corresponde a colisiones entre ellos) y el medio activo es otro nodo conectado con todos los demás. Hemos introducido, también, una difusión generalizada que incluye difusión cruzada, siendo ésta crucial para que se puedan producir inestabilidades de Turing.

A partir de estas herramientas hemos demostrado la existencia de patrones de Turing no localizados que pueden explicar ciertos fenómenos observados en la naturaleza [Miller, 2010; Drescher et al., 2009; Mackie et al., 1988; Haddock et al., 2005; Alvarez-Maubecin et al., 2000]. Para poder poner de manifiesto tanto las inestabilidades de Turing como otros comportamientos descritos con anterioridad (sincronización, quimeras, etc.) se han realizado simulaciones numéricas intensivas y se ha analizado el efecto de los parámetros del modelo. Hemos hallado que el número de colisiones entre las cuentas de resina, determinado por p , ha de ser suficientemente alto. También hemos visto que la dinámica del sistema, determinada por ϵ y δ ha de ser suficientemente lenta para suprimir oscilaciones. Se han calculado los factores de crecimiento con el fin de determinar

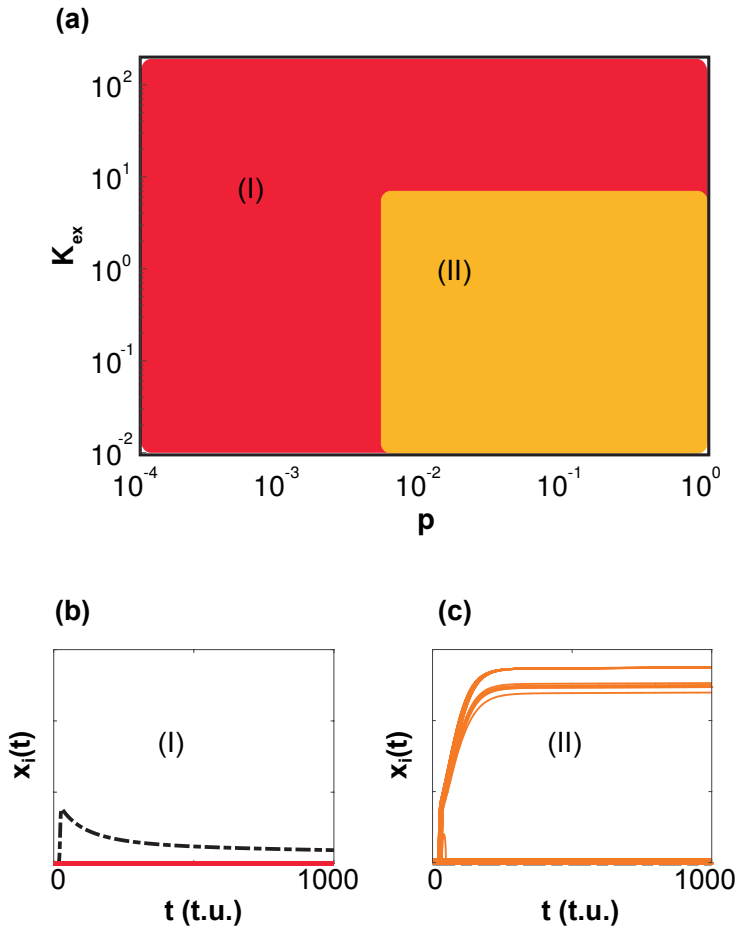


Figura 4.5: (a) Distintos estados en el espacio de parámetros K_{ex} vs. p (log-log). Cada estado observado viene descrito por la evolución temporal de $x(t)$ mostrados en (b) y (c). (b) Muerte de oscilaciones: todos los nodos dejan de oscilar y acaban en un mismo estado estacionario final y la solución externa (nodo 0) muestra el mismo comportamiento. (c) Patrones de Turing no localizados: en el sistema aparecen dos subconjuntos de cuentas con estados finales diferentes. Las líneas continuas representan la evolución de $x(t)$ de las cuentas y las líneas discontinuas la de la solución externa. Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 10$, $\delta = 1000$, $h = 7$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $n = 1000$ [Mussa Juane et al., 2020].

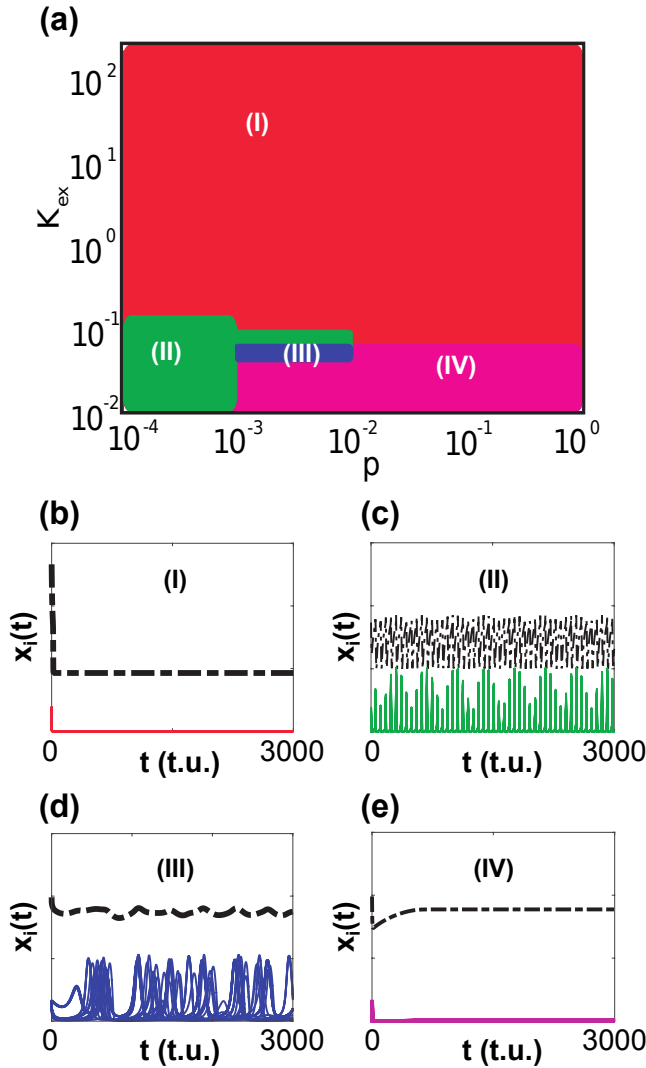


Figura 4.6: (a) Distintos estados en el espacio de parámetros K_{ex} vs. p (log-log). Cada comportamiento viene descrito por la evolución de $x(t)$ en (b), (c), (d) y (e). (b) Muerte de oscilaciones. (c) Osciladores sincronizados (todas las cuentas sincronizadas, pero con distinta amplitud para la solución externa). (d) Estado quimera (algunos nodos sincronizados, otros caóticos, otros estacionarios, etc). (e) Muerte de oscilaciones con diferente estado final para la solución externa. Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 0.001$, $\delta = 0.1$, $h = 0.7$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $n = 1000$ [Mussa Juane et al., 2020].

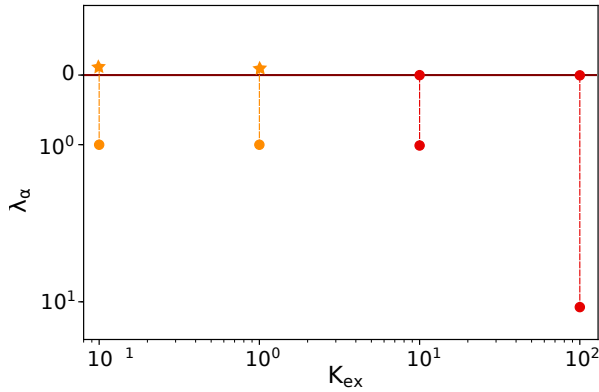


Figura 4.7: Rangos de los factores de crecimiento λ_α para los $3n + 2$ α modos de un sistema con $n = 9$ cuentas frente a los valores de K_{ex} (se representan los máximos y mínimos para cada caso). Se alcanza la inestabilidad de Turing cuando tenemos valores positivos de los factores de crecimiento (en amarillo). ($p = 1$ y el resto de parámetros tienen los mismos valores que en la Figura 4.5) [Mussa Juane et al., 2020].

si se producen patrones de Turing de forma que, cuando tenemos valores positivos de los mismos, se da la inestabilidad y el sistema evoluciona a otro estado diferente. Entonces, dada la inestabilidad de Turing, el conjunto de cuentas se separa espontáneamente en dos subconjuntos con valores finales de la concentración de las especies químicas diferentes aunque partan de concentraciones iniciales y valores de los parámetros idénticos.

5. SINCRONIZACIÓN DE DOS OSCILADORES QUÍMICOS DIFERENTES EN UN MEDIO ACTIVO

La sincronización de osciladores acoplados es un tema recurrente en la naturaleza y su estudio tiene interesantes aplicaciones prácticas. En particular, la sincronización de osciladores químicos es importante pues determina el ritmo de los ciclos de los organismos vivos. En este capítulo estudiamos el acoplamiento y sincronización entre dos osciladores químicos diferentes a través de un medio activo tanto de forma experimental como a través de simulación numérica. Se han construido dos tipos de osciladores químicos de Belousov-Zhabotinsky diferentes usando dos tamaños de cuentas de resina intercambiadoras de iones y con distinta carga de catalizador y se ha estudiado su acoplamiento a través de un medio activo en función de la distancia que los separa. De esta manera, ensanchamos un poco más el campo de investigación en cuanto a la sincronización de osciladores químicos, pues no todos los osciladores químicos acoplados que encontramos en la naturaleza son idénticos, aunque sean de la misma naturaleza. Además, vemos el papel crucial que juega la distancia entre los osciladores en la sincronización entre ellos.

5.1. INTRODUCCIÓN

En lugar de acoplar numerosos osciladores químicos idénticos, o prácticamente idénticos, como en el capítulo anterior y en los capítulos siguientes, vamos a abordar el estudio del acoplamiento de sólo dos osciladores, pero esta vez van a ser diferentes. En la mayoría de modelos de sincronización estudiados en la literatura se

consideran osciladores idénticos. Sin embargo, aunque considerar idénticos todos los osciladores acoplados de un sistema es una buena aproximación y proporciona resultados cualitativos muy importantes al tener algunos de estos modelos solución analítica [Kuramoto, 1984], no siempre son completamente idénticos los osciladores que se sincronizan en la naturaleza, especialmente en seres vivos. Como ya hemos mencionado en capítulos anteriores, los fenómenos de sincronización en la biología están asociados a ciclos químicos o bioquímicos en las células, como el ciclo de Krebs, que determinan sus *relojes biológicos internos* [Winfrey, 1980]. Además, la sincronización de osciladores sabemos que tienen lugar a través de un medio, ya sea inerte o activo. Como también hemos señalado ya, la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) es un oscilador químico no lineal que remeda el comportamiento del ciclo de Krebs y su sincronización (así como otros comportamientos colectivos) a través de un medio activo ha sido estudiada de forma intensiva tanto teórica como experimentalmente. Sin embargo, casi siempre se han usado poblaciones de osciladores BZ idénticos o prácticamente idénticos [Taylor et al., 2009; Tinsley et al., 2010; Taylor et al., 2011; Ghoshal et al., 2016].

En este capítulo, vamos a usar dos osciladores BZ de distinto tamaño y con distinta carga de catalizador para estudiar su sincronización en un medio activo. Para ello, preparamos dos tipos distintos de osciladores químicos usando cuentas de resina intercambiadoras de iones de dos familias de tamaño distinto (una, aproximadamente, el doble que la otra) y con carga de ferroína distinta (una el quintuple que la otra). Después, caracterizamos los periodos de ambas poblaciones de osciladores por inmersión de cuentas cargadas con catalizador del mismo tipo en una solución de reacción BZ libre de catalizador y con dichas cuentas separadas entre sí una distancia lo suficientemente grande como para que no se acoplen, al menos durante un tiempo suficientemente largo. El experimento se repite con varios grupos de osciladores (cada grupo siempre con osciladores del mismo tipo). Una vez caracterizados los periodos, realizamos experimentos con sólo dos osciladores (uno de cada tipo), a distin-

tas distancias entre ellos, en la solución BZ libre de catalizador y observamos y analizamos sus acoplamientos y cómo se sincronizan.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. Experimentos

En primer lugar, preparamos la solución BZ libre de catalizador y las cuentas cargadas de ferroína tal como se indicó en la sección 2.1. Así, dispusimos de dos tipos de cuentas cargadas de ferroína distintas:

- **A.** Cuentas de entre 150 a 300 μm de diámetro cargadas con 1 μmol de ferroína por gramo de cuentas de resina.
- **B.** Cuentas de entre 75 a 150 μm de diámetro cargadas con 5 μmol de ferroína por gramo de cuentas de resina.

Una vez listas y secas las cuentas, se depositaron una de cada tipo en una placa de Petri con 5 mL de solución BZ libre de catalizador y se registraron en vídeo sus oscilaciones usando el montaje cuyo esquema se muestra en la Figura 5.1. Todas las preparaciones y los experimentos se realizaron a una temperatura ambiente de 23 ± 1 °C. Las oscilaciones se visualizaron y registraron usando una cámara de vídeo CCD a color, con objetivo microscópico y conectada a un ordenador. La cámara se fijó a una altura apropiada para enfocar las cuentas en un soporte reglado. Una vez enfocadas, se calibraron las distancias mediante reglas de calibración y se usó el software apropiado de procesamiento de imagen para medir los tamaños de las cuentas y las distancias entre ellas.

Como ya anticipamos, se realizaron dos series de experimentos. La primera serie consistió en la caracterización de los osciladores. Para ello, grupos de cuentas del mismo tipo se dispusieron suficientemente apartadas entre sí de forma que no se acoplaran. Con el propósito de tener una estadística suficiente, se realizaron varios experimentos para cada tipo de cuenta. La segunda serie consistió en el estudio de la posible sincronización de dos osciladores, uno

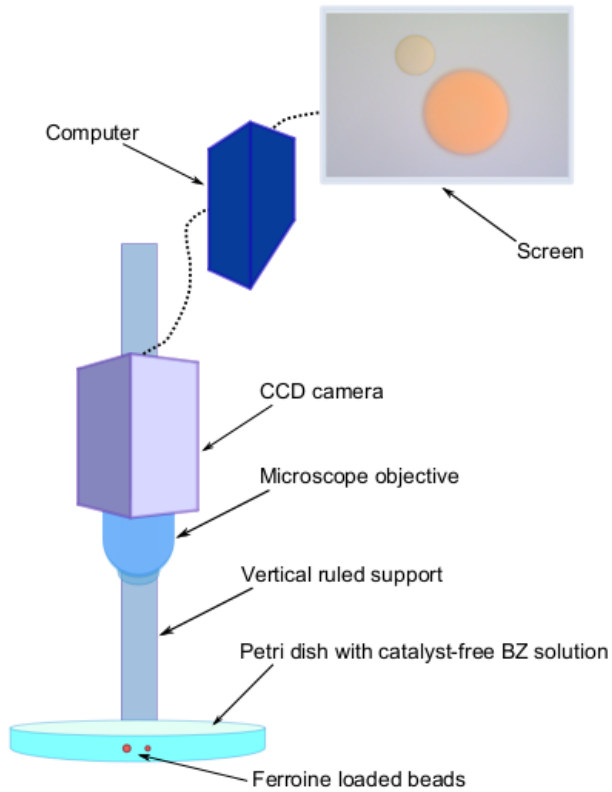


Figura 5.1: Esquema del montaje experimental usado para observar y medir las oscilaciones de los dos osciladores acoplados.

de cada tipo (A: con diámetros de entre 150 a 300 μm y cargadas con 1 μmol de ferroína por gramo de cuentas, y B: con diámetros de entre 75 a 150 μm y cargadas con 5 μmol de ferroína por gramo de cuentas). Es esta segunda serie, usamos parejas de cuentas (una de cada tipo) a distintas distancias entre ellas.

Analizando los cambios de color (de rojizo a gris azulado) debido a la oxidación-reducción del catalizador fijado a las cuentas y registrados en vídeo, pudimos obtener las series temporales asociadas a las oscilaciones de las concentraciones de catalizador ($z(t)$). De esta manera, relacionando el tono del color con las concentraciones se tuvieron las amplitudes de las oscilaciones y se midieron los periodos de las mismas tomando las distancias de entre picos de amplitud. Por otra parte, a partir de las transformadas de Hilbert de las series temporales, obtuvimos las fases de cada oscilador y las diferencias de fase entre los dos osciladores de la siguiente manera: dada la función del tiempo asociada a la serie temporal para la concentración del catalizador $z(t)$, definimos su función analítica $\zeta(t)$ como:

$$\zeta(t) = z(t) + i z_H(t) = A e^{i\phi(t)} \quad , \quad (5.2.1)$$

donde $z_H(t)$ es la transformada de Hilbert de $z(t)$:

$$z_H(t) = \frac{1}{\pi} \text{P.V.} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{z(\tau)}{t - \tau} d\tau \quad , \quad (5.2.2)$$

siendo $A(t)$ y $\phi(t)$ la amplitud instantánea y la fase instantánea de $z(t)$, respectivamente, y se calculan fácilmente a partir de 5.2.1 [Rosenblum et al., 2001].

Con las fases de los dos osciladores, calculamos el parámetro de orden de Kuramoto R [Acebrón et al., 2005], el cual da una idea del grado de sincronización entre varios osciladores, correspondiéndole un valor de 1 para oscilaciones completamente coherentes

$$R e^{i\phi(t)} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i\phi_j(t)} \quad , \quad (5.2.3)$$

donde $\phi_j(t)$ es la fase instantánea de cada oscilador y N el número de osciladores.

5.2.2. Simulaciones numéricas

Con el fin de realizar simulaciones numéricas que permitan respaldar los experimentos realizados, se usa el modelo de reacción-difusión dado por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales

$$\begin{cases} \frac{\partial x(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} (x(1-x) + y(q(\mathbf{r}) - x)) + D_x(\mathbf{r})\nabla^2 x \\ \frac{\partial y(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{\delta(\mathbf{r})} (2h(\mathbf{r})z - y(q(\mathbf{r}) + x)) + D_y(\mathbf{r})\nabla^2 y \\ \frac{\partial z(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = C(\mathbf{r})(x - z) + D_z(\mathbf{r})\nabla^2 z \end{cases}, \quad (5.2.4)$$

donde las variables x , y y z representan las concentraciones adimensionalizadas de activador, inhibidor y catalizador, respectivamente, y los parámetros dependen de la posición \mathbf{r} ; de hecho, hay tres dominios en los que los parámetros tienen valores distintos: dentro de la cuenta mayor (tipo **A**), dentro de la cuenta menor (tipo **B**) y en el resto (solución externa). $C(\mathbf{r})$ vale 1 en las cuentas (donde hay fijado catalizador) y 0 en el medio externo (libre de catalizador).

Se resuelven las ecuaciones usando un método de Runge-Kutta de cuarto orden con los valores de los parámetros:

- **A**: radio de 6 a 10 píxeles, $\epsilon = 0.01$, $\delta = 0.001$, $q = 0.0018$, $h = 0.27$.
- **B**: radio de 1 a 5 píxeles, $\epsilon = 0.01$, $\delta = 0.001$, $q = 0.004$, $h = 0.35$.
- Medio externo: $\epsilon = 0.01$, $\delta = 0.015$, $q = 0.003$, $h = 0.64$.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizamos lo obtenido en las dos series de experimentos: caracterización de los osciladores químicos y sincronización de los osciladores químicos.

5.3.1. Caracterización de los osciladores químicos

En esta serie de experimentos el único, e imprescindible, objetivo fue el de caracterizar los osciladores, esto es, medir sus tamaños y periodos. Tras una larga serie de experimentos, se consigue tener una cantidad suficiente de medidas para poder caracterizar de forma significativa los osciladores. En la Figura 5.2 se muestra la distribución de periodos de los osciladores de tipo **A** y de tipo **B** (en el panel (a) y (b), respectivamente). Los histogramas en las partes superior y derecha de cada panel representan, respectivamente, las distribuciones de diámetros y de periodos de los osciladores. En la parte central de las gráficas de cada panel se observa la clara correlación entre diámetros y periodos. Como se sabe por la literatura, el periodo es menor para diámetros mayores de las cuentas de resina [Yoshikawa et al., 1998]. Además, la concentración de ferroína ligada a la cuenta de resina no parece reflejar dependencia con el periodo de las oscilaciones, ya que el periodo de las oscilaciones depende de la velocidad a la que se difunden las especies químicas activas a través de la cuenta la resina hacia el medio activo y esto depende de la razón entre el área de la superficie de la cuenta y su volumen, pero la ferroína está ligada a la superficie de la cuenta de resina, por lo que no presenta difusión. En cualquier caso, demostramos con esta figura que el procedimiento empleado para cargar las cuentas de resina ha permitido obtener dos grupos claramente diferenciados por los tamaños y con un rango de periodos también claramente diferenciado.

5.3.2. Sincronización de los osciladores químicos

Una vez caracterizados, estudiamos el acoplamiento y la sincronización de los osciladores químicos en la segunda serie de experimentos midiendo las distancias, tamaños, amplitudes, fases y diferencias de fase de cada par de cuentas de resina sumergidas en el medio activo (siempre una cuenta de cada tipo).

En primer lugar, como se muestra en la Figura 5.3, estudiamos experimentalmente los periodos de los osciladores de tipo A y de ti-

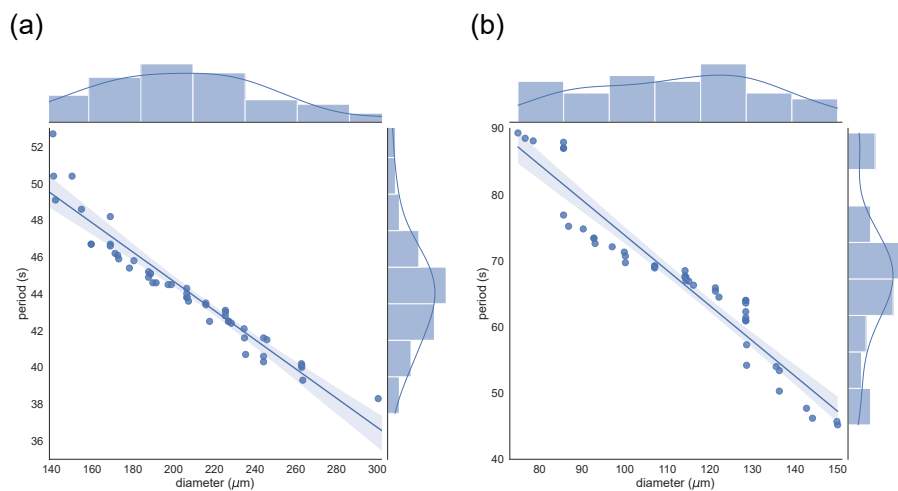


Figura 5.2: Distribución de periodos de los osciladores químicos. **(a)** Cuentas de entre 150 y 300 μm de diámetro, aproximadamente, cargadas con 1 μmol de ferroína por gramo de cuentas de resina. **(b)** Cuentas de entre 75 y 150 μm de diámetro, aproximadamente, cargadas con 5 μmol de ferroína por gramo de cuentas de resina. Podemos ver que el periodo de las oscilaciones depende del tamaño de las cuentas de forma aproximadamente lineal: el periodo es menor para cuentas más grandes.

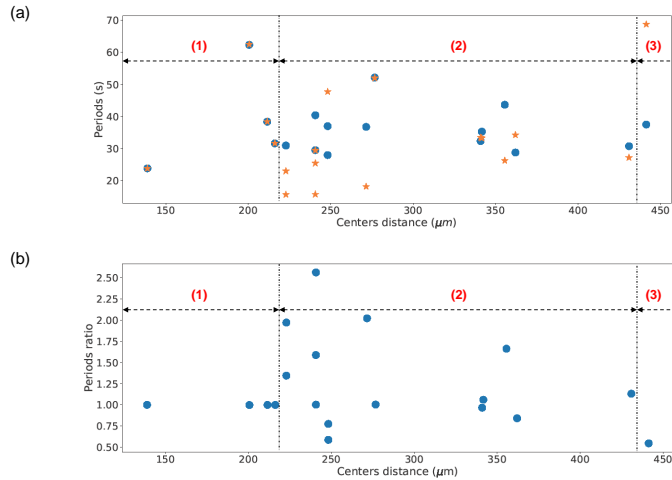


Figura 5.3: Datos experimentales. **(a)** Periodos y **(b)** razón entre los periodos ($\frac{T_A}{T_B}$) de las oscilaciones en función de la distancia de separación de los centros de las cuentas de resina. En **(a)**, los círculos azules se corresponden con los osciladores tipo **A** (las más grandes) y las estrellas naranja con los de tipo **B** (las más pequeñas).

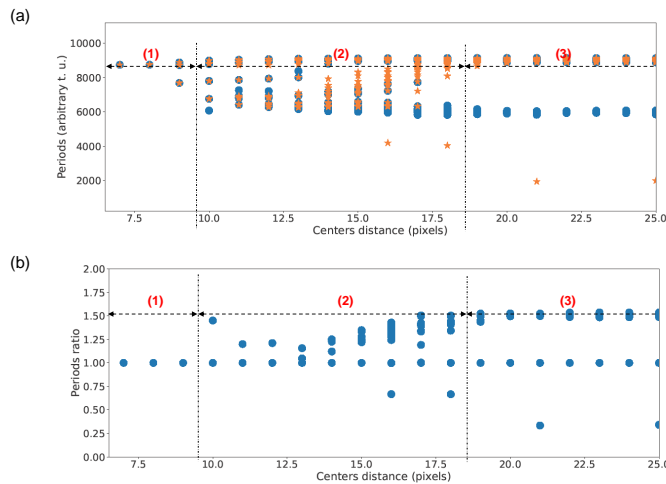


Figura 5.4: Datos de las simulaciones numéricas. **(a)** Periodos y **(b)** razón entre los periodos ($\frac{T_A}{T_B}$) de las oscilaciones en función de la distancia de separación de los centros de las cuentas de resina. En **(a)**, los círculos azules se corresponden con los osciladores tipo **A** (las más grandes) y las estrellas naranja con los de tipo **B** (las más pequeñas).

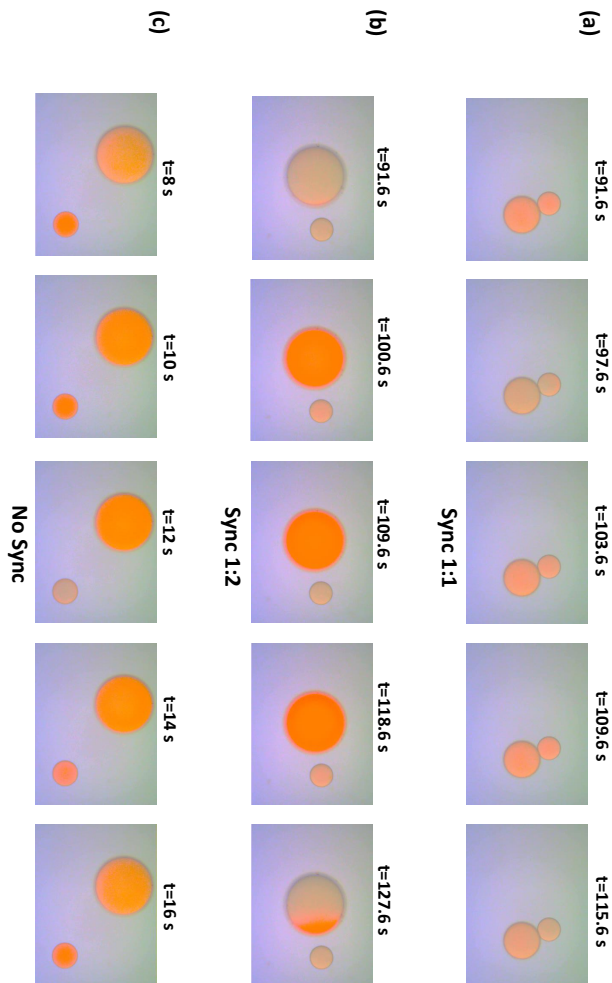


Figura 5.5: Distintos casos de sincronización obtenidos experimentalmente: **(a)** Sincronización 1:1, con los osciladores en contacto. **(b)** Sincronización 1:2, con los osciladores a distancias intermedias. **(c)** No sincronizados, con los osciladores alejados.

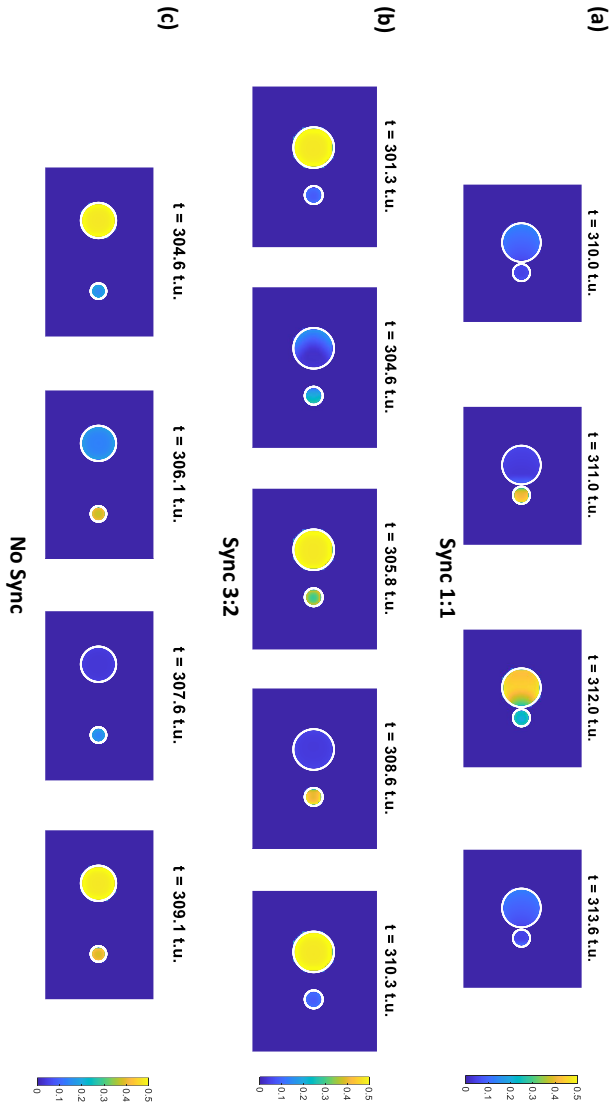


Figura 5.6: Distintos casos de sincronización obtenidos numéricamente: **(a)** Sincronización 1:1, con los osciladores en contacto. **(b)** Sincronización 3:2, con los osciladores a distancias intermedias. **(c)** No sincronizados, con los osciladores alejados.

po B (Figura 5.3 (a)) y la razón entre los mismos, esto es, $\frac{T_A}{T_B}$ (Figura 5.3 (b)) en función de la distancia entre los centros de las cuentas. Se distinguen tres zonas, según el acoplamiento entre osciladores: en la zona **(1)** el acoplamiento es más fuerte y los osciladores están completamente sincronizados, teniendo ambos el mismo periodo; en la zona **(2)** el acoplamiento es más débil y aparecen formas más complejas de sincronización, desde osciladores que sincronizan con un periodo que es el doble que el de su pareja (sincronización 1:2), u osciladores con el mismo o con distinto periodo, hasta parejas que tratan de sincronizarse pero no acaban de sincronizarse por completo; en la zona **(3)** los osciladores están tan separados que no hay acoplamiento entre ellos.

En segundo lugar, como se muestra en la Figura 5.4, estudiamos los periodos de los osciladores de tipo A y de tipo B (Figura 5.4 (a)) y la razón entre los mismos, esto es, $\frac{T_A}{T_B}$ (Figura 5.4 (b)) en función de la distancia entre los centros de las cuentas, pero usando las simulaciones numéricas basadas en el modelo dado por la ec. 5.2.4. Se distinguen igualmente tres zonas, según el acoplamiento entre osciladores: en la zona **(1)** el acoplamiento es más fuerte y los osciladores están completamente sincronizados, teniendo ambos el mismo periodo (sincronización 1:1); en la zona **(2)** el acoplamiento es más débil y aparecen formas más complejas de sincronización (sincronización 1:1, sincronización 2:3, sincronización 3:4, etc.); en la zona **(3)** los osciladores están tan separados que no hay acoplamiento entre ellos.

En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran unos fotogramas, experimentales y simulados numéricamente, respectivamente, en los cuales se pueden observar distintos tipos de sincronización asociados a los casos correspondientes a las zonas **(1)**, **(2)** y **(3)**. En las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9 se muestran análisis de una selección, de entre todos los experimentos, de oscilaciones correspondientes a los casos **(1)**, **(2)** y **(3)**, respectivamente. En estas figuras podemos ver la evolución temporal de la concentración del catalizador de los osciladores químicos a partir del cambio de color periódico debido a la oxidación-reducción de la ferroína (paneles (a) y (c)). Las imá-

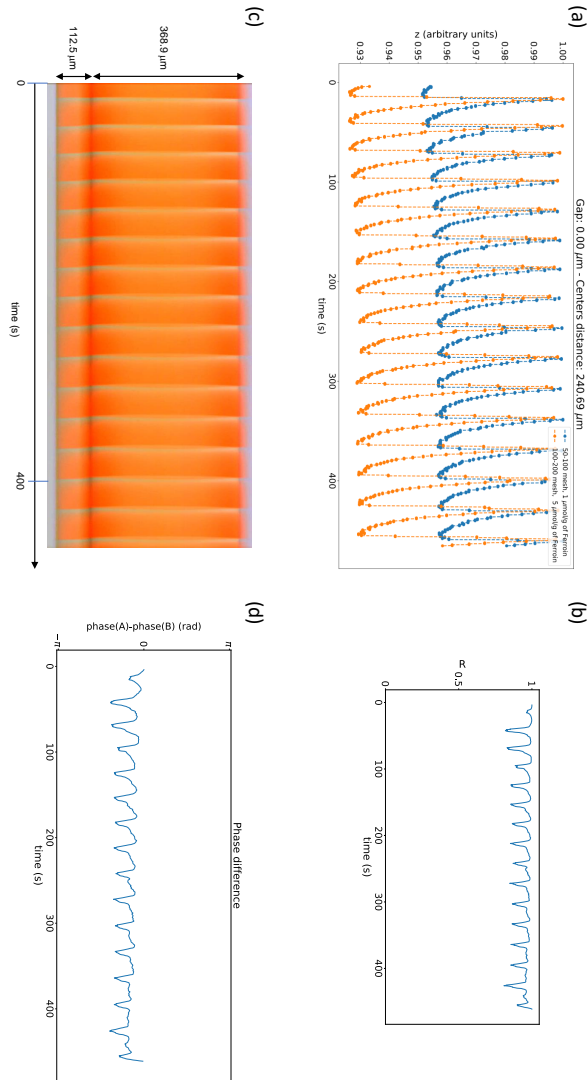


Figura 5.7: Caso (1). Los osciladores están muy próximos entre ellos o en contacto. El acoplamiento es fuerte y los osciladores oscilan sincronizadamente. (a) Series temporales de las oscilaciones en la concentración del catalizador: las líneas y puntos azules corresponden a osciladores de tipo A y los naranjas a los de tipo B. (b) Evolución temporal del parámetro de orden de Kuramoto. (c) Evolución temporal de una sección de los fotogramas que atraviesa diametralmente las cuentas de resina. (d) Evolución temporal de la diferencia de fase entre los dos osciladores.

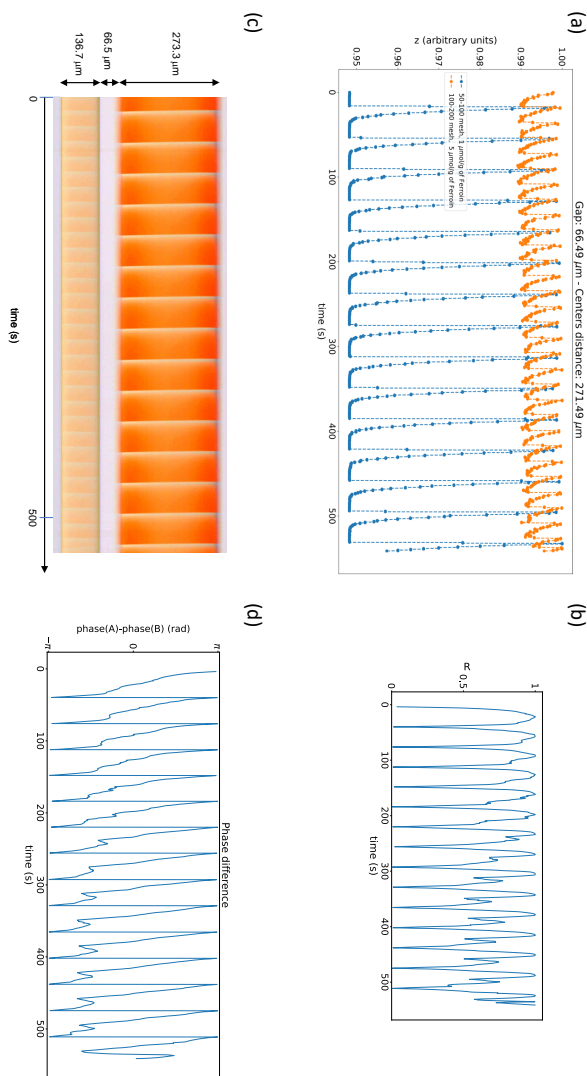


Figura 5.8: Caso (2). Los osciladores están separados distancias intermedias entre ellos. El acoplamiento es débil y, en este ejemplo, las oscilaciones tienen aproximadamente un periodo el doble la una de la otra. **(a)** Series temporales de las oscilaciones en la concentración del catalizador: las líneas y puntos azules corresponden a osciladores de tipo **A** y los naranja a los de tipo **B**. **(b)** Evolución temporal del parámetro de orden de Kuramoto. **(c)** Evolución temporal de una sección del fotogramas que atraviesa diametralmente las cuentas de resina. **(d)** Evolución temporal de la diferencia de fase entre los dos osciladores.

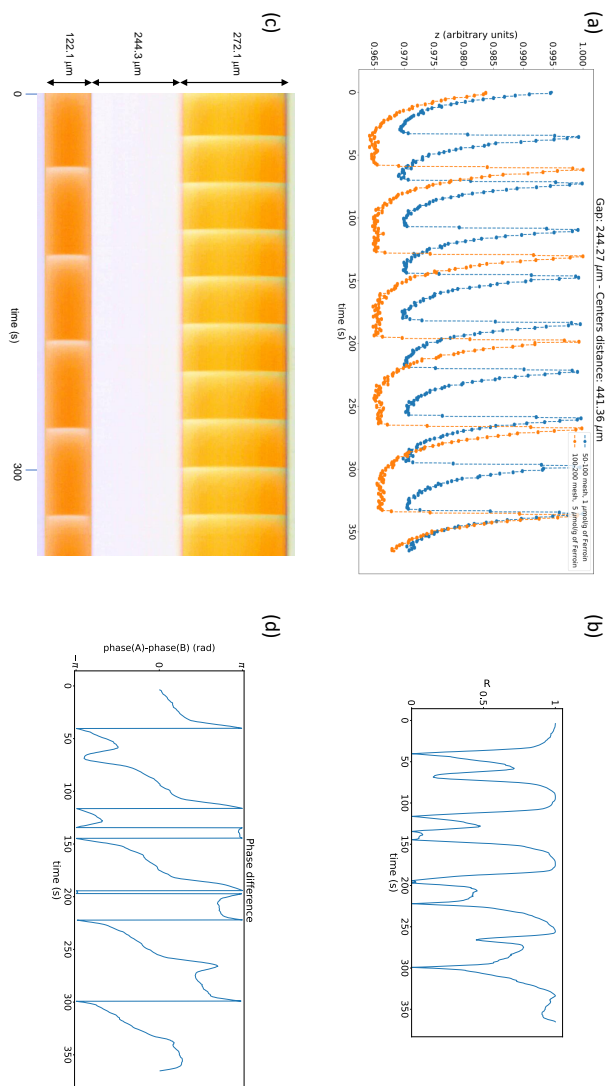


Figura 5.9: Caso (3). Los osciladores están muy alejados entre ellos. No hay acoplamiento y los osciladores no presentan sincronización. (a) Series temporales de las oscilaciones en la concentración del catalizador: las líneas y puntos azules corresponden a osciladores de tipo A y los naranja a los de tipo B. (b) Evolución temporal del parámetro de orden de Kuramoto. (c) Evolución temporal de una sección de los fotogramas que atraviesa diametralmente las cuentas de resina. (d) Evolución temporal de la diferencia de fase entre los dos osciladores..

genes de los paneles (c) se han obtenido a partir de la secuencia temporal de una sección de los fotogramas del vídeo registrado y que atraviesa diametralmente dos cuentas de resina. En estos paneles podemos ver los diámetros de las cuentas de resina, así como la separación entre ellas. También podemos observar la evolución del parámetro de orden de Kuramoto (paneles (b)) y las diferencias de fase entre los dos osciladores de la pareja (paneles (d)). Téngase en cuenta que cuando el parámetro de Kuramoto toma el valor 1, la diferencia de fase es nula (los osciladores están en fase). Así, cuando el acoplamiento es mayor, las fases de ambos están prácticamente fijas y son las mismas, salvo fluctuaciones casi periódicas debidas a ruidos (especialmente en la luz ambiente), a incertidumbre en las medidas y falta de precisión en los métodos numéricos para calcular la fase (Figura 5.7). Conforme el acoplamiento se va debilitando, se puede ver cómo los desfases (y el parámetro de orden) van oscilando y van perdiendo periodicidad (Figuras 5.8 y 5.9).

Con el fin de hacer más evidente el tipo de acoplamiento entre los osciladores químicos, en la Figura 5.10 se representan las trayectorias en el espacio de estados tanto de las amplitudes como el de las fases de las oscilaciones. En los paneles (a), (b) y (c) se muestran las amplitudes en el espacio de estados para los casos (1), (2) y (3), respectivamente. Asimismo, en los paneles (d), (e) y (f) se muestran las fases en el espacio de estados para los casos (1), (2) y (3), respectivamente. Conforme aumenta la distancia entre los osciladores, las trayectorias van aumentando su irregularidad: ciclos bien definidos y con magnitudes del mismo orden en amplitudes y fases para osciladores próximos (paneles (a) y (d)); transiciones entre dos ciclos con amplitudes de hasta un orden de magnitud de diferencia y fases que van dispersándose y con dos trayectorias distintas para osciladores a distancias intermedias (paneles (b) y (e)); y ciclos que no están bien definidos con amplitudes de magnitudes similares y fases dispersas para osciladores muy separados (paneles (c) y (f)).

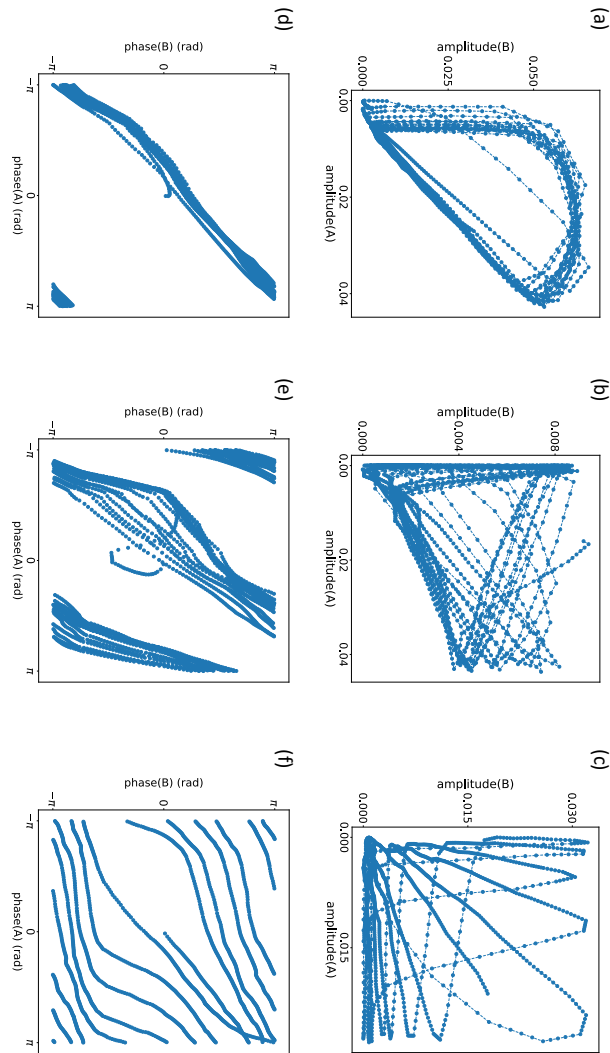


Figura 5.10: Trayectorias los osciladores en el espacio de estado para amplitudes y para las fases. Los ejes horizontales corresponden a los osciladores de tipo **A** y los verticales a los de tipo **B**. **(a)** y **(d)** representan las trayectorias, respectivamente, de las amplitudes y las fases para el caso **(1)**: ciclos bien definidos y magnitudes similares. **(b)** y **(e)** representan las trayectorias, respectivamente, de las amplitudes y las fases para el caso **(2)**: transiciones entre dos ciclos magnitudes dispares. **(c)** y **(f)** representan las trayectorias, respectivamente, de las amplitudes y las fases para el caso **(3)**: ciclos poco definidos y magnitudes similares.

5.4. CONCLUSIONES

En este capítulo hemos hecho un estudio experimental del acoplamiento de dos osciladores químicos diferentes (en tamaño y carga de catalizador) y la sincronización que se manifiesta, o no, en función de la distancia entre ambos.

Se ha hecho una caracterización de los periodos de los dos tipos de osciladores y se comprueba que, como ya se sabía por la literatura, el periodo de los osciladores individuales en un medio activo depende fundamentalmente de su tamaño, pues condiciona de la velocidad de intercambio de las especies químicas.

Se ha demostrado que la sincronización depende de la distancia entre osciladores: mayor sincronización a menor distancia, modos de sincronización más complejas a distancias intermedias y falta de sincronización a distancias grandes. Además, se evidencia el grado de sincronización a través del parámetro de orden de Kuramoto y de los ciclos límites, tanto para fases como para amplitudes, en el espacio de estados.

6. OSCILADORES QUÍMICOS ACOPLADOS A TRAVÉS DE UN MEDIO OSCILANTE

En este capítulo estudiamos, desde un punto de vista teórico y numérico, cómo un medio activo en el que sumergimos un colectivo de osciladores químicos contribuye a la dinámica del sistema y hace que aparezcan distintos estados de sincronización. Además, describiremos la transición entre dos de estos estados de sincronización abordando el problema con distintas herramientas teóricas. Veremos cómo un análisis de bifurcación y continuación nos proporciona una descripción completa del problema en el espacio de estados y esta descripción concuerda con lo descrito anteriormente en otros estudios experimentales y numéricos. El modelo de aproximación de fases nos va a permitir calcular el punto de bifurcación así como los periodos de los osciladores.

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo volvemos a estudiar un colectivo de gran número de osciladores y volvemos a incidir en el papel crucial que juega el medio activo. Como ya hemos destacado a lo largo de este trabajo, la sincronización es un fenómeno ubicuo en la naturaleza, por lo que ha sido objeto de estudios tanto teóricos como experimentales. Desde el punto de vista teórico, son especialmente interesantes los modelos de fases basados en modelos de Kuramoto, dado que tienen solución analítica [Kuramoto, 1984; Acebrón et al., 2005; Nakao, 2016]. También existen interesantes estudios experimentales con osciladores electroquímicos acoplados [Kiss et al., 2005] y, especialmente, los de Belousov-Zhabotinsky (BZ) construidos con cuentas de resina cargadas con catalizador y que son protagonistas

principales de esta tesis [Taylor et al., 2009; Tinsley et al., 2010]. Las cuentas de resina se sumergen en un medio activo bien agitado (una solución BZ externa libre de catalizador) que proporciona el acoplamiento entre el colectivo de forma que se producen las oscilaciones cuando las cuentas intercambian los agentes químicos con el medio. En estos sistemas se han descrito diversos comportamientos tales como la detección de quórum (*quorum sensing*) [Taylor et al., 2009], sincronización de fases [Taylor et al., 2011], etc.

La mayoría de estudios llevados a cabo hasta ahora, se centran en el comportamiento oscilatorio de las cuentas de resina y tratan a la solución externa (el medio activo) tan solo como un medio para acoplar dichas cuentas, ignorando su papel potencial como oscilador. Sin embargo, un estudio reciente [Ghoshal et al., 2016], tanto numérico como experimental, nos muestra cómo el medio oscila tal como lo hacen las cuentas con las mismas grandes amplitudes y bajas frecuencias en un nuevo estado bautizado como supersincronización. Este estado se da en el límite de acoplamientos fuertes, donde anteriormente sólo se había hallado muerte de oscilaciones [Taylor et al., 2009]. Este fenómeno exótico de supersincronización puede tener importancia práctica, pues es similar al observado en ataques epilépticos [Prince and Connors, 1986; de Curtis and Avanzini, 2001] o en la sincronización del canto del grillo de la nieve [Walker, 1969]. Tanto análisis numéricos como argumentos cualitativos parecen sugerir la presencia de armónicos de orden superior en la función de acoplamiento entre osciladores, pero no se han revelado hasta la fecha.

En este capítulo vamos estudiar la dinámica que hay tras el estado de supersincronización de las oscilaciones entre las cuentas de resina y el medio activo. Para ello, vamos a abordar el sistema con un modelo reducido del sistema en el cual todo el colectivo de cuentas, idénticas y sincronizadas a priori, se tratan como un solo oscilador y el medio activo como otro oscilador. El medio activo está libre de catalizador y siempre está acoplado a todos los demás osciladores (tal como hicimos en el Capítulo 4). La aproximación del sistema reducido a dos osciladores nos va a desvelar las bifurcaciones

del sistema a través de sus estados dinámicos conocidos. Además, nos va a permitir calcular los periodos de las oscilaciones de este estado exótico de supersincronización por primera vez, así como la forma precisa de los armónicos de orden superior de la función de acoplamiento entre los dos osciladores.

Insistimos que parte principal de este trabajo ha sido subrayar la importancia del papel del medio activo, lo que nos ha permitido poner en relieve comportamientos dinámicos que no podrían darse sin tener en cuenta dicho papel y que no aparecen en sistemas mas sencillos como los osciladores de fase, etc.

6.2. DINÁMICA DEL SISTEMA: ANÁLISIS DE BIFURCACIÓN Y CONTINUIDAD

Consideramos un sistema de n cuentas de resina cargadas con el catalizador de la reacción BZ y sumergidas en una solución con todos los agentes químicos de una BZ oscilante excepto el catalizador, que se encuentra fijado en la superficie de las cuentas de resina. El reactor es un tanque continuamente agitado [Taylor et al., 2009; Ghoshal et al., 2016].

El sistema de ecuaciones diferenciales que describe el colectivo de n cuentas de resina se basan en el modelo de *oregonator* de 3 variables

$$\begin{cases} \epsilon \frac{\partial x_i(t)}{\partial t} = x_i(t) (1 - x_i(t)) + y_i(t) (q - x_i(t)) - K_{\text{ex}} (x_i(t) - x_s(t)) \\ \delta \frac{\partial y_i(t)}{\partial t} = 2hz_i(t) - y_i(t) (q + x_i(t)) - K_{\text{ex}} (y_i(t) - y_s(t)) \\ \frac{\partial z_i(t)}{\partial t} = x_i(t) - z_i(t) \end{cases}, \quad (6.2.1)$$

donde x_i , y_i , z_i con las concentraciones adimensionales del activador, inhibidor y catalizador, respectivamente, para la cuenta i . x_s e y_s son las concentraciones adimensionales de activador e inhibidor, respectivamente, del medio activo (solución externa) que, al estar el reactor continuamente agitado, es homogénea. K_{ex} es el parámetro que indica la tasa de intercambio de químicos entre las cuentas

y el medio activo. Y los parámetros ϵ , δ , q y h están asociados a las concentraciones iniciales, las velocidades de las reacciones y la estequiometría.

Para el medio activo, la dinámica viene dada por las concentraciones de activador e inhibidor

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \frac{\partial x_s(t)}{\partial t} = x_s(t) (1 - x_s(t)) + y_s(t) (q - x_s(t)) \\ \quad + \frac{\langle V \rangle_n}{V_s} K_{\text{ex}} \sum_{i=1}^{n_{\text{beads}}} (x_i(t) - x_s(t)) \\ \delta \frac{\partial y_s(t)}{\partial t} = -y_s(t) (q + x_s(t)) + \frac{\langle V \rangle_n}{V_s} K_{\text{ex}} \sum_{i=1}^{n_{\text{beads}}} (y_i(t) - y_s(t)) \end{array} \right. , \quad (6.2.2)$$

donde $\langle V \rangle_n$ es el volumen medio de las cuentas y V_s es el volumen total de la solución externa. Como la solución es libre de catalizador, no se incluye su concentración en estas ecuaciones directamente, pero el medio sí contiene a todas las cuentas cargadas con catalizador por lo que puede presentar oscilaciones.

A partir de ahora, nos vamos a centrar en la transición entre el estado sincronizado (todas cuentas y el medio oscilando con la misma frecuencia, pero con distinta amplitud) y el supersincronizado (todas las cuentas y el medio oscilando en fase con la misma frecuencia y con la misma amplitud). Dado que la transición de interés implica que todas las cuentas están sincronizadas, consideramos todos los osciladores, excepto el medio activo, son idénticos y, por tanto, podemos considerar la variedad de sincronización donde todos estos osciladores son idénticos y $x_i = x_b$, $y_i = y_b$, $z_i = z_b$ para todo $i \in 1, \dots, n$, denotando el índice b a las cuentas. Así, reducimos el sistema descrito por las $(n + 1)$ ecuaciones 6.2.1 y 6.2.2 a un

modelo de 5 dimensiones descrito por el sistema de 5 ecuaciones

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \frac{\partial x_b(t)}{\partial t} = x_b(t) (1 - x_b(t)) + y_b(t) (q - x_b(t)) \\ \quad - K_{\text{ex}} (x_b(t) - x_s(t)) \\ \delta \frac{\partial y_b(t)}{\partial t} = 2hz_b(t) - y_b(t) (q + x_b(t)) - K_{\text{ex}} (y_b(t) - y_s(t)) \\ \frac{\partial z_b(t)}{\partial t} = x_b(t) - z_b(t) \\ \epsilon \frac{\partial x_s(t)}{\partial t} = x_s(t) (1 - x_s(t)) + y_s(t) (q - x_s(t)) \\ \quad + \rho K_{\text{ex}} (x_b(t) - x_s(t)) \\ \delta \frac{\partial y_s(t)}{\partial t} = -y_s(t) (q + x_s(t)) + \rho K_{\text{ex}} (y_b(t) - y_s(t)) \end{array} \right. , \quad (6.2.3)$$

siendo $\rho = n \frac{(V)_n}{V_s}$ la densidad del sistema.

Ahora, usando el software de bifurcación y continuidad `Matcont` [Dhooge et al., 2008] y `AUTO` [Ermentrout, 2002], vamos a obtener el diagrama del espacio de estados para nuestro sistema de 5 dimensiones. En la Figura 6.1 representamos el diagrama del espacio

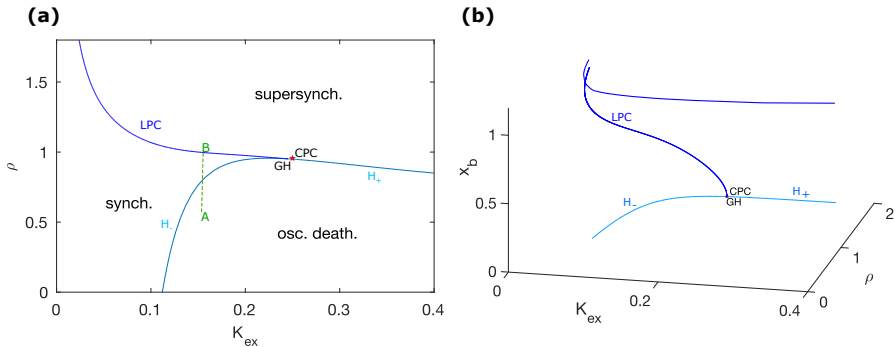


Figura 6.1: Diagrama del espacio de estados. (a) Distintos comportamientos observados en el sistema cuando varían K_{ex} y ρ . (b) el mismo diagrama del espacio de estados pero tridimensional, al representar la concentración x_b en el eje vertical [García-Selfa et al., 2021].

de estados correspondiente al sistema de ecuaciones 6.2.3. En el diagrama del espacio de estados mostramos las bifurcaciones mediante curvas continuas. En el panel (a) se puede ver el espacio de

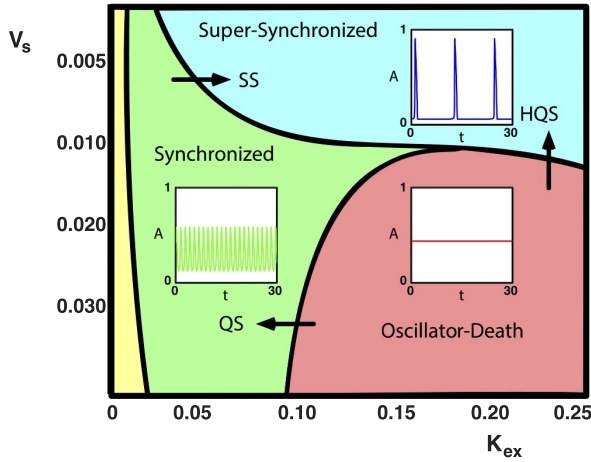


Figura 6.2: Diagrama del espacio de estados obtenidos experimental y numéricamente en [Ghoshal et al., 2016]. Adaptado con permiso de los autores.

estados al variar la constante de intercambio K_{ex} y la densidad ρ y podemos comprobar, en primer lugar, que se reproduce el comportamiento obtenido en [Ghoshal et al., 2016] tanto numérica como experimentalmente (Figura 6.2). Asimismo, en el panel (b) vemos cómo se vuelven a reproducir los resultados de [Ghoshal et al., 2016] en la representación tridimensional del mismo diagrama obtenida al incorporar la variable x_b en el eje vertical. En estos diagramas podemos ver las distintas bifurcaciones implicadas en las transiciones analizadas. En ambas representaciones podemos ver la bifurcación de Hopf generalizada (GH) que separa las dos ramas de bifurcación de Hopf supercrítica (H_- , donde el primer coeficiente de Lyapunov es negativo), la bifurcación de Hopf subcrítica (H_+ , donde el primer coeficiente de Lyapunov es positivo) y la bifurcación de punto de silla de órbitas periódicas (LCP , donde el sistema tiene un ciclo límite no hiperbólico único con multiplicador de Floquet $+1$). Por otra parte, coincidiendo con el punto GH , tenemos un punto de cúspide de ciclos (CPC) en el cual se bifurcan el comportamiento supercrítico del subcrítico. El único comportamiento no descrito

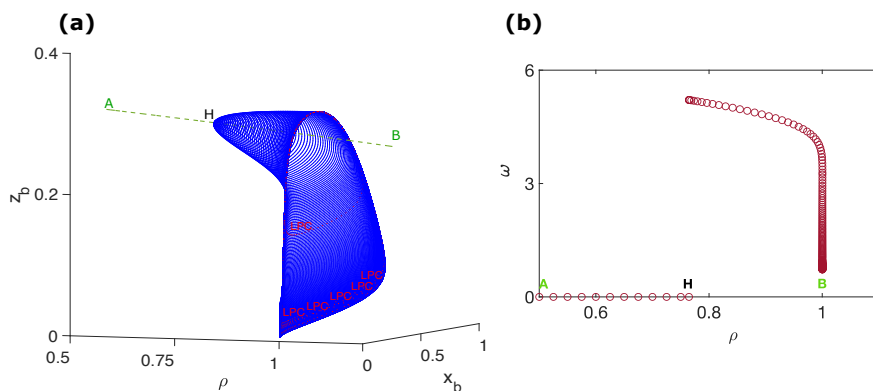


Figura 6.3: (a) Ciclos límites correspondientes a la transición entre el punto de equilibrio A (muerte de oscilaciones) al punto B de estado de supersincronización pasando por el estado de sincronización entre la bifurcación de Hopf supercrítica, H, y la bifurcación de punto silla de órbitas periódicas, LPC. La línea discontinua A-B corresponde a lo mostrado en la **Figura 6.1a**. (b) Frecuencias correspondientes a estas transiciones [García-Selfa et al., 2021].

en esta figura, respecto a lo descrito en la Figura 2-d de [Ghoshal et al., 2016], es la ausencia de sincronización cuando K_{ex} es muy pequeña, pues en nuestro modelo reducido todos los osciladores son idénticos.

En la Figura 6.3 (a) podemos observar las órbitas periódicas en la transición desde el equilibrio (equivalente a la muerte de oscilaciones del sistema de $3n + 2$ dimensiones) del punto A al estado de sincronización del punto B, pasando a través de una bifurcación de Hopf supercrítica H y la bifurcación de puntos silla de órbitas periódicas LPC. Obsérvese que el cambio rápido de ciclo límite es una *explosión Canard*, que se da incluso en el modelo de *oregonator* simple [Bo Peng et al., 1991; Brøns and Bar-Eli, 1991; Krupa and Szmolyan, 2001]. En el panel (b) podemos ver el descenso drástico de frecuencias en la *explosión Canard*, por lo que esta *explosión* puede observarse también en el colectivo de *oregonators* sincronizados a través del acoplamiento con un medio activo, además de en un simple *oregonator*.

6.3. MODELO DE APROXIMACIÓN DE FASES

Para obtener los periodos de las oscilaciones en los estados de sincronización y supersincronización, vamos a usar el modelo de aproximación de fases descrito en la sección 2.4. Para un oscilador dado, su estado puede describirse mediante su posición a lo largo de su ciclo límite, esto es, su fase. Si tenemos dos osciladores desacoplados, sus fases se pueden describir sobre la superficie de un toro. Incluso si dos osciladores con ciclos límites estables están débilmente acoplados, el toro persiste y se puede describir su estado mediante sus fases [Nakao, 2016; Pietras and Daffertshofer, 2019]. Si el acoplamiento es fuerte, no podemos asegurar esta descripción.

Resolvemos numéricamente (con XPPAUTO Ermentrout [2002]) nuestro problema a partir del sistema formado por un oscilador que representa a todas las cuentas de resina (pues todas son idénticas y están sincronizadas, con densidad ρ) desacoplado del resto del sistema (el medio activo). Ahora, para estudiar el acoplamiento entre cuentas y medio activo, tomamos dos copias idénticas del sistema desacoplado

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x_{b_i}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} (x_{b_i}(t) (1 - x_{b_i}(t)) + y_{b_i}(t) (q - x_{b_i}(t))) \\ \frac{\partial y_{b_i}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\delta} (2hz_{b_i}(t) - y_{b_i}(t) (q + x_{b_i}(t))) \\ \frac{\partial z_{b_i}(t)}{\partial t} = x_{b_i}(t) - z_{b_i}(t) \\ \frac{\partial x_{s_i}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} (x_{s_i}(t) (1 - x_{s_i}(t)) + y_{s_i}(t) (q - x_{s_i}(t)) + \rho K_{\text{ex}} (x_{b_i}(t) - x_{s_i}(t))) \\ \frac{\partial y_{s_i}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\delta} (-y_{s_i}(t) (q + x_{s_i}(t)) + \rho K_{\text{ex}} (y_{b_i}(t) - y_{s_i}(t))) \end{array} \right. , \quad (6.3.1)$$

donde $i = 1, 2$. Para el conjunto de parámetros correspondiente a un régimen oscilatorio descrito más arriba, las cuentas y el medio activo de cada copia del sistema oscila con la misma frecuencia natural ω_0 .

Ahora, acoplamos las cuentas de una copia del sistema con el medio activo de la otra copia del sistema. Concretamente, acopla-

mos la cuenta del sistema $i = 1$ con el medio activo del sistema $i = 2$ a partir de

$$\mathbf{G}_1 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\epsilon} (x_{b_1} - x_{s_2}) \\ -\frac{1}{\delta} (y_{b_1} - y_{s_2}) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (6.3.2)$$

con una intensidad de acoplamiento dada por la constante $K = \frac{K_{\text{ex}}}{2(1+\rho)}$. Esto no permite obtener la descripción mediante las fases si esta constante es pequeña. Por simplicidad, introducimos la constante intensidad de acoplamiento dentro de la función H_i de forma que la fase del oscilador 1 evoluciona como

$$\frac{d\theta_1(t)}{dt} = \omega_0 + H_1(\theta_2 - \theta_1). \quad (6.3.3)$$

Ahora, calculamos los periodos de las oscilaciones tanto en el estado sincronizado como en el estado supersincronizado y comparamos el modelo completo no lineal y la aproximación de fases. Para la dinámica de fases sabemos que las cuentas y el medio activo oscilan en fase (diferencia de fase $\phi_0 = 0 = 2\pi$) con frecuencia Ω y periodo $T = \frac{2\pi}{\Omega}$, luego

$$\frac{d\theta_1(t)}{dt} = \Omega = \frac{2\pi}{T} = \omega_0 + H_1(0) \quad . \quad (6.3.4)$$

Los parámetros del modelo correspondiente al sistema completo son:

$$q = 0.002 \quad , \quad \epsilon = 0.01 \quad , \quad \delta = 0.015 \quad , \quad h = 0.70 \quad . \quad (6.3.5)$$

En el análisis que realizamos, se han tomado como parámetros de control K_{ex} (la constante de tasa de intercambio de especies químicas) y ρ (la densidad de cuentas en el medio). En la Figura 6.4 se muestran las curvas de respuesta de fase (PRC) $\mathbf{Z}(\theta)$ para una cuenta con densidad $\rho = 1.2$.

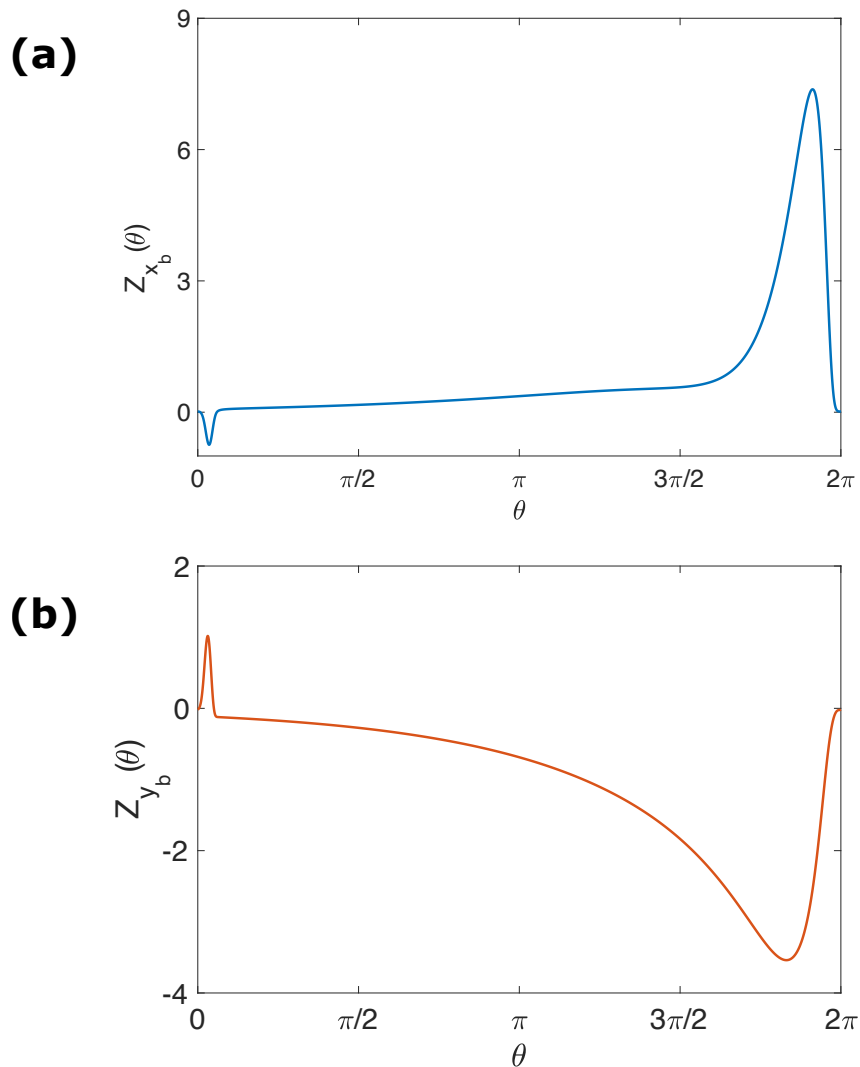


Figura 6.4: Curvas de respuesta de fases (PRC) para una cuenta con $\rho = 1.2$. Conjunto de parámetros químicos usados: $q = 0.002$, $\epsilon = 0.01$, $\delta = 0.015$, $h = 0.70$ [García-Selfa et al., 2021].

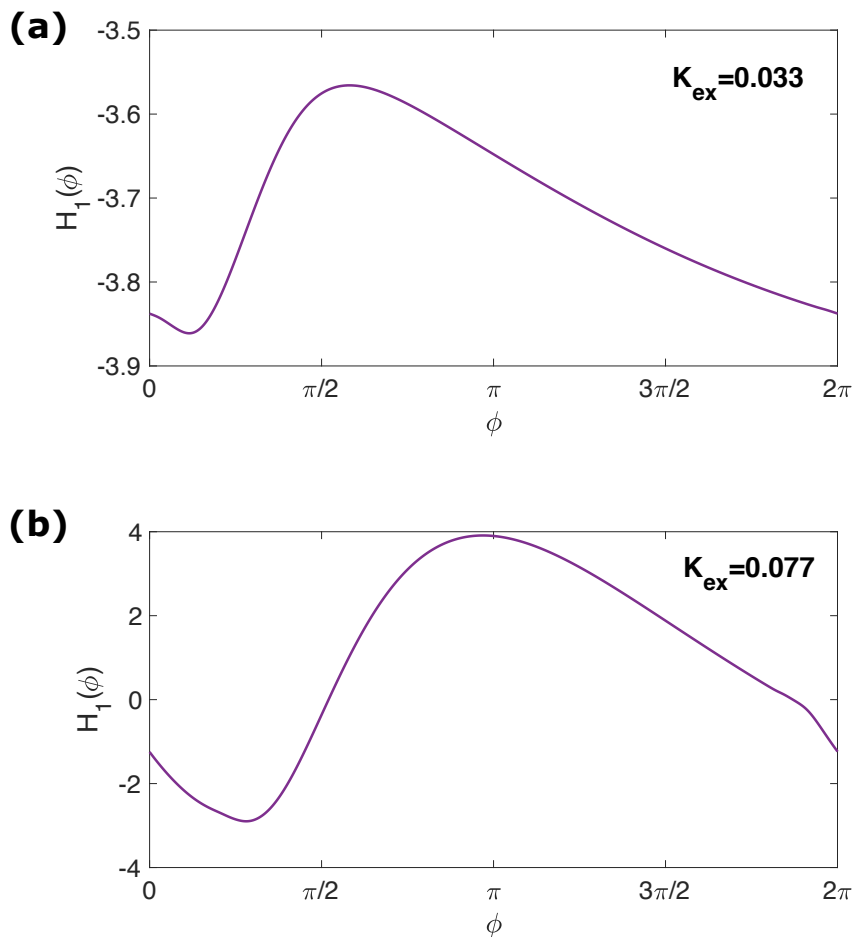


Figura 6.5: Dos casos de $H_1(\phi)$ con densidad $\rho = 1.2$ correspondientes a (a) estado sincronizado con $K_{\text{ex}} = 0.033$ y (b) estado supersincronizado con $K_{\text{ex}} = 0.077$. Obsérvese la notable diferencia en las escalas del eje y de ambas figuras [García-Selfa et al., 2021].

Así, desarrollamos la función de interacción en series de Fourier de senos y cosenos:

$$H_1(\phi) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} [a_k \cos(k\phi) + b_k \sin(k\phi)] \quad . \quad (6.3.6)$$

En la Figura 6.7 se muestran los coeficientes del desarrollo de Fou-

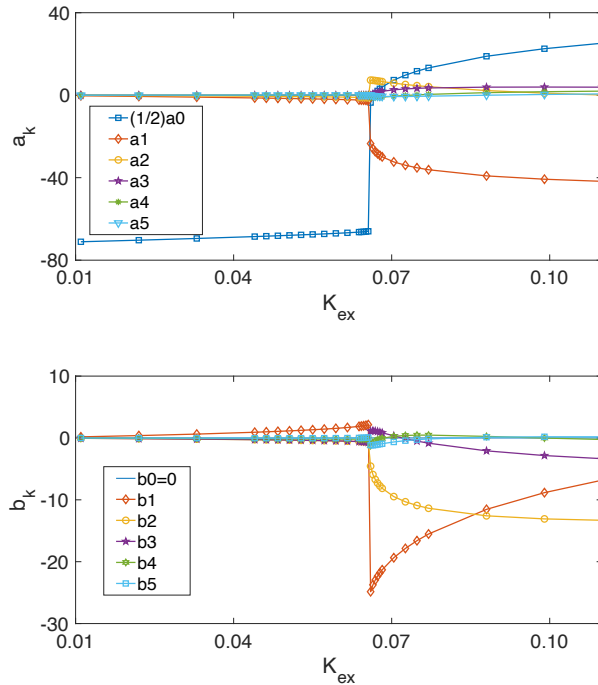


Figura 6.7: Coeficientes de la serie en senos y cosenos de Fourier. Debido a la diferente naturaleza de los ciclos límite en los estados de sincronización y super-sincronización, tenemos diferentes modo en la función de interacción para esos estados [García-Selfa et al., 2021].

rier obtenidos para distintos valores de K_{ex} . $H_1(\phi)$ se ha obtenido con el método mencionado anteriormente para cada valor de K_{ex} .

En el estado sincronizado podemos ver que

$$H_1(\phi) \sim \frac{a_0}{2} + a_1 \cos(\phi) + b_1 \sin(\phi) \quad , \quad (6.3.7)$$

y los valores de los coeficientes apenas varían, excepto en las proximidades de la transición entre estados de sincronización y supersincronización.

Por otra parte, en el estado supersincronizado tenemos armónicos superiores y los valores de los coeficientes varían considerablemente para un amplio rango de valores de K_{ex} :

$$H_1(\phi) \sim \frac{a_0}{2} + a_1 \cos(\phi) + b_1 \sin(\phi) + a_2 \cos(2\phi) + b_2 \sin(2\phi) + a_3 \cos(3\phi) + b_3 \sin(3\phi) \quad (6.3.8)$$

6.4. CONCLUSIONES

En este capítulo hemos visto que, para poder explicar nuevas formas de sincronización (la supersincronización) en el sistema formado por un colectivo de osciladores químicos sumergidos en un medio activo, es crucial tener en cuenta los aportes de este medio activo a la dinámica del sistema. Este estado de supersincronización no es accesible al sistema si la dinámica de las cuentas de resina y la dinámica de la solución externa a las cuentas son tenidas en cuenta por separado.

A partir de análisis de bifurcación y continuación hemos sido capaces de reconstruir la dinámica del sistema previamente descrito de forma tanto experimental como numérica [Ghoshal et al., 2016]. Así se han reproducido los estados de muerte de osciladores (estado de equilibrio estable en nuestro sistema reducido de 5 dimensiones), sincronización (estado oscilatorio normal en nuestro sistema reducido) y supersincronización (nuevo estado de sincronización). Además, se han podido estudiar las transiciones entre estos estados.

Hemos comprobado cómo el método de aproximación de fases nos ha permitido poner en relieve la discontinuidad en los periodos de las oscilaciones en la transición entre los estados de sincronización y supersincronización, así como obtener con bastante precisión los periodos cerca de esta transición.

También hemos demostrado que la discontinuidad en la transición entre los estados de sincronización y supersincronización se debe a la bifurcación entre ciclos límite de distinta naturaleza. Esto ha sido posible gracias a la consideración del medio activo como otro oscilador activo, si bien de naturaleza distinta a las cuentas de resina. Podemos, por último, esperar que los resultados obtenidos al considerar el papel activo de un medio activo sean extrapolables a otros fenómenos observados en la naturaleza, como el papel de la glía en los procesos neuronales, ya que las células gliales y las neuronas tienen ambos canales iónicos que les permiten oscilar, pero sólo las neuronas tienen conexiones sinápticas [Alvarez-Maubecin et al., 2000].

7. DOS REACTORES ACOPLADOS CON RETARDO TEMPORAL

En este capítulo se da un paso más en el incremento de la complejidad de nuestro sistema. En este caso consideramos la motivación de interacción entre diferentes comunidades de osciladores para estudiar cómo se comunican y alcanzan grados de sincronización. Proponemos un sistema compuesto por dos colectivos de osciladores químicos sumergidos en un medio activo en sendos reactores, cada uno como los descritos en el capítulo anterior, y acoplados a través de un flujo de medio activo entre los reactores. De esta manera tendremos un retardo en el acoplamiento entre los dos colectivos. A partir de esta propuesta haremos un primer análisis del comportamiento del nuevo sistema en el que aparecen nuevos e interesantes estados, especialmente al introducir el tiempo de retardo en la interacción de los reactores como parámetro de control.

7.1. INTRODUCCIÓN

El acoplamiento, con retardo temporal, entre dos colectivos de osciladores es otro fenómeno bien conocido en la naturaleza. Por ejemplo, el croar de poblaciones las de ranas de dos charcas vecinas, se ha observado que es sincrónico pero, mientras las ranas de una misma charca croan en fase, las dos poblaciones de ranas lo hacen en antifase [Strogatz, 2003]. También interesantes son los acoplamientos con retardo temporal que producen efectos de sincronización entre circuitos electrónicos [Srinivasan et al., 2011], la organización de fenómenos de sincronización entre áreas del cerebro [Petkoski and Jirsa, 2019], o el efecto regulador del metabolismo de la glucosa mediante la sincronización de los islotes del páncreas [Benninger and

Piston, 2014; Adablah et al., 2019].

El escenario que proponemos ahora, para dar un paso más en la complejidad, es el de acoplar dos reactores con un medio con osciladores químicos mediante el trasvase de medio activo de un reactor al otro. En cada reactor usaremos como medio activo una solución de reacción de Belousov-Zhabotinsky libre de catalizador y, como osciladores, un colectivo de cuentas de resina cargadas con catalizador, tal como ya hemos hecho en capítulos anteriores. Cada uno de estos reactores es un tanque continuamente agitado. Así, controlando el flujo de medio activo entre reactores (potencia de bombeo, y longitud y sección de los conductos entre reactores) podemos conseguir un retardo temporal entre el comportamiento de los reactores.

En la Figura 7.1 podemos ver un esquema del sistema propuesto. En esta figura, A representa el caudal del flujo de medio activo entre reactores y τ el tiempo de retardo (lo que tarda el medio activo en llegar de un reactor al otro). En esta propuesta, el flujo es conservativo, esto es, el caudal del flujo del reactor 1 al 2 es la misma que la del reactor 2 al 1. Además, ambos reactores están continuamente agitados.

7.2. MODELO MATEMÁTICO

Consideremos un sistema compuesto de dos reactores, cada uno con un medio activo consistente en una solución BZ libre de catalizador y n cuentas de resina cargadas con el catalizador de la reacción BZ y que pueden intercambiar el resto de agentes químicos con el medio activo. En nuestro sistema, el número de osciladores de cada reactor es el mismo (n) y modelamos cada oscilador químico como un *oregonator* de tres variables. Así, la dinámica de cada oscilador

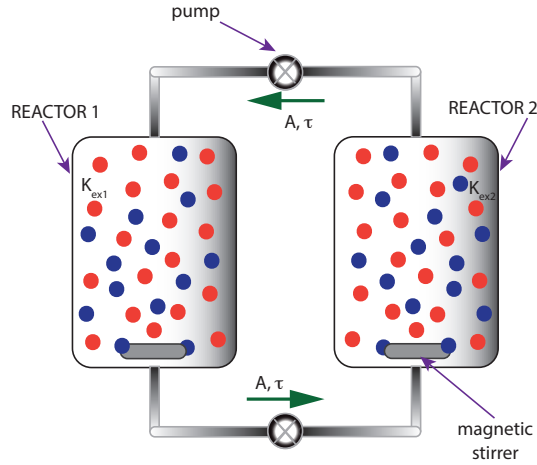


Figura 7.1: Esquema del sistema de dos reactores acoplados. A representa el caudal del flujo de medio activo entre reactores y τ el tiempo de retardo (lo que tarda el medio activo en llegar de un reactor al otro).

se puede describir mediante las ecuaciones

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{\sigma} \frac{\partial x_{\sigma,i}(t)}{\partial t} = x_{\sigma,i}(t) (1 - x_{\sigma,i}(t)) + y_{\sigma,i}(t) (q_{\sigma} - x_{\sigma,i}(t)) \\ \quad - K_{\text{ex}_{\sigma}} (x_{\sigma,i}(t) - x_{\sigma,s}(t)) \\ \delta_{\sigma} \frac{\partial y_{\sigma,i}(t)}{\partial t} = 2h_{\sigma} z_{\sigma,i}(t) - y_{\sigma,i}(t) (q_{\sigma} + x_{\sigma,i}(t)) \\ \quad - K_{\text{ex}_{\sigma}} (y_{\sigma,i}(t) - y_{\sigma,s}(t)) \\ \frac{\partial z_{\sigma,i}(t)}{\partial t} = x_{\sigma,i}(t) - z_{\sigma,i}(t) \end{array} \right. , \quad (7.2.1)$$

donde x , y , y z son las variables adimensionales asociadas a las las concentraciones de activador, inhibidor y catalizador, respectivamente. El índice $i = 1, \dots, n$ corresponde a cada cuenta en un reactor, el índice s corresponde al medio activo y $\sigma = 1, 2$ corresponde a cada uno de los dos reactores. K_{ex} es la constante de intercambio de químicos entre las cuentas de resina y el medio activo. ϵ , δ , q y h son parámetros asociados a las velocidades de las reacciones,

las concentraciones iniciales y la estequiometría, que consideramos constantes para todos los osciladores de un reactor pero, en principio, podrían ser diferentes de los valores del otro reactor.

Ahora, el medio activo de cada reactor, que interactúa con las cuentas de resina y que, al contener las resinas con catalizador, también oscila, lo podemos modelizar mediante

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{\sigma} \frac{\partial x_{\sigma,s}(t)}{\partial t} = x_{\sigma,s}(t) (1 - x_{\sigma,s}(t)) + y_{\sigma,s}(t) (q_{\sigma} - x_{\sigma,s}(t)) \\ \quad + \frac{\langle V_{\sigma} \rangle_n}{V_{\sigma,s}} K_{\text{ex}\sigma} \sum_i (x_{\sigma,i}(t) - x_{\sigma,s}(t)) + A (x_{\sigma',s}(t - \tau) - x_{\sigma,s}(t)) \\ \delta_{\sigma} \frac{\partial y_{\sigma,s}(t)}{\partial t} = -y_{\sigma,s}(t) (q_{\sigma} + x_{\sigma,s}(t)) \\ \quad + \frac{\langle V_{\sigma} \rangle_n}{V_{\sigma,s}} K_{\text{ex}\sigma} \sum_i (y_{\sigma,i}(t) - y_{\sigma,s}(t)) + A (y_{\sigma',s}(t - \tau) - y_{\sigma,s}(t)) \end{array} \right. , \quad (7.2.2)$$

donde los índices $\sigma, \sigma' = 1, 2$ corresponden a cada reactor. El parámetro $\langle V_{\sigma} \rangle_n$ representa el volumen promedio de las cuentas y $V_{\sigma,s}$ representa el volumen total de los medios activos. El caudal del flujo de medio activo entre los reactores viene descrito por A y el tiempo de retardo (tiempo que el flujo de medio activo en desplazarse de un reactor a otro) por τ .

Se puede observar que en este sistema tendremos una buena cantidad de parámetros que podemos usar como parámetros de control.

7.3. ANÁLISIS DINÁMICO A PARTIR DE UN MODELO REDUCIDO

Del mismo modo que hicimos en el capítulo anterior para un solo reactor, vamos a usar un modelo reducido de 10 dimensiones (5 para cada reactor) para el análisis de bifurcación y continuidad que nos permita poner de manifiesto la dinámica del sistema. Para ello, consideramos todas las cuentas idénticas en cada uno de los reactores y tomamos como parámetro la densidad de las cuentas en cada reactor $\rho_i = n \frac{\langle V_{\sigma} \rangle_n}{V_{\sigma,s}}$. Con estas consideraciones, el sistema

queda como

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_\sigma \frac{\partial x_{\sigma,b}(t)}{\partial t} = x_{\sigma,b}(t) (1 - x_{\sigma,b}(t)) + y_{\sigma,b}(t) (q_\sigma - x_{\sigma,b}(t)) \\ \quad - K_{\text{ex}_\sigma} (x_{\sigma,b}(t) - x_{\sigma,s}(t)) \\ \delta_\sigma \frac{\partial y_{\sigma,b}(t)}{\partial t} = 2h_\sigma z_{\sigma,b}(t) - y_{\sigma,b}(t) (q_\sigma + x_{\sigma,b}(t)) \\ \quad - K_{\text{ex}_\sigma} (y_{\sigma,b}(t) - y_{\sigma,s}(t)) \\ \frac{\partial z_{\sigma,b}(t)}{\partial t} = x_{\sigma,b}(t) - z_{\sigma,b}(t) \\ \epsilon_\sigma \frac{\partial x_{\sigma,s}(t)}{\partial t} = x_{\sigma,s}(t) (1 - x_{\sigma,s}(t)) + y_{\sigma,s}(t) (q_\sigma - x_{\sigma,s}(t)) \\ \quad + \rho_\sigma K_{\text{ex}_\sigma} (x_{\sigma,b}(t) - x_{\sigma,s}(t)) + A (x_{\sigma',s}(t - \tau) - x_{\sigma,s}(t)) \\ \delta_\sigma \frac{\partial y_{\sigma,s}(t)}{\partial t} = -y_{\sigma,s}(t) (q_\sigma + x_{\sigma,s}(t)) \\ \quad + \rho_\sigma K_{\text{ex}_\sigma} (y_{\sigma,b}(t) - y_{\sigma,s}(t)) + A (y_{\sigma',s}(t - \tau) - y_{\sigma,s}(t)) \end{array} \right. , \quad (7.3.1)$$

donde los índices $\sigma, \sigma' = 1, 2$ corresponden a cada reactor.

Usando el software de bifurcación y continuación para ecuaciones diferenciales con retardos temporales DDE-BIFTOOL [Dhooge et al., 2008], vamos a obtener el diagrama de bifurcación de nuestro sistema, correspondiente al sistema dado por 7.3.1. Para ello, vamos a tomar dos poblaciones de osciladores químicos (correspondientes a los dos reactores) con los valores de los parámetros químicos

$$\begin{aligned} q_1 = q_2 = 0.002, \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.01, \quad \delta_1 = \delta_2 = 0.015, \\ h_1 = h_2 = 0.70, \quad A = 0.1, \quad K_{\text{ex}_1} = 0.20, \quad K_{\text{ex}_2} = 0.30. \end{aligned} \quad (7.3.2)$$

Eligiendo los valores de K_{ex_σ} de forma que en ambos reactores se pudiese establecer un estado inicial estacionario (equilibrio) para facilitar el análisis de bifurcaciones y continuación.

Los parámetros de control que se emplean son la densidad de los reactores ρ_σ , que va ser la misma para ambos ($\rho_1 = \rho_2$), y el tiempo de retardo τ . La densidad se puede establecer mediante el número de osciladores en los reactores o mediante el volumen de los mismos.

El diagrama de bifurcaciones de codimensión 2 que nos muestra

el espacio de estados del sistema es muy complejo y se muestra en la Figura 7.2. En este diagrama se observan dos tipos de bifurcaciones fundamentales: bifurcaciones de Hopf generalizadas (GH), que ya vimos en el capítulo anterior, y bifurcaciones Hopf-Hopf (H-H). De las bifurcaciones de Hopf generalizadas surgen ramas de bifurcación de Hopf (H) y ramas de bifurcación de punto de silla periódicas (LCP, de *Limit Cycle Periodic orbit*), también estudiadas en el capítulo anterior. Por otro lado, de las bifurcaciones Hopf-Hopf surgen ramas de bifurcación de Hopf (H) y ramas de bifurcación de toro. En este tipo de bifurcación (de toro), se da una resonancia entre dos ciclos límites de distinta frecuencia, por lo que los osciladores irán alternando su frecuencia conforme varíen los valores de los parámetros y, con ello, la estabilidad de los ciclos límite. Así, en este complejo entramado de ramas de bifurcaciones caben esperar distintos comportamientos según la región (delimitada por las ramas). En la zona inferior (por debajo de aproximadamente $\rho = 0.3$) y en la zona izquierda ($\rho \leq 0.9$ y $\tau < 2$) tendremos soluciones de equilibrio (las concentraciones de las especies químicas son constantes). En la zona por encima de aproximadamente $\rho = 0.9$ tendremos estados de supersincronización (por encima de ramas de bifurcaciones de Hopf y de punto de silla periódicas, como se vio en el capítulo anterior) para cualquier valor de τ . En la zona central de densidades ($0.3 < \rho < 0.9$) tendremos estados *mixtos* en los cuales se alternan supersincronización y sincronización según vaya cambiando la estabilidad (más inestables cuanto mayor es τ), al ir cambiando las resonancias de las oscilaciones conforme van apareciendo ramas de bifurcación de toro. Asimismo, para distintos valores de los parámetros, los estados de sincronización entre los dos reactores pueden ser en fase, en antifase e, incluso, con una diferencia de fase arbitraria constante.

7.4. RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES NUMÉRICAS

Una vez tenemos una descripción del comportamiento teórico del sistema gracias al análisis de bifurcaciones, pasamos a realizar si-

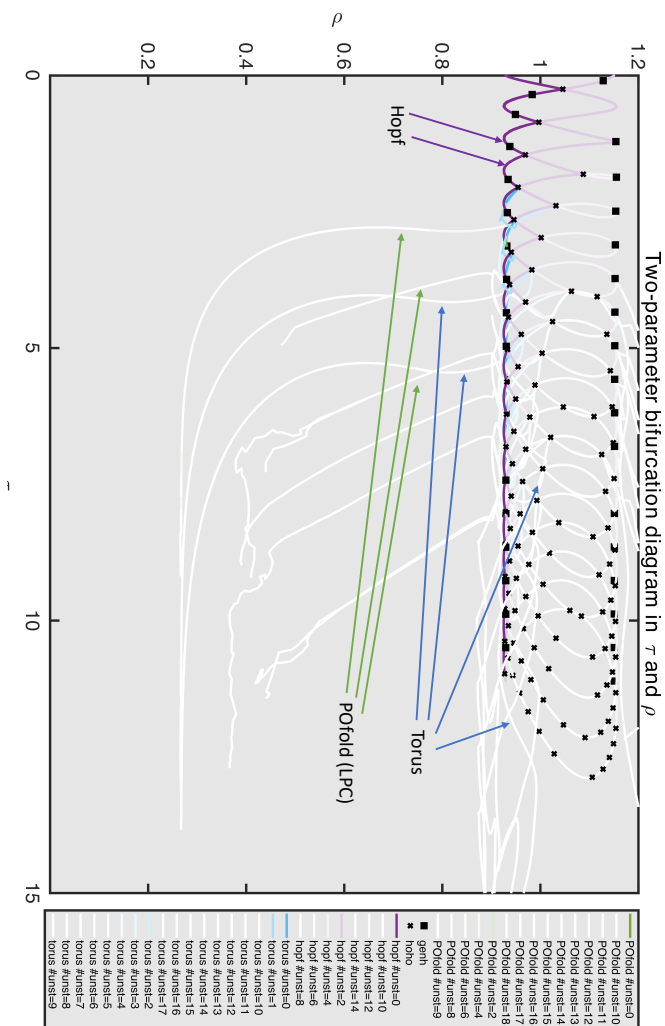


Figura 7.2: Diagrama de bifurcaciones. Se observan numerosas bifurcaciones de Hopf generalizadas y de Hopf-Hopf que van surgiendo, especialmente, conforme se modifica el tiempo de retardo τ . De estas bifurcaciones surgen ramas de bifurcación: de Hopf, de punto de silla periódicas y de toro, algunas de las cuales prácticamente se superponen. (El fin irregular de algunas curvas se debe a inestabilidades numéricas).

mulaciones numéricas con el sistema dado por las ecuaciones 7.2.1 y 7.2.2, donde se ha tomado $\rho_i = n \frac{\langle V_\sigma \rangle_n}{V_{\sigma,s}}$, con un número de osciladores iguales y fijo en cada reactor ($n = 100$) y se ha variado únicamente el volumen de los reactores $V_{\sigma,1} = V_{\sigma,2}$. Así, se toman los valores de los parámetros dados en 7.3.2 y se van variando los parámetros de control ρ y τ . El sistema de ecuaciones diferenciales con retardo temporal se integra usando un método de Runge-Kutta de cuarto orden con una inicialización previa de los valores y almacenando en vectores los valores de las variables correspondientes a los distintos tiempos previos para poder reintroducirllos en el algoritmo con el retardo correspondiente.

Para poder observar un buen número de comportamientos distintos del sistema, se han hecho simulaciones numéricas con los mismos valores de K_{ex_σ} empleados en el análisis de bifurcación y continuación ($K_{ex_1} = 0.20$, $K_{ex_2} = 0.30$), así como con otras dos parejas de valores: ($K_{ex_1} = 0.10$, $K_{ex_2} = 0.30$) y ($K_{ex_1} = 0.10$, $K_{ex_2} = 0.15$) manteniendo igual el resto de parámetros. Estas parejas de valores de K_{ex} se han tomado de esta manera para acoplar reactores con distintos estados de sincronización iniciales.

7.4.1. $K_{ex_1} = 0.20$, $K_{ex_2} = 0.30$

Partimos de los dos reactores en estado de equilibrio estacionario a densidades bajas. Al ir aumentando la densidad, el reactor 1 aislado pasaría de una región correspondiente a un estado de equilibrio estable a una región estrecha de sincronización y, finalmente, a una de supersincronización (véase la Figura 6.1 (a) del capítulo anterior). Por otra parte, el reactor 2 aislado pasaría de una región de equilibrio estable a una de supersincronización (Figura 6.1 (a)). En la Figura 7.3 podemos ver el diagrama de estados obtenidos por simulación numérica. Los estados representados por (0) corresponden a estados de equilibrio, los representados (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización y los representados por (4) son *mixtos* entre sincronización y super-

sincronización. Los estados son iguales en ambos reactores, salvo que los equilibrios y los estados de sincronización tienen distintas amplitudes en cada reactor, no así los de supersincronización, que tienen la misma amplitud en ambos reactores. Además, pueden darse sincronizaciones en fase entre los dos reactores (más comunes), así como sincronización en antifase o en una diferencia de fase fija cualquiera.

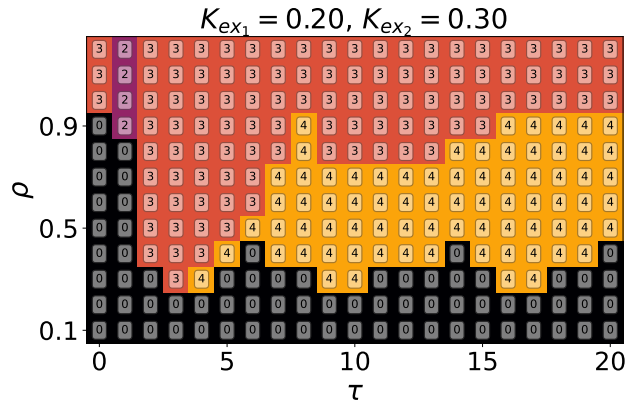


Figura 7.3: Diagrama del espacio de estados hallado mediante simulaciones numéricas con los valores de los parámetros dados por 7.3.2. Los estados representados por (0) corresponden a estados de equilibrio, los representados por (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización y los representados por (4) son *mixtos* entre supersincronización y estados de equilibrio.

En la Figura 7.4 se muestran series temporales con los distintos comportamientos que se especifican en el diagrama de estado tomando para un valor fijo de $\tau = 8$ y variando los valores de ρ . Como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones. En la Figura 7.5 se muestran los ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 8$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). En la Figura 7.6 se muestran series temporales con los distintos comportamientos que se especifican en el diagrama de es-

$$K_{ex_1}=0.20, K_{ex_2}=0.30, \tau=8 \text{ (t. u.)}$$

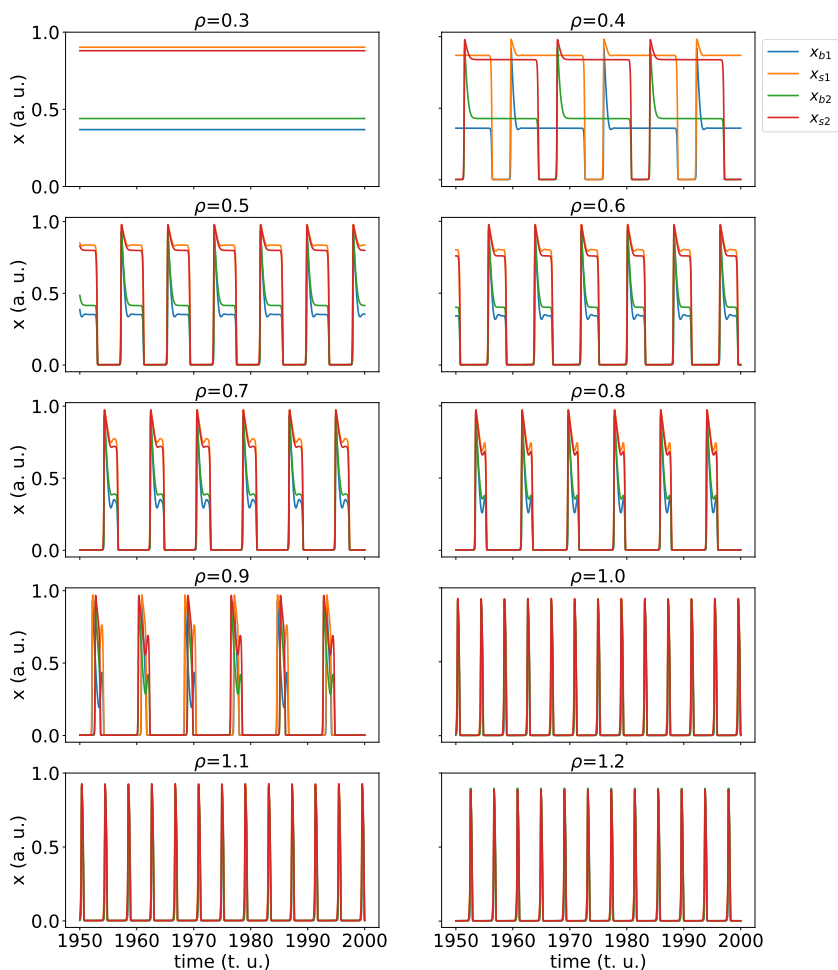


Figura 7.4: Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\tau = 8$ y variando los valores de ρ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *adimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés.

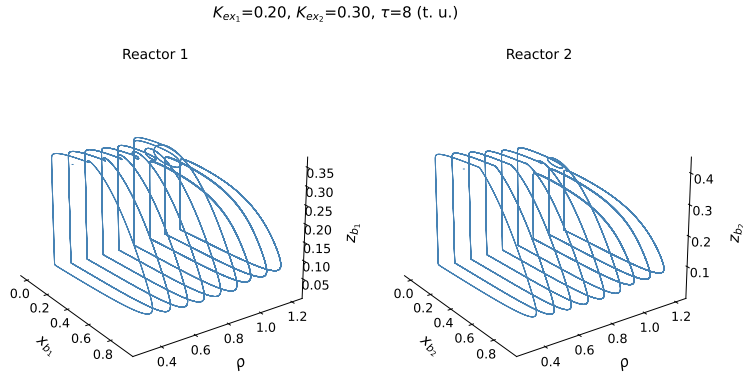


Figura 7.5: Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 8$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

tado tomando para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . En la Figura 7.7 se muestran los ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

7.4.2. $K_{ex_1} = 0.10, K_{ex_2} = 0.30$

Repetimos la misma exposición que la subsección anterior, pero con osciladores con distintos valores de K_{ex_σ} . Ahora, para densidades bajas, partimos de los dos reactores en distinto estado cuando están aislados: el reactor 1 en estado de sincronización y el reactor 2 en equilibrio estacionario. Al ir aumentando la densidad, el reactor 1 aislado pasaría de una región correspondiente a un estado de sincronización a una de supersincronización (véase la Figura 6.1 (a)). Por otra parte, el reactor 2 aislado pasaría de una región de equilibrio estable a una de supersincronización (Figura 6.1 (a)).

En la Figura 7.8 podemos ver el diagrama de estados obtenidos por simulación numérica. Los estados representados por (1) corresponden a estados sincronizados, los representados (2) a estados que

$$K_{ex_1}=0.20, K_{ex_2}=0.30, \rho=0.9$$

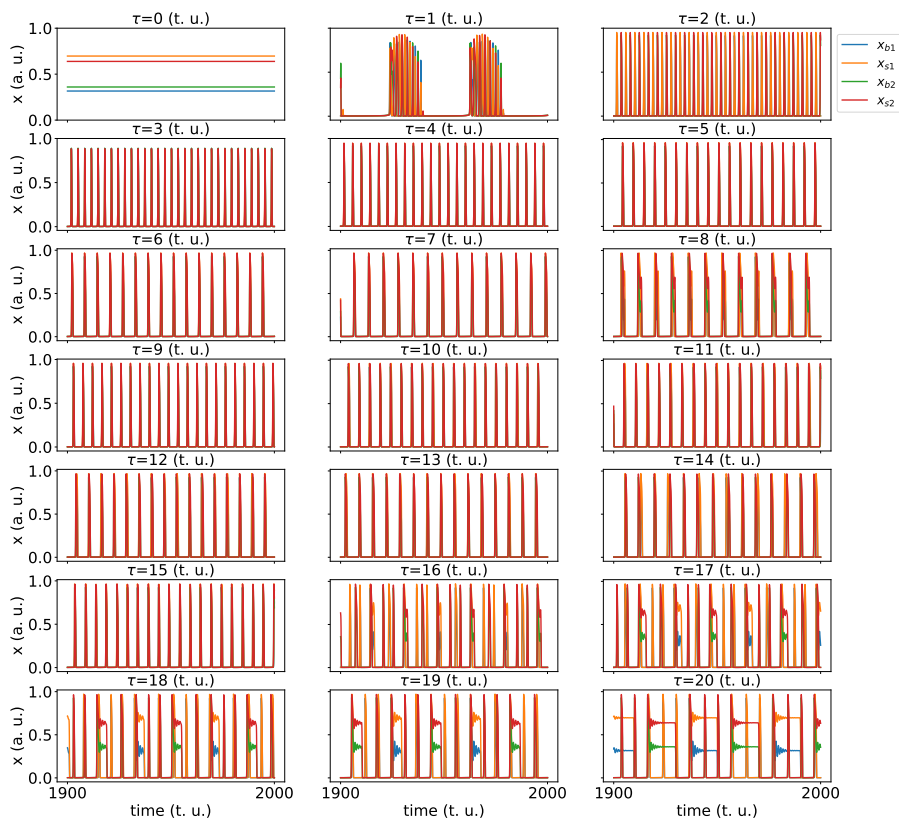


Figura 7.6: Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *dimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés.

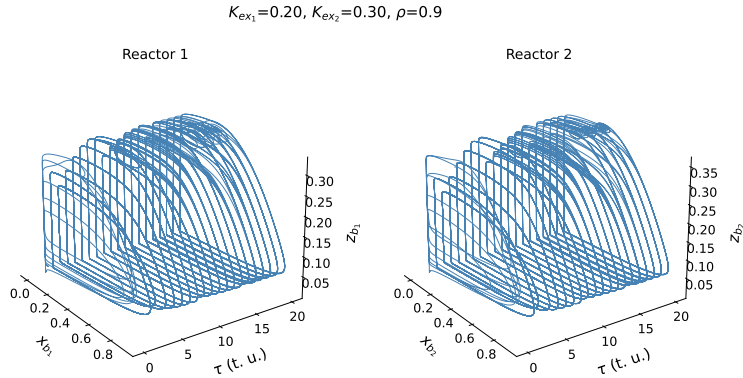


Figura 7.7: Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización y los representados por (4) son *mixtos* entre sincronización o equilibrio y supersincronización. Los estados son iguales en ambos reactores, salvo que los equilibrios y los estados de sincronización tienen distintas amplitudes en cada reactor, no así los de supersincronización, que tienen la misma amplitud en ambos reactores. Además, pueden darse sincronizaciones en fase entre los dos reactores (más comunes), así como sincronización en antifase o en una fase fija cualquiera.

En la Figura 7.9 se muestran series temporales con los distintos comportamientos que se especifican en el diagrama de estado tomando para un valor fijo de $\tau = 1$ y variando los valores de ρ . En la Figura 7.10 se muestran los ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 1$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). En la Figura 7.11 se muestran series temporales con los distintos comportamientos que se especifican en el diagrama de estado tomando para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . En la Figura 7.12 se muestran

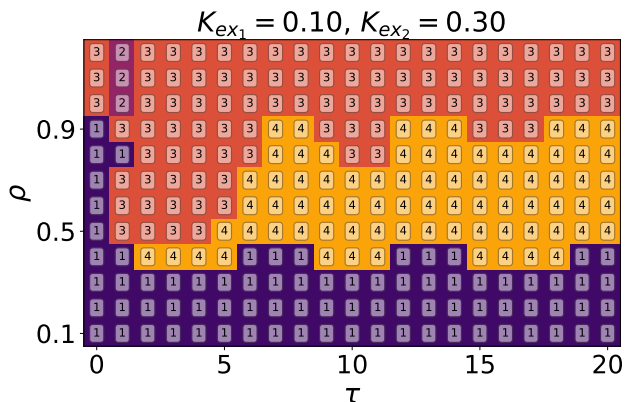


Figura 7.8: Diagrama del espacio de estados hallado mediante simulaciones numéricas con los valores de los parámetros dados por 7.3.2. Los estados representados por (1) corresponden a estados sincronizados, los representados por (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización y los representados por (4) son *mixtos* entre supersincronización y estados sincronizados o de equilibrio.

los ciclos límite que describen las variables $x_b(t)$, $z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

7.4.3. $K_{ex_1} = 0.10, K_{ex_2} = 0.15$

Una vez más, repetimos la misma exposición que las subsecciones anteriores, pero con osciladores con otros valores de K_{ex_σ} . Para densidades bajas, partimos de los dos reactores en distinto estado cuando están aislados: el reactor 1 en estado de sincronización y el reactor 2 en equilibrio estacionario. Al ir aumentando la densidad, el reactor 1 aislado pasaría de una región correspondiente a un estado de sincronización a una de supersincronización (véase la Figura 6.1 (a)). Por otra parte, el reactor 2 aislado pasaría de una región de equilibrio estable a una de sincronización y, de ahí, a una de supersincronización (Figura 6.1 (a)).

En la Figura 7.13 podemos ver el diagrama de estados obtenidos

$$K_{ex_1}=0.10, K_{ex_2}=0.30, \tau=1 \text{ (t. u.)}$$

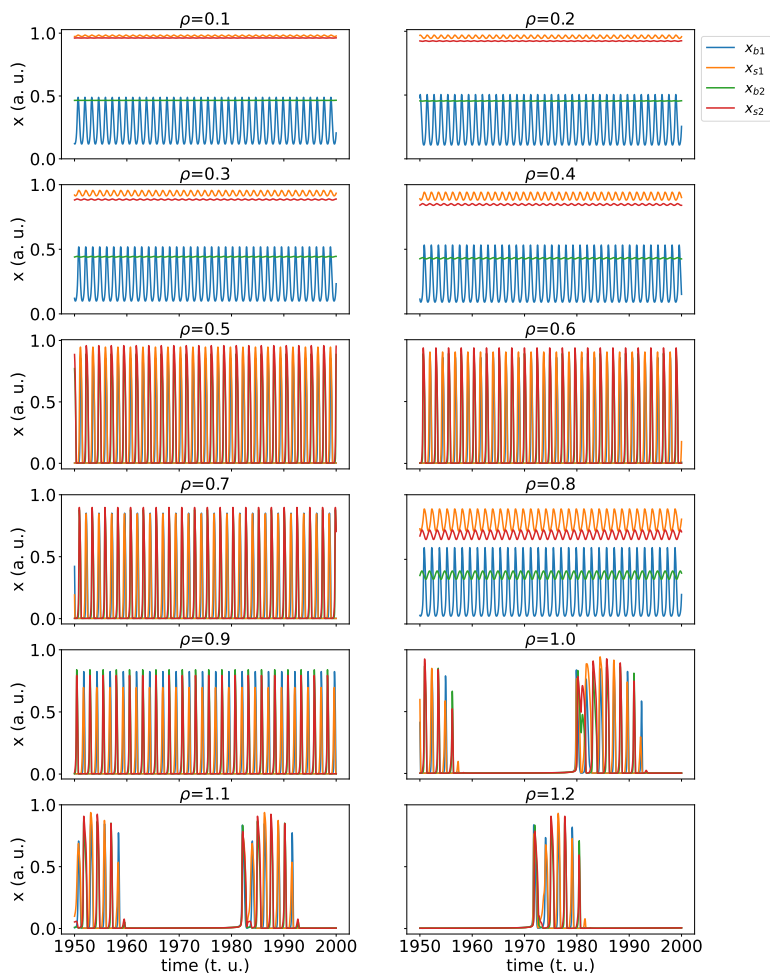


Figura 7.9: Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\tau = 1$ y variando los valores de ρ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *adimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés.

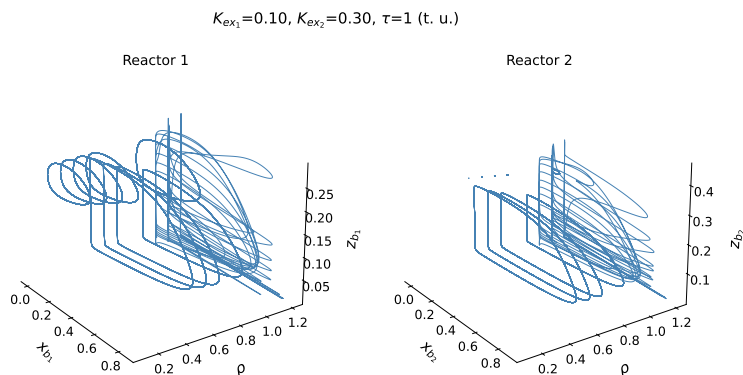


Figura 7.10: Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 1$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

por simulación numérica. Los estados representados por (1) corresponden a estados sincronizados, los representados (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización, los representados por (4) son *mixtos* entre sincronización y supersincronización y los representados por (5) son estados de sincronización con pulsaciones (más pronunciada en el reactor 2) debido, presumiblemente, a la proximidad de las dos frecuencias de las oscilaciones acopladas. Los estados son iguales en ambos reactores, salvo que los equilibrios y los estados de sincronización tienen distintas amplitudes en cada reactor, no así los de supersincronización, que tienen la misma amplitud en ambos reactores.

En la Figura 7.14 se muestran series temporales con los distintos comportamientos que se especifican en el diagrama de estado tomando para un valor fijo de $\tau = 1$ y variando los valores de ρ . En la Figura 7.15 se muestran los ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 1$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). Se observa que pueden darse sincronizaciones en fase entre los dos reactores

$$K_{ex_1}=0.10, K_{ex_2}=0.30, \rho=0.9$$

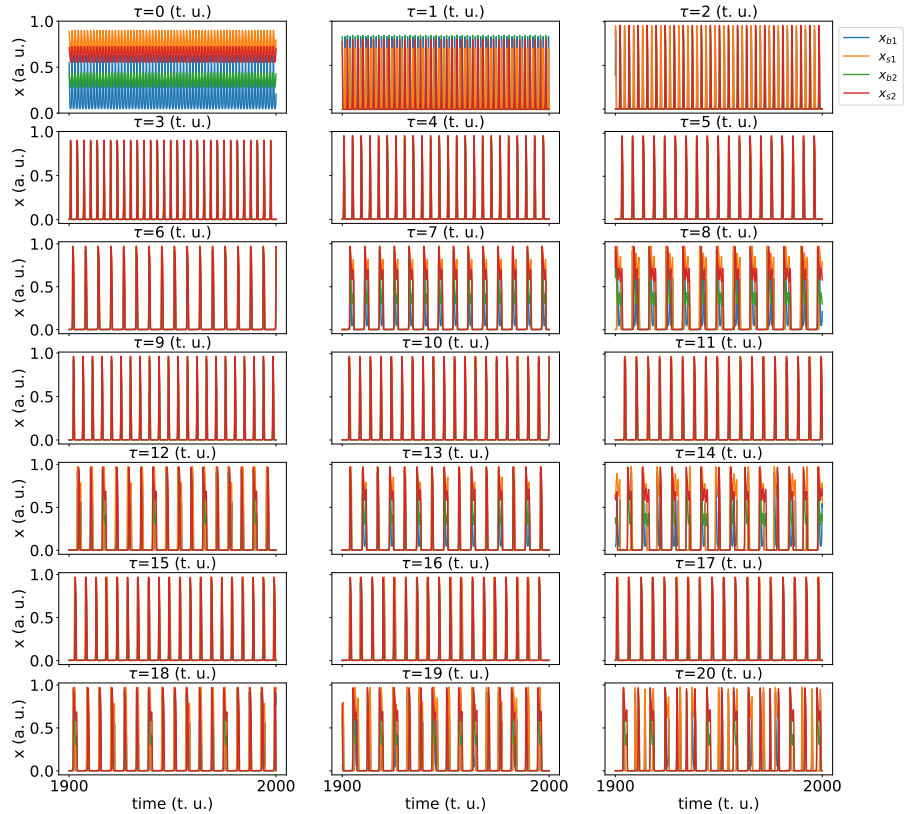


Figura 7.11: Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a.u.), por *adimensional units*, y (t.u.), por *time units*, en inglés.

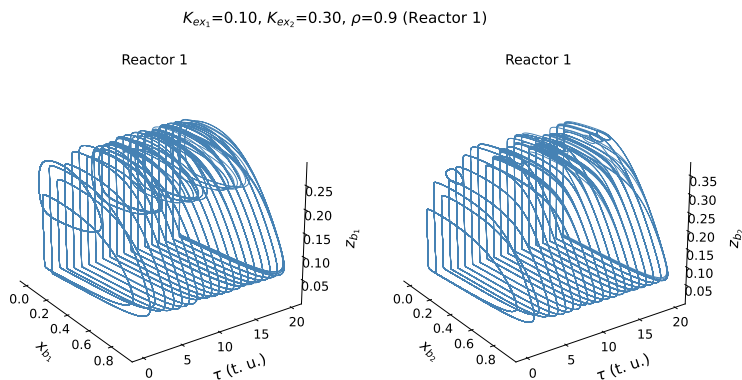


Figura 7.12: Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

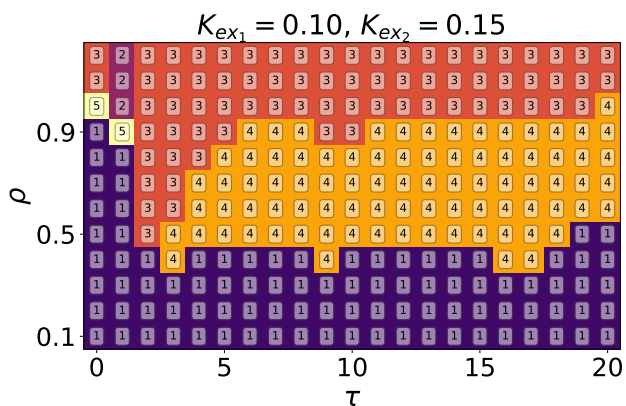


Figura 7.13: Diagrama del espacio de estados hallado mediante simulaciones numéricas con los valores de los parámetros dados por 7.3.2. Los estados representados por (1) corresponden a estados sincronizados, los representados por (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización, los representados por (4) son *mixtos* entre supersincronización y estados sincronizados y los representados por (5) son estados sincronizados que muestran pulsaciones.

$$K_{ex_1}=0.10, K_{ex_2}=0.15, \tau=1 \text{ (t. u.)}$$

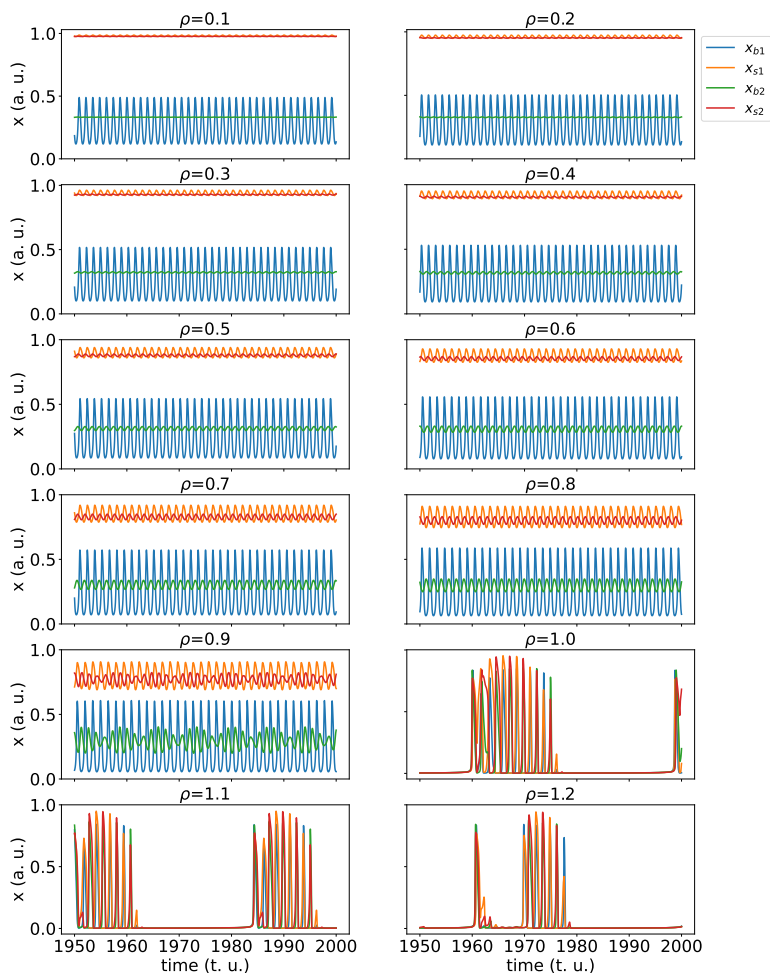


Figura 7.14: Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\tau = 1$ y variando los valores de ρ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a.u.), por *adimensional units*, y (t.u.), por *time units*, en inglés.

(más comunes, como para $\tau = 3$, $\tau = 8$), así como sincronización en antifase (como para $\tau = 2$, $\tau = 17$). En la Figura 7.16 se muestran

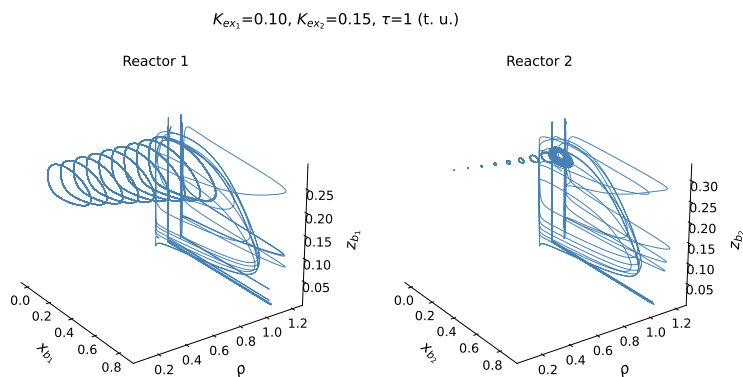


Figura 7.15: Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 1$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

series temporales con los distintos comportamientos que se especifican en el diagrama de estado tomando para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . En la Figura 7.17 se muestran los ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha).

7.5. DISCUSIÓN

En el capítulo anterior se estudió el comportamiento de un reactor (aislado), de los que ahora estudiamos en este capítulo cuando los acoplamos con un retardo temporal. En Figura 6.1 (a) se puede observar el estado del reactor cuando los osciladores tienen un determinado valor de K_{ex} y de ρ . Así, se puede comprobar que, cuando tomamos un par de valores $K_{ex1} = 0.20$, $K_{ex2} = 0.30$ y vamos aumentando la densidad, los osciladores del reactor 1 aislado

$$K_{ex_1}=0.10, K_{ex_2}=0.15, \rho=0.9$$

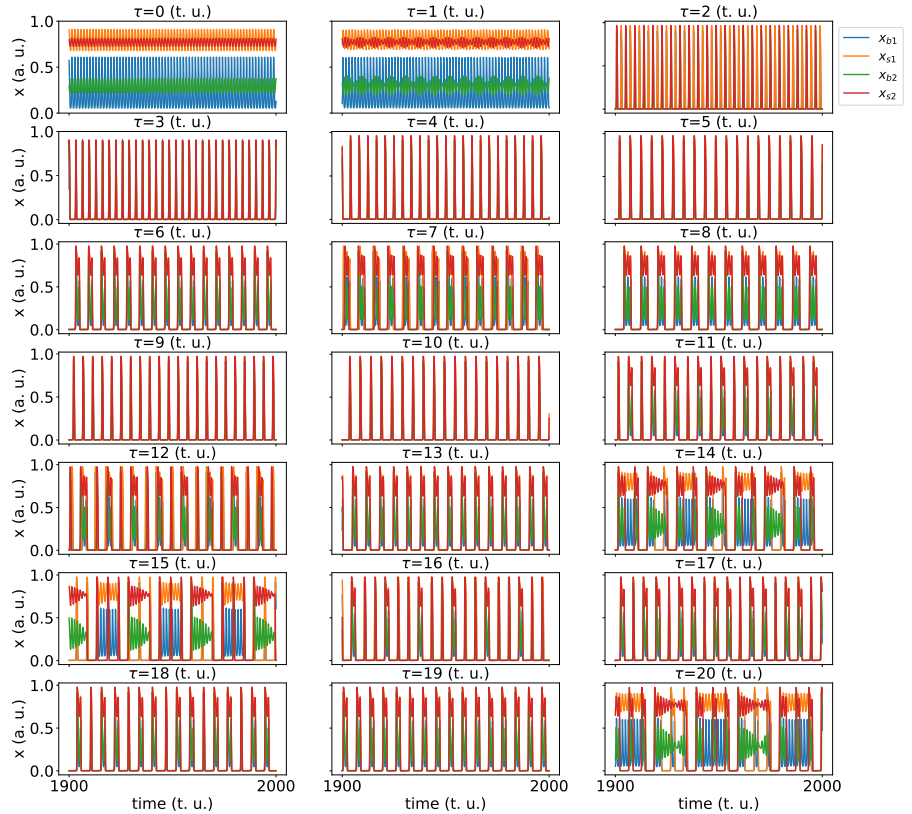


Figura 7.16: Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *adimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés.

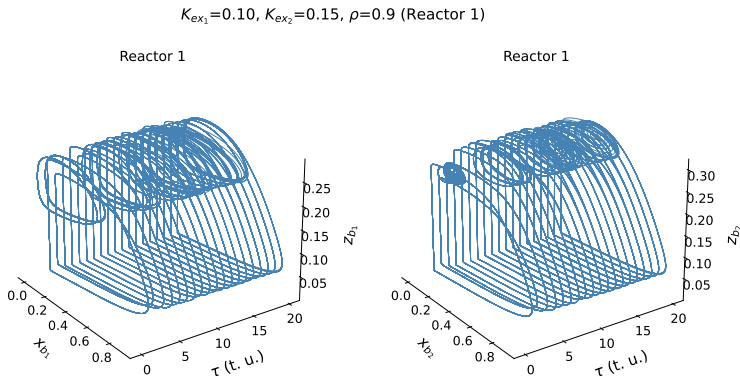


Figura 7.17: Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). En estas figuras se observa más claramente la alternancia entre dos ciclos distintos debido a la bifurcación de toro.

pasarán de estados de equilibrio a estados de sincronización y, de éstos, a estados de supersincronización, mientras que los osciladores del reactor 2 pasarán de estados de equilibrio a estados de supersincronización. Para un reactor aislado con $K_{ex_1} = 0.10$, los osciladores pasan de un estado de sincronización a otro de supersincronización. Y para un reactor aislado con $K_{ex_2} = 0.15$, los osciladores pasan de un estado de equilibrio a uno de sincronización y, de aquí, a otro de supersincronización. Cuando conectamos los dos reactores, como cabe esperar aun cuando el acoplamiento tuviese lugar sin retardo temporal, el medio activo que llega de un reactor con oscilaciones a otro en equilibrio, induce oscilaciones en el último. Pero, como se espera en los sistemas complejos, al ir introduciendo nuevos parámetros como son los retardos temporales, comienzan a surgir comportamientos nuevos, algunos esperables, como lo que hemos llamado estados *mixtos* (una especie de biestabilidad entre estados de supersincronización y estados de equilibrio o de sincronización) e incluso estados en ráfagas (o grupos) de oscilaciones o el exótico estado de oscilaciones sincronizadas con modulación

periódica en amplitud (pulsaciones).

Así, por un lado vemos que el hecho de intercambiar medio activo ya produce oscilaciones y fenómenos de sincronización entre los dos reactores, incluso en el caso en que los dos reactores estuviesen en estado de equilibrio cuando están aislados. Por otro lado, la tendencia de los reactores es la de sincronizarse entre sí, ya sea de forma sincronizada, supersincronizada o *mixta* (con esa especie de biestabilidad o de estado resonante de modo supersincronizado a sincronizado o equilibrio) y que podría explicarse teóricamente por los cruces de las ramas de bifurcación de toro que surgen de la bifurcaciones Hopf-Hopf y de las ramas de bifurcaciones de punto de silla periódicas que surgen de las bifurcaciones de Hopf generalizadas, así como las ramas de bifurcaciones de Hopf que surgen de ambas.

7.6. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado el acoplamiento, con retardo temporal, de dos poblaciones de osciladores químicos. Si bien el comportamiento de una de estas poblaciones (osciladores BZ en un reactor) ha sido estudiada en el capítulo anterior, se observan nuevos comportamientos cuando se acoplan dos poblaciones, como cabía esperar. Además, dado que existe un retardo temporal en el acoplamiento, algunos de los comportamientos son especialmente novedosos desde el punto de vista de la dinámica de sistemas y permiten aportar una base matemática y física a fenómenos ya observados en la naturaleza.

Se ha predicho, mediante un análisis de bifurcaciones y continuación, el comportamiento dinámico del sistema observado mediante modelización y simulación numérica. Algunos de estos comportamientos son especialmente novedosos, como la bifurcación de Hopf-Hopf de la cual surgen ramas de bifurcación de toro que produce alternancia entre ciclos límite de distinto periodo y amplitud.

Se han reproducido, a partir de modelos matemáticos y simulación numérica, la interacción entre las poblaciones según la densidad

de las mismas y el retardo temporal que revelan los comportamientos predichos teóricamente. Entre estos comportamientos está la inducción de oscilaciones en poblaciones en equilibrio gracias al intercambio de medio activo con retardo temporal, así como distintos tipos de sincronización de las poblaciones: sincronización en fase o en antifase, supersincronización en fase o en antifase, pulsaciones, estados de sincronización *mixta* o biestable, etc.

Así, el hecho de disponer de parámetros fácilmente manipulables como son el retardo temporal en el intercambio de medio activo y la densidad de los reactores, abre un interesante campo en el control del comportamiento de poblaciones de osciladores químicos. Ya que algunos de estos comportamientos, debidos a retardos temporales, ya han sido observados en campos de aplicación biomédica, como en la comunicación de grupos de neuronas o en la regulación del ciclo glucémico a partir de la interacción entre islotes del páncreas, nuestro estudio puede dar apoyo teórico modelizando estos comportamientos y abriendo una puerta al control práctico de enfermedades o comportamientos anómalos.

8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES

Se ha formulado un nuevo modelo de *oregonator* en el que se ha incorporado la temperatura como variable a través de un balance energético. Se ha comprobado que este modelo se ajusta a los resultados obtenidos hasta ahora y que reproducen resultados que se han publicado en trabajos previos. Se han usado fluctuaciones aditivas consistentes en radiación infrarroja modulada periódicamente para controlar la dinámica del sistema. Se ha demostrado mediante simulación numérica que el sistema presenta resonancia y oscilaciones mantenidas incluso cuando el sistema se encuentra en estado no oscilatorio. Esto permite abrir la puerta a extender este mecanismo de control a osciladores bioquímicos (*relojes* biológicos). Asimismo, se han obtenido leyes de potencias que relacionan la frecuencia de resonancia y el calor intercambiado con el ambiente de forma que nos permiten sugerir una ley alométrica asociada al ritmo metabólico celular y al intercambio de calor con el ambiente.

Se aumenta el nivel de complejidad, para lo que se consideraron un conjunto de osciladores acoplados a través de un medio activo. Así, se ha modelizado matemáticamente una población de osciladores químicos en un medio activo mediante redes complejas y se ha generalizado la ley de difusión incluyendo términos de difusión cruzada. A partir de este modelo, se ha podido demostrar la existencia de patrones de Turing no localizadas, hasta ahora no observadas para este sistema, y que pueden ayudar a entender ciertos fenómenos naturales.

Se continúa avanzando aumentando la complejidad, esta vez tomando osciladores que son diferentes, para lo que se ha realizado un estudio experimental de dos osciladores químicos no idénticos en un medio activo y se ha descrito cómo estos osciladores, diferentes en tamaño y carga de catalizador, son capaces de sincronizarse y cómo se hace más complejo el estado de sincronización en función de la distancia entre ellos: desde una sincronización completa a corta distancia hasta pérdida de sincronización a larga distancia pasando por estados más exóticos de sincronización a distancias intermedias.

De nuevo, volvemos al anterior nivel de complejidad basado en el número de osciladores de la población, pero buscando una mayor base en la dinámica de sistemas para entender su comportamiento. Se ha demostrado el papel fundamental del medio activo en el que está inmersa una población de osciladores químicos. Gracias al papel del medio activo se han podido explicar nuevas formas de sincronización observadas (la supersincronización) que no había sido posible hasta ahora. Además, se ha realizado un análisis de bifurcación y continuidad para poder explicar la dinámica del sistema y la transición entre distintos estados de sincronización. También se ha usado un modelo de aproximación de fases que ha sido capaz de poner de manifiesto la discontinuidad en los periodos observada en la transición entre estados de sincronización y supersincronización y se han calculado estos periodos. Se ha podido establecer que estas transiciones de estado (con discontinuidad en los periodos) se deben a una bifurcación de Hopf generalizada que da paso a ciclos límite de distinta naturaleza (Hopf y ciclos límite de punto de silla).

Como último paso en el aumento de la complejidad, se ha propuesto un modelo de acoplamiento con retardo temporal entre dos poblaciones de osciladores mediante el flujo de medio activo de una población a otra. Se ha analizado la dinámica de este sistema y se ha puesto de manifiesto el surgimiento de nuevos e interesantes estados de sincronización que permiten modular en frecuencia y en amplitud las oscilaciones en cada reactor. Gracias al intercambio de medio activo con retardo temporal, las bifurcaciones se hacen más complejas y poco observadas hasta ahora. Las bifurcaciones

principales son las de Hopf-Hopf (con ramas de Hopf y ramas de toro) y las de Hopf generalizadas (con ramas de Hopf y ramas de ciclo límite de punto de silla). El uso del tiempo de retardo como parámetro de control permite modular el comportamiento colectivo de las dos poblaciones.

De esta manera, a lo largo de este trabajo se han ido analizando las diferentes piezas fundamentales o componentes que nos permiten describir cómo interactúan grandes comunidades de osciladores. Para ello, se ha ido estudiando la interacción de un oscilador con una fuente externa oscilante, las interacciones entre dos osciladores diferentes, las interacciones de grandes poblaciones de osciladores en un medio activo y el papel fundamental de este medio activo y, por último, la interacción entre dos de estas grandes poblaciones teniendo en cuenta el retardo temporal. En este estudio se han ido usando distintas técnicas, como la experimentación, simulaciones numéricas, análisis de series temporales, teoría de bifurcaciones, aproximación de fases, redes complejas, etc. Todo ello nos ha llevado a desvelar ciertos comportamientos hasta ahora no observados, como patrones de Turing en poblaciones de osciladores BZ, o a explicar y entender comportamientos recientemente observados como la supersincronización y el papel que juega un medio activo en una población de osciladores, así como la posibilidad de usar el tiempo de retardo del acoplamiento entre dos poblaciones como parámetro de control del comportamiento del sistema.

Nuestros resultados parecen ser de relevancia para entender la forma en la que interactúan comunidades de entidades con dinámica oscilatoria e, incluso, entender la dinámica de interacción entre varias comunidades.

PERSPECTIVAS Y TRABAJO FUTURO

El trabajo realizado hasta ahora nos plantea interesantes campos de exploración y estudio futuro, desde la realización experimental de algunos de los modelos propuestos hasta el estudio de problemas abiertos y la relación con fenómenos similares que se

dan en la naturaleza y especialmente, en la biomedicina.

El modelo de *oregonator* no isoterma está abierto a otros tipos de fluctuaciones como la introducción de ruido, que puede ser empleado como un parámetro de control de la dinámica del sistema (no sólo como una fuente de fluctuaciones) pudiendo esperarse fenómenos de resonancia estocástica y transiciones inducidas por ruido. Asimismo, queda abierto el problema de introducir fluctuaciones en el refrigerante. También es interesante el estudio del comportamiento del sistema según el tamaño del mismo y de la transmisión térmica entre el refrigerante y la reacción química y su posible asociación a leyes alométricas.

También es de sumo interés llevar al plano experimental el modelo de dos reactores con poblaciones de osciladores químicos acopladas y la aplicabilidad de la modulación en frecuencias y amplitud de las poblaciones de osciladores para tareas de cómputo y/o transmisión de información. Este sistema abre la posibilidad a introducir complejidades adicionales en el sistema como otros reactores, introducir asimetrías en los flujos entre reactores (considerando membranas semipermeables), etc. Es de esperar que el incremento de la complejidad (y, por tanto, el acercamiento a la realidad) permita descubrir otras formas de sincronización complejas que puedan dar explicación a fenómenos en la naturaleza y llevar a aplicaciones, por ejemplo, técnicas y biomédicas.

REFERENCIAS

- Acebrón, J. A., Bonilla, L. L., Pérez Vicente, C. J., Ritort, F., and Spigler, R. (2005). The Kuramoto model: A simple paradigm for synchronization phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 77(1):137–185.
- Adablah, J. E., Vinson, R., Roper, M. G., and Bertram, R. (2019). Synchronization of pancreatic islets by periodic or non-periodic muscarinic agonist pulse trains. *PLoS ONE*, 14(2).
- Albert, R. and Barabási, A.-L. (2002). Statistical mechanics of complex networks. *Reviews of Modern Physics*, 74(1):47–97.
- Alvarez-Maubecin, V., García-Hernández, F., Williams, J. T., and Van Bockstaele, E. J. (2000). Functional Coupling between Neurons and Glia. *The Journal of Neuroscience*, 20(11):4091 LP – 4098.
- Bánsági, T., Leda, M., Toiya, M., Zhabotinsky, A. M., and Epstein, I. R. (2009). High-frequency oscillations in the Belousov - Zhabotinsky reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(19):5644–5648.
- Belousov, B. P. (1959). A periodic reaction and its mechanism. *Ref. Radiats. Med. Medgiz, Moscow*, (145).
- Benninger, R. K. P. and Piston, D. W. (2014). Cellular communication and heterogeneity in pancreatic islet insulin secretion dynamics. *Trends in endocrinology and metabolism: TEM*, 25(8):399–406.

- Bo Peng, Vilmos, G., and Showalter, K. (1991). False bifurcations in chemical systems: canards. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 337(1646):275–289.
- Boccaletti, S., Kurths, J., Osipov, G., Valladares, D. L., and Zhou, C. S. (2002). The synchronization of chaotic systems. *Physics Reports*, 366:1–101.
- Bodenstein, C., Heiland, I., and Schuster, S. (2012). Temperature compensation and entrainment in circadian rhythms. *Physical biology*, 9(3):36011.
- Brøns, M. and Bar-Eli, K. (1991). Canard explosion and excitation in a model of the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Journal of Physical Chemistry*, 95(22):8706–8713.
- Carballosa, A., Balsa-Barreiro, J., Garea, A., Garcia-Selfa, D., Miramontes, A., and Munuzuri, A. P. (2021). Risk evaluation at municipality level of a COVID-19 outbreak incorporating relevant geographic data: the study case of Galicia. *Scientific Reports*, 11(1).
- Castets, V., Dulos, E., Boissonade, J., and De Kepper, P. (1990). Experimental Evidence of a Sustained Standing Turing-Type Nonequilibrium Chemical Pattern. *Physical Review Letters*, 64(24):2953–2957.
- Cross, M. C. and Hohenberg, P. C. (1993). Pattern formation outside of equilibrium. *Reviews of Modern Physics*, 65(3):851–1112.
- de Curtis, M. and Avanzini, G. (2001). Interictal spikes in focal epileptogenesis. *Progress in Neurobiology*, 63(5):541–567.
- De Wit, A. (2007). *Spatial Patterns and Spatiotemporal Dynamics in Chemical Systems*, volume 109.

- Dhooge, A., Govaerts, W., Kuznetsov, Y. A., Meijer, H. G. E., and Sautois, B. (2008). New features of the software MatCont for bifurcation analysis of dynamical systems. *Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems*, 14(2):147–175.
- Drescher, K., Leptos, K. C., Tuval, I., Ishikawa, T., Pedley, T. J., and Goldstein, R. E. (2009). Dancing Volvox: Hydrodynamic Bound States of Swimming Algae. *Physical Review Letters*, 102(16):168101.
- Epstein, I. R. and Pojman, J. A. (1998). *An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos*. Oxford University Press TS - Topics in physical chemistry, New York.
- Erdős, P. and Rényi, A. (1960). On the evolution of random graphs. *Bulletin of the International Statitiscal Institute*, 38(4):343–347.
- Ermentrout, B. (2002). *Simulating, Analyzing, and Ani-mating Dynamical Systems: A Guide toXPPAUT for Researchers and Students*. SIAM, Philadelphia.
- Field, R. J., Koros, E., Noyes, R. M., Field, R. J., Koros, E., Noyes, R. M., Field, R. J., Koros, E., and Noyes, R. M. (1972). Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate–Cerium–Malonic Acid System. *Journal of the American Chemical Society*, 94(25):8649–8664.
- Field, R. J. and Noyes, R. M. (1974). Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 60(5):1877–1884.
- Flytzani-Stephanopoulos, M., Schmidt, L. D., and Caretta, R. (1980). Steady-state and transient oscillations in NH₃ on Pt. *Journal of Catalysis*, 64(2):346–355.
- François, P., Despierre, N., and Siggia, E. D. (2012). Adaptive Temperature Compensation in Circadian Oscillations. *PLoS Computational Biology*, 8(7):e1002585.

- Fristoe, T. S., Burger, J. R., Balk, M. A., Khaliq, I., Hof, C., and Brown, J. H. (2015). Metabolic heat production and thermal conductance are mass-independent adaptations to thermal environment in birds and mammals. *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA*, 112(52):15934–15939.
- García-Selfa, D., Ghoshal, G., Bick, C., Pérez-Mercader, J., and Muñuzuri, A. P. (2021). Chemical oscillators synchronized via an active oscillating medium: Dynamics and phase approximation model. *Chaos, Solitons and Fractals*, 145.
- García-Selfa, D., Muñuzuri, A. P., Pérez-Mercader, J., and Simakov, D. S. A. (2019). Resonant Behavior in a Periodically Forced Nonisothermal Oregonator. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(38):8083–8088.
- Ghoshal, G., Muñuzuri, A. P., and Pérez-Mercader, J. (2016). Emergence of a super-synchronized mobbing state in a large population of coupled chemical oscillators. *Scientific Reports*, 6:19186.
- Gillooly, J. F., Brown, J. H., West, G. B., Savage, V. M., and Charnov, E. L. (2001). Effects of size and temperature on metabolic rate. *SCIENCE*, 293(5538):2248–2251.
- Guckenheimer, J. M. and Holmes, P. (1983). Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields. In *Applied Mathematical Sciences*.
- Haddock, S. H. D., Dunn, C. W., Pugh, P. R., and Schnitzler, C. E. (2005). Bioluminescent and Red-Fluorescent Lures in a Deep-Sea Siphonophore. *Science*, 309(5732):263 LP – 263.
- Hesse, J., Schleimer, J.-H., and Schreiber, S. (2017). Qualitative changes in phase-response curve and synchronization at the saddle-node-loop bifurcation. *Physical Review E*, 95(5):52203.

- Kiss, I. Z., Zhai, Y., and Hudson, J. L. (2005). Predicting Mutual Entrainment of Oscillators with Experiment-Based Phase Models. *Phys. Rev. Lett.*, 94(24):248301.
- Krinsky, V. (1984). Self-Organization Autowaves and Structures Far from Equilibrium.
- Krupa, M. and Szmolyan, P. (2001). Relaxation oscillation and canard explosion. *Journal of Differential Equations*, 174(2):312–368.
- Kuramoto, Y. (1984). *Chemical Oscillations, Waves, and Turbulence*. Springer.
- Lengyel, I., Rabai, G., and Epstein, I. R. (1990). Experimental and modeling study of oscillations in the chlorine dioxide-iodine-malonic acid reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 112(25):9104–9110.
- Mackie, G. O., Pugh, P. R., and Purcell, J. E. (1988). Siphonophore Biology. volume 24, pages 97–262. Academic Press.
- Masia, M., Marchettini, N., Zambrano, V., and Rustici, M. (2001). Effect of temperature in a closed unstirred Belousov-Zhabotinsky system. *Chemical Physics Letters*, 341(3-4):285–291.
- McCullen, N. and Wagenknecht, T. (2016). Pattern Formation on Networks: from Localised Activity to Turing Patterns. *Scientific Reports*, 6:27397.
- Miller, S. M. (2010). Volvox, Chlamydomonas, Evolution of Multicellularity | Learn Science at Scitable. *Nature Education*.
- Murray, J. D. (1993). *Mathematical Biology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd edition.
- Murray, J. D. (2003). *Mathematical Biology II: Spatial Models and Biomedical Applications*. Springer, Berlin.

- Mussa Juane, M., García-Selfa, D., and Muñuzuri, A. P. (2020). Turing instability in nonlinear chemical oscillators coupled via an active medium. *Chaos, Solitons and Fractals*, 133.
- Nakao, H. (2016). Phase reduction approach to synchronisation of nonlinear oscillators. *Contemporary Physics*, 57(2):188–214.
- Nakao, H. and Mikhailov, A. S. (2010). Turing patterns in network-organized activator–inhibitor systems. *Nature Physics*, 6:544.
- Nicolis, G. (1995). *Introduction to Nonlinear Science*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Nicolis, G. and Nicolis, C. (2011). *Foundations of Complex Systems*. WORLD SCIENTIFIC.
- Novak, J., Thompson, B. W., Wilson, M. C., Taylor, A. F., and Britton, M. M. (2011). Low frequency temperature forcing of chemical oscillations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(26):12321–12327.
- Oliveira, H. M. and Melo, L. V. (2015). Huygens synchronization of two clocks. *Scientific Reports*, 5(1):11548.
- Petit, J., Lauwens, B., Fanelli, D., and Carletti, T. (2017). Theory of Turing Patterns on Time Varying Networks. *Physical Review Letters*, 119(14):148301.
- Petkoski, S. and Jirsa, V. K. (2019). Transmission time delays organize the brain network synchronization. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377(2153):20180132.
- Pietras, B. and Daffertshofer, A. (2019). Network dynamics of coupled oscillators and phase reduction techniques. *Physics Reports*, 819:1–105.

- Pikovsky, A., Rosenblum, M., and Kurths, J. (2001). *Synchronization: A Universal Concept in Nonlinear Sciences*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Prigogine, I. and Nicolis, G. (1985). Self-Organisation in Nonequilibrium Systems: Towards A Dynamics of Complexity. In Hazewinkel, M., Jurkovich, R., and Paelinck, J. H. P., editors, *Bifurcation Analysis: Principles, Applications and Synthesis*, pages 3–12. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Prince, D. A. and Connors, B. W. (1986). Mechanisms of interictal epileptogenesis. *Advances in neurology*, 44:275–299.
- Pullela, S. R., Cristancho, D., He, P., Luo, D., Hall, K. R., and Cheng, Z. (2009). Temperature dependence of the Oregonator model for the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(21):4236–4243.
- Rosenblum, M., Pikovsky, A., Kurths, J., Schäfer, C., and Tass, P. A. (2001). Chapter 9 Phase synchronization: From theory to data analysis. In Moss, F. and Gielen, S., editors, *Handbook of Biological Physics*, volume 4, pages 279–321. North-Holland.
- Ruoff, P. (1995). Antagonistic balance in the Oregonator - About the possibility of temperature-compensation in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Physica D*, 84(International Workshop on Dynamism and Regulation in Nonlinear Chemical Systems):204–211.
- Ruoff, P., Vinsjevnik, M., Monnerjahn, C., and Rensing, L. (1999). The Goodwin oscillator: on the importance of degradation reactions in the circadian clock. *Journal of biological rhythms*, 14(6):469–479.
- Scheintuch, M. (1981). Oscillatory states in the oxidation of carbon-monoxide on platinum. *AIChE Journal*, 27(1):20–25.

- Serna, H., Muñuzuri, A. P., and Barragán, D. (2017). Thermodynamic and morphological characterization of Turing patterns in non-isothermal reaction-diffusion systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(22):14401–14411.
- Simakov, D. S. and Pérez-Mercader, J. (2013a). Effect of noise correlation on noise-induced oscillation frequency in the photosensitive belousov-zhabotinsky reaction in a continuous stirred tank reactor. *Journal of Physical Chemistry A*, 117(51):13999–14005.
- Simakov, D. S. and Pérez-Mercader, J. (2013b). Noise induced oscillations and coherence resonance in a generic model of the nonisothermal chemical oscillator. *Scientific Reports*, 3:1–10.
- Srinivasan, K., Senthilkumar, D. V., Murali, K., Lakshmanan, M., and Kurths, J. (2011). Synchronization transitions in coupled time-delay electronic circuits with a threshold nonlinearity. *Chaos*, 21(2).
- Strogatz, S. (2003). *Sync: The Emerging Science of Spontaneous Order*. Hyperion Press.
- Strogatz, S. H. (2018). *Nonlinear Dynamics and Chaos*. CRC Press.
- Taylor, A. F., Tinsley, M. R., and Showalter, K. (2015). Insights into collective cell behaviour from populations of coupled chemical oscillators. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(31):20047–20055.
- Taylor, A. F., Tinsley, M. R., Wang, F., Huang, Z., and Showalter, K. (2009). Dynamical Quorum Sensing and Synchronization in Large Populations of Chemical Oscillators. *Science*, 323(5914):614 LP – 617.
- Taylor, A. F., Tinsley, M. R., Wang, F., and Showalter, K. (2011). Phase Clusters in Large Populations of Chemical Oscillators. *Angewandte Chemie*, 123(43):10343–10346.

- Tinsley, M., Taylor, A., Huang, Z., Wang, F., and Showalter, K. (2010). Dynamical quorum sensing and synchronization in collections of excitable and oscillatory catalytic particles. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 239(11):785–790.
- Tinsley, M. R., Nkomo, S., and Showalter, K. (2012). Chimera and phase-cluster states in populations of coupled chemical oscillators. *Nature Physics*, 8:662.
- Turing, A. M. (1952). The Chemical Basis of Morphogenesis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 237(641):37–72.
- Tyson, J. J. (1979). Oscillations, Bistability, and Echo Waves in Models of the Belousov-Zhabotinskii Reaction. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 316(1):279–295.
- Vanag, V. K. and Epstein, I. R. (2009). Cross-diffusion and pattern formation in reaction–diffusion systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(6):897–912.
- Vidal-Franco, I., Guiu-Souto, J., and Muñuzuri, A. P. (2019). Social media enhances languages differentiation: a mathematical description. *Royal Society Open Science*, 4(5):170094.
- Walgraef, D. (1997). *Spatio-Temporal Pattern Formation*. Springer New York, New York, NY.
- Walker, T. J. (1969). Acoustic synchrony: Two mechanisms in the snowy tree cricket. *Science*, 166(3907):891–894.
- Watts, D. J. and Strogatz, S. H. (1998). Collective dynamics of ‘small-world’ networks. *Nature*, 393(6684):440–442.
- West, G. B. and Brown, J. H. (2005). The origin of allometric scaling laws in biology from genomes to ecosystems: towards a quantitative unifying theory of biological structure and organization. *JOURNAL OF EXPERIMENTAL BIOLOGY*, 208(9):1575–1592.

- West, G. B., Woodruff, W. H., and Brown, J. H. (2002). Allometric scaling of metabolic rate from molecules and mitochondria to cells and mammals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(Colloquium of the National-Academy-of-Science on Self-Organized Complexity in the Physical, Biological, and Social Sciences):2473–2478.
- Winfree, A. (1980). *The geometry of biological time*. New York, NY. Springer New York.
- Wolfrum, M. (2012). The Turing bifurcation in network systems: Collective patterns and single differentiated nodes. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 241(16):1351–1357.
- Yoshikawa, K., Aihara, R., and Agladze, K. (1998). Size-Dependent Belousov-Zhabotinsky Oscillation in Small Beads. Technical report.
- Zhabotinsky, A. M. (1964). Periodic course of the oxidation of malonic acid in a solution (studies on the kinetics of Belousov’s reaction). *Biofizika*, 9:306–311.
- Zhong, S. and Xin, H. (2000). Internal Signal Stochastic Resonance in a Modified Flow Oregonator Model Driven by Colored Noise. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(2):297–300.

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Ejemplos básicos de bifurcaciones. (a) Bifurcación de punto de silla. (b) Bifurcación transcritical. (c) Bifurcación de horquilla supercrítica. (d) Bifurcación de horquilla subcrítica.	4
1.2. Algunos patrones espacio-temporales. (a) Estructuras de Hopf (simulación numérica de una reacción-difusión autocatalítica cúbica o CARD). (b) Patrones de Turing obtenidos experimentalmente en una reacción CDIMA. (c) y (d) Distintos patrones de Turing (simulación numérica de una reacción CARD). (e) y (f) Ondas obtenidas experimentalmente para una reacción de Belousov-Zhabotinsky. Imágenes cedidas por el Dr. Alberto P. Muñuzuri.	9
1.3. Simulaciones numéricas para la reacción CDIMA. Para un valor del parámetro $a = 10$, la bifurcación de Hopf tiene lugar para $b_c = 3.5$. (a) Trayectoria en el espacio de las fases y (b) evolución temporal de x para $b < b_c$, esto es, ciclo límite y oscilaciones. (c) Trayectoria en el espacio de las fases y (d) evolución temporal de x para $b > b_c$, esto es, caída al estado de equilibrio. Nótese que las isoclinas nulas no cambian, en este caso, al variar el parámetro b , pues dependen exclusivamente del parámetro a y éste no cambia en esta bifurcación.	11

1.4. Ciclo de Krebs [https://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo_de_Krebs].	12
1.5. Mecanismo FKN de la reacción de Belousov-Zhabotinsky [Field et al., 1972].	13
1.6. El <i>oregonator</i> . Esquema del modelo simplificado del mecanismo FKN [Field and Noyes, 1974].	15
1.7. Esquema, dibujado por el propio Huygens, del montaje experimental de la sincronización de dos relojes de péndulo a través de un madero del cual colgaban.	19
1.8. Red aleatoria con $N = 70$ nodos y probabilidad de conexión $p = 0.2$. A la derecha podemos ver representada la distribución de los grados de la red.	23
1.9. Red de mundo pequeño con $N = 40$ y $m = 4$ en la cual hemos ido tomando $p = 0$, $p = 0.3$ y $p = 1$. A la derecha podemos ver representadas las distribuciones de los grados de la red que, aunque vas cambiando, su grado medio ($\langle k \rangle = 4$) no cambia.	25
1.10. Red libre de escala: los nodos nuevos tienen mayor probabilidad de conectarse a los nodos con mayor grado de los ya existentes. A la derecha podemos ver representada la distribución de los grados de la red (en escala logarítmica), en la cual se puede apreciar que la distribución sigue una ley de escala.	26
1.11. Anomalía en los patrones de la piel de una cebra. Foto cortesía del Dr. J. Carlos Mouriño Gallego, tomada en Kenia en 2019.	27
3.1. Esquema del reactor agitado de flujo continuo y refrigerado considerado en el capítulo.	41
3.2. Diagrama de fases del <i>oregonator</i> no isoterma teniendo en cuenta los términos de calores de reacción y de refrigeración, pero sin forzamiento externo debido a radiación infrarroja. La línea negra marca la bifurcación de Hopf [García-Selfa et al., 2019].	48

3.3. Bifurcación de Hopf. Se representa la amplitud de la oscilación ($x_{\text{máx.}} - x_{\text{mín.}}$) frente a la temperatura del refrigerante (T_c) con $A_0 = 0.24$, $B_0 = 0.18$ y un valor dado de H_0 ($H_0 = 0.10$), mostrando la bifurcación de Hopf a 296.3 K. En el recuadro se observa el periodo de las oscilaciones frente a T_c [García-Selfa et al., 2019]. 49

3.4. Respuesta del sistema a un forzamiento sinusoidal con $f_f = 0.000045$ Hz. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de las concentraciones adimensionales de activador, inhibidor y catalizador. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L y $A_f = 0.018$ kW/L [García-Selfa et al., 2019]. 51

3.5. Respuesta del sistema sin forzamiento. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de la concentración adimensionales del activador. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0$ kW/L [García-Selfa et al., 2019]. 51

3.6. Respuesta del sistema a un forzamiento constante. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de las concentraciones adimensionales de activador, inhibidor y catalizador. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L [García-Selfa et al., 2019]. 52

- 3.7. Respuesta del sistema a un forzamiento sinusoidal con $f_f = 0.000045$ Hz. Se muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor y de las concentraciones adimensionales de activador, inhibidor y catalizador. Las líneas punteadas en las figuras de la izquierda corresponde na la temperatura a la cual tiene lugar la bifurcación de Hopf: $T = 296.3$ K. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L y $A_f = 0.018$ kW/L [García-Selfa et al., 2019]. . . . 53
- 3.8. Curvas de resonancia obtenidas para distintos valores de l coeficiente de transmisión superficial del calor (U). En la columna izquierda se muestra la temperatura del reactor frente a la frecuencia normalizada (la línea punteada corresponde a la temperatura a la cual tiene lugar la bifurcación de Hopf: $T = 296.3$ K). En la columna derecha se muestra la amplitud de la concentración adimensional del activador frente a la frecuencia normalizada. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L y $A_f = 0.018$ kW/L. La frecuencia natural es $f_0 = 0.00459$ Hz[García-Selfa et al., 2019]. 55
- 3.9. Curvas de resonancia para distintos valores del coeficiente de transmisión superficial del calor (U). El recuadro muestra la frecuencia de resonancia normalizada frente al coeficiente de transmisión superficial del calor: la curva punteada muestra el ajuste que cumple la ley de potencias $U = 5.817 (f_f/f_0)_{peak}^{5.817} + 4.463$. Los valores empleados de los parámetros son: $H_0 = 0.1$ M, $T_c = 283$ K, $U = 10$ J m⁻²K⁻¹, $R_{IR_0} = 0.028$ kW/L y $A_f = 0.018$ kW/L. La frecuencia natural es $f_0 = 0.00459$ Hz [García-Selfa et al., 2019]. . . 56

3.10. Representación de los valores de las frecuencias de resonancia normalizadas frente a la tasa de transferencia de calor (circuitos rojos) y de la curva de ajuste (línea discontinua). Para los cálculos se ha tomado un área $S = 1 \text{ dm}^2$. Obsérvese el magnífico ajuste a una ley de potencias. 59

3.11. Representación de las diferencias entre las temperaturas medias y la del refrigerante frente a la tasa de transferencia de calor (circuitos azules) y de la curva de ajuste (línea discontinua). Para los cálculos se ha tomado un área $S = 1 \text{ dm}^2$. Obsérvese el magnífico ajuste a una ley de potencias. 60

4.1. Distribución de la conectividad en la red. Representación de la red con **(a)** $p = 0.01$ y **(b)** $p = 0.5$ (sólo se representan el 10 % de los nodos para facilitar la observación). Se muestra la conectividad de cada nodo para **(c)** $p = 0.01$ y **(d)** $p = 0.5$ [Mussa Juane et al., 2020]. 70

4.2. Evolución de la concentración del activador ($x(t)$) bajo condiciones de inestabilidad de Turing. En la columna de la izquierda se muestran los grafos de la red para tres tiempos: **(a)** $t = 0$ u. t., **(c)** $t = 80$ u. t. y **(e)** $t = 1000$ u. t. (u. t. = unidades de tiempo adimensionales). El color de cada nodo se corresponde con la concentración según el mapa de la derecha. La columna de la derecha (**(b)**, **(d)** y **(f)**) representa el valor de x para cada nodo, correspondiendo a los mismos tiempos que los representados en la columna derecha (con el mismo código de color). A $t = 0$ u. t. el sistema con $n + 1$ nodos está en estado estacionario (a, b) con una pequeña perturbación de hasta el 10 % (mediante un ruido distribuido uniformemente). Este estado perturbado evoluciona en el tiempo a dos estados claramente diferenciados (dos últimas filas de la figura). Una vez se alcanza la situación (e, f), el sistema permanece estable. Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 10$, $\delta = 1000$, $h = 7$, $K_{\text{ex}} = 1$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $p = 0.01$, $n = 1000$ [Mussa Juane et al., 2020]. 74

4.3. Histograma con los valores de x de cada nodo bajo condiciones de inestabilidad de Turing para: (a) $t = 0$ u. t., (b) $t = 40$ u. t., (c) $t = 80$ u. t. y (d) $t = 1000$ u. t. (estado estacionario final). Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 10$, $\delta = 1000$, $h = 7$, $K_{\text{ex}} = 1$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $n = 1000$ y $p = 0.01$ [Mussa Juane et al., 2020]. . 75

4.4. Evolución temporal de $x(t)$ para las 1000 cuentas de resina (nodos) con el mismo mapa de color empleado en Figura 4.2. (Con los mismos valores de los parámetros que en la Figura 4.2) [Mussa Juane et al., 2020]. 76

- 4.5. **(a)** Distintos estados en el espacio de parámetros K_{ex} vs. p (log-log). Cada estado observado viene descrito por la evolución temporal de $x(t)$ mostrados en (b) y (c). **(b)** Muerte de oscilaciones: todos los nodos dejan de oscilar y acaban en un mismo estado estacionario final y la solución externa (nodo 0) muestra el mismo comportamiento. **(c)** Patrones de Turing no localizados: en el sistema aparecen dos subconjuntos de cuentas con estados finales diferentes. Las líneas continuas representan la evolución de $x(t)$ de las cuentas y las líneas discontinuas la de la solución externa. Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 10$, $\delta = 1000$, $h = 7$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $n = 1000$ [Mussa Juane et al., 2020]. 78
- 4.6. **(a)** Distintos estados en el espacio de parámetros K_{ex} vs. p (log-log). Cada comportamiento viene descrito por la evolución de $x(t)$ en (b), (c), (d) y (e). **(b)** Muerte de oscilaciones. **(c)** Osciladores sincronizados (todas las cuentas sincronizadas, pero con distinta amplitud para la solución externa). **(d)** Estado quimera (algunos nodos sincronizados, otros caóticos, otros estacionarios, etc. **(e)** Muerte de oscilaciones con diferente estado final para la solución externa. Valores de los parámetros: $q = 0.000001$, $\epsilon = 0.001$, $\delta = 0.1$, $h = 0.7$, $\langle V_n \rangle = 0.0001$, $V_s = 0.1$, $a_{12} = -30$, $a_{21} = 0$, $n = 1000$ [Mussa Juane et al., 2020]. 79
- 4.7. Rangos de los factores de crecimiento λ_α para los $3n + 2$ α modos de un sistema con $n = 9$ cuentas frente a los valores de K_{ex} (se representan los máximos y mínimos para cada caso). Se alcanza la inestabilidad de Turing cuando tenemos valores positivos de los factores de crecimiento (en amarillo). ($p = 1$ y el resto de parámetros tienen los mismos valores que en la Figura 4.5) [Mussa Juane et al., 2020]. 80

5.1.	Esquema del montaje experimental usado para observar y medir las oscilaciones de los dos osciladores acoplados.	84
5.2.	Distribución de periodos de los osciladores químicos. (a) Cuentas de entre 150 y 300 μm de diámetro, aproximadamente, cargadas con 1 μmol de ferroína por gramo de cuentas de resina. (b) Cuentas de entre 75 y 150 μm de diámetro, aproximadamente, cargadas con 5 μmol de ferroína por gramo de cuentas de resina. Podemos ver que el periodo de las oscilaciones depende del tamaño de las cuentas de forma aproximadamente lineal: el periodo es menor para cuentas más grandes.	88
5.3.	Datos experimentales. (a) Periodos y (b) razón entre los periodos ($\frac{T_A}{T_B}$) de las oscilaciones en función de la distancia de separación de los centros de las cuentas de resina. En (a) , los círculos azules se corresponden con los osciladores tipo A (las más grandes) y las estrellas naranja con los de tipo B (las más pequeñas). 89	89
5.4.	Datos se las simulaciones numéricas. (a) Periodos y (b) razón entre los periodos ($\frac{T_A}{T_B}$) de las oscilaciones en función de la distancia de separación de los centros de las cuentas de resina. En (a) , los círculos azules se corresponden con los osciladores tipo A (las más grandes) y las estrellas naranja con los de tipo B (las más pequeñas).	89
5.5.	Distintos casos de sincronización obtenidos experimentalmente: (a) Sincronización 1:1, con los osciladores en contacto. (b) Sincronización 1:2, con los osciladores a distancias intermedias. (c) No sincronizados, con los osciladores alejados.	90

5.6. Distintos casos de sincronización obtenidos numéricamente: **(a)** Sincronización 1:1, con los osciladores en contacto. **(b)** Sincronización 3:2, con los osciladores a distancias intermedias. **(c)** No sincronizados, con los osciladores alejados. 91

5.7. Caso **(1)**. Los osciladores están muy próximos entre ellos o en contacto. El acoplamiento es fuerte y los osciladores oscilan sincronizadamente. **(a)** Series temporales de las oscilaciones en la concentración del catalizador: las líneas y puntos azules corresponden a osciladores de tipo **A** y los naranja a los de tipo **B**. **(b)** Evolución temporal del parámetro de orden de Kuramoto. **(c)** Evolución temporal de una sección de los fotogramas que atraviesa diametralmente las cuentas de resina. **(d)** Evolución temporal de la diferencia de fase entre los dos osciladores. 93

5.8. Caso **(2)**. Los osciladores están separados distancias intermedias entre ellos. El acoplamiento es débil y, en este ejemplo, las oscilaciones tienen aproximadamente un periodo el doble la una de la otra. **(a)** Series temporales de las oscilaciones en la concentración del catalizador: las líneas y puntos azules corresponden a osciladores de tipo **A** y los naranja a los de tipo **B**. **(b)** Evolución temporal del parámetro de orden de Kuramoto. **(c)** Evolución temporal de una sección de los fotogramas que atraviesa diametralmente las cuentas de resina. **(d)** Evolución temporal de la diferencia de fase entre los dos osciladores. 94

5.9. Caso **(3)**. Los osciladores están muy alejados entre ellos. No hay acoplamiento y los osciladores no presentan sincronización. **(a)** Series temporales de las oscilaciones en la concentración del catalizador: las líneas y puntos azules corresponden a osciladores de tipo **A** y los naranja a los de tipo **B**. **(b)** Evolución temporal del parámetro de orden de Kuramoto. **(c)** Evolución temporal de una sección de los fotogramas que atraviesa diametralmente las cuentas de resina. **(d)** Evolución temporal de la diferencia de fase entre los dos osciladores.. 95

5.10. Trayectorias los osciladores en el espacio de estado para amplitudes y para las fases. Los ejes horizontales corresponden a los osciladores de tipo **A** y los verticales a los de tipo **B**. **(a)** y **(d)** representan las trayectorias, respectivamente, de las amplitudes y las fases para el caso **(1)**: ciclos bien definidos y magnitudes similares. **(b)** y **(e)** representan las trayectorias, respectivamente, de las amplitudes y las fases para el caso **(2)**: transiciones entre dos ciclos magnitudes dispares. **(c)** y **(f)** representan las trayectorias, respectivamente, de las amplitudes y las fases para el caso **(3)**: ciclos poco definidos y magnitudes similares. 97

6.1. Diagrama del espacio de estados. **(a)** Distintos comportamientos observados en el sistema cuando varían K_{ex} y ρ . **(b)** el mismo diagrama del espacio de estados pero tridimensional, al representar la concentración x_b en el eje vertical [García-Selfa et al., 2021]. . . . 103

6.2. Diagrama del espacio de estados obtenidos experimental y numéricamente en [Ghoshal et al., 2016]. Adaptado con permiso de los autores. 104

6.3. (a) Ciclos límites correspondientes a la transición entre el punto de equilibrio A (muerte de oscilaciones) al punto B de estado de supersincronización pasando por el estado de sincronización entre la bifurcación de Hopf supercrítica, H, y la bifurcación de punto silla de órbitas periódicas, LPC. La línea discontinua A-B corresponde a lo mostrado en la **Figura 6.1a**. (b) Frecuencias correspondientes a estas transiciones [García-Selfa et al., 2021]. 105

6.4. Curvas de respuesta de fases (PRC) para una cuenta con $\rho = 1.2$. Conjunto de parámetros químicos usados: $q = 0.002$, $\epsilon = 0.01$, $\delta = 0.015$, $h = 0.70$ [García-Selfa et al., 2021]. 108

6.5. Dos casos de $H_1(\phi)$ con densidad $\rho = 1.2$ correspondientes a (a) estado sincronizado con $K_{\text{ex}} = 0.033$ y (b) estado supersincronizado con $K_{\text{ex}} = 0.077$. Obsérvese la notable diferencia en las escalas del eje y de ambas figuras [García-Selfa et al., 2021]. 109

6.6. Periodos de los osciladores en función de K_{ex} con densidad $\rho = 1.2$. La discontinuidad en el periodo muestra la transición entre los estados de sincronización y supersincronización [García-Selfa et al., 2021]. 110

6.7. Coeficientes de la serie en senos y cosenos de Fourier. Debido a la diferente naturaleza de los ciclos límite en los estados de sincronización y supersincronización, tenemos diferentes modo en la función de interacción para esos estados [García-Selfa et al., 2021]. 111

7.1. Esquema del sistema de dos reactores acoplados. A representa el caudal del flujo de medio activo entre reactores y τ el tiempo de retardo (lo que tarda el medio activo en llegar de un reactor al otro). 117

- 7.2. Diagrama de bifurcaciones. Se observan numerosas bifurcaciones de Hopf generalizadas y de Hopf-Hopf que van surgiendo, especialmente, conforme se modifica el tiempo de retardo τ . De estas bifurcaciones surgen ramas de bifurcación: de Hopf, de punto de silla periódicas y de toro, algunas de las cuales prácticamente se superponen. (El fin irregular de algunas curvas se debe a inestabilidades numéricas). 121
- 7.3. Diagrama del espacio de estados hallado mediante simulaciones numéricas con los valores de los parámetros dados por 7.3.2. Los estados representados por (0) corresponden a estados de equilibrio, los representados por (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización y los representados por (4) son *mixtos* entre supersincronización y estados de equilibrio. 123
- 7.4. Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\tau = 8$ y variando los valores de ρ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *adimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés. 124
- 7.5. Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 8$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). 125

7.6. Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *adimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés. 126

7.7. Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). 127

7.8. Diagrama del espacio de estados hallado mediante simulaciones numéricas con los valores de los parámetros dados por 7.3.2. Los estados representados por (1) corresponden a estados sincronizados, los representados por (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización y los representados por (4) son *mixtos* entre supersincronización y estados sincronizados o de equilibrio. 128

7.9. Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\tau = 1$ y variando los valores de ρ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *adimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés. 129

7.10. Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 1$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). 130

- 7.11. Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a.u.), por *adimensional units*, y (t.u.), por *time units*, en inglés. 131
- 7.12. Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). 132
- 7.13. Diagrama del espacio de estados hallado mediante simulaciones numéricas con los valores de los parámetros dados por 7.3.2. Los estados representados por (1) corresponden a estados sincronizados, los representados por (2) a estados que muestran ráfagas de oscilaciones supersincronizadas que no logran estabilizarse, los representados por (3) son estados de supersincronización, los representados por (4) son *mixtos* entre supersincronización y estados sincronizados y los representados por (5) son estados sincronizados que muestran pulsaciones. 132
- 7.14. Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\tau = 1$ y variando los valores de ρ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a.u.), por *adimensional units*, y (t.u.), por *time units*, en inglés. 133
- 7.15. Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de ρ con $\tau = 1$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). 134

7.16. Series temporales correspondientes a las concentraciones adimensionales $x_{b,\sigma}(t)$ y $x_{s,\sigma}(t)$ (como todas las $x_{i,\sigma}(t)$ con las mismas para cada reactor, las hemos nombrado en las figuras $x_{b,\sigma}(t)$, como en el sistema reducido de 10 dimensiones). Las series se han tomado para un valor fijo de $\rho = 0.9$ y variando los valores de τ . Las concentraciones y el tiempo son adimensionales, así tenemos (a. u.), por *adimensional units*, y (t. u.), por *time units*, en inglés. 135

7.17. Ciclos límite que describen las variables $x_b(t), z_b(t)$ para distintos valores de τ con $\rho = 0.9$ tanto en el reactor 1 (izquierda) como en el reactor 2 (derecha). En estas figuras se observa más claramente la alternancia entre dos ciclos distintos debidos a la bifurcación de toro. 136

NOTA: Los textos interiores, leyendas, etc. de las figuras se han mantenido en inglés por gestión de recursos, ya que han sido publicadas, o se está preparando su publicación, en revistas internacionales. Las figuras, todas hechas por el autor, que ya han sido publicadas se han usado en esta memoria con el permiso correspondiente de las editoras y que se documenta a continuación.



RightsLink

Resonant Behavior in a Periodically Forced Nonisothermal Oregonator



Author: David García-Selfa, Alberto P. Muñozuri, Juan Pérez-Mercader, et al

Publication: The Journal of Physical Chemistry A

Publisher: American Chemical Society

Date: Sep 1, 2019

Copyright © 2019, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)



Turing instability in nonlinear chemical oscillators coupled via an active medium

Author: Mariamo Mussa Juane, David García-Selfa, Alberto P. Muñozuri

Publication: Chaos, Solitons & Fractals

Publisher: Elsevier

Date: April 2020

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW



Home

Help ▾

Live Chat

Sign in

Create Account



Chemical oscillators synchronized via an active oscillating medium: Dynamics and phase approximation model

Author:

David García-Selfa, Gourab Ghoshal, Christian Bick, Juan Pérez-Mercader, Alberto P. Muñuzuri

Publication: Chaos, Solitons & Fractals

Publisher: Elsevier

Date: April 2021

© 2021 The Authors. Published by Elsevier Ltd.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

© 2022 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Data Security and Privacy](#)
| [For California Residents](#) | [Terms and Conditions](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer-care@copyright.com



La Naturaleza, de forma espontánea, se autoorganiza dando lugar a estructuras altamente complejas que son responsables de muchas funciones importantes para la vida. En muchos de estos sistemas la estructuración aparece como consecuencia de comportamientos cooperativos de sus partes. Existen varios mecanismos que son relevantes para estos procesos, englobando mecanismos de sincronización, mecanismo de Turing, etc.

Por otro lado, el análisis de cómo interaccionan las partes implica considerar diferentes tipos de acoplamientos y de conectividades entre las diferentes partes, es decir, redes de conexiones.

La presente tesis se enmarca dentro de este contexto y plantea el estudio sistemático de la formación de estructuras de relevancia en la Naturaleza en sistemas constituidos por individualidades más pequeñas.