



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
CAMPUS UNAM JURIQUILLA

ENERGÍA Y ENTROPÍA EN LA FORMACIÓN
DE PATRONES DE TURING

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADA EN TECNOLOGÍA

PRESENTA:

VANESSA IVONNE CRUZ MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ALDO LEDESMA DURÁN

QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2021





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mi abuela Ma. de Jesús,
a mi mamá, Teresa, y a mis
hermanas Cassandra y Valentina.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor, Aldo Ledesma, por guiarme en la elaboración de esta tesis con paciencia y dedicación suficientes en cada una de las etapas que conllevó. También agradezco a los profesores Iván Santamaría, Gerardo Hernández, José Luis Aragón y Guillermo Ramírez por sus comentarios durante la revisión de este escrito.

Por otro lado, quiero agradecer a mis compañeros de Tecnología por su aporte y acompañamiento durante la licenciatura. Agradezco mucho a mi familia, por su apoyo incondicional y constante.

Finalmente, quiero agradecer a la UNAM por proporcionarme las herramientas y los recursos necesarios para cumplir con mis objetivos académicos. En particular, agradezco el financiamiento al proyecto DGAPA-PAPIIT (UNAM) con número 117419.

When the bricklayer builds a factory chimney, he lays his bricks in a certain steady, orderly way, with no thought of the spiral patterns to which this orderly sequence inevitably leads, and which spiral patterns are by no means 'subjective'.

—D'Arcy Thompson, 1917, p. 641

ÍNDICE GENERAL

1 ANTECEDENTES Y DEFINICIONES	1
§1.1 ¿QUÉ ES UN PATRÓN DE TURING?	4
§1.2 DIFUSIÓN MOLECULAR: LEYES DE FICK	7
§1.3 TRANSFORMACIONES QUÍMICAS	8
§1.4 ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS	9
§1.4.1 PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA Y AFINIDAD	11
§1.4.2 PRINCIPIO DE MÍNIMA ENERGÍA	12
§1.5 TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE	13
2 CONDICIONES MATEMÁTICAS PARA LA FORMACIÓN DE PATRONES	18
§2.1 CONDICIONES GENERALES: ANÁLISIS DE ESTABILIDAD	18
§2.2 ANÁLISIS LINEAL DEL BRUSSELATOR	22
§2.3 ANÁLISIS LINEAL DEL LOTKA-VOLTERRA MODIFICADO	26
3 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN DE PATRONES	31
§3.1 PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN UN SISTEMA PURAMENTE QUÍMICO	31
§3.1.1 PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA PARA REACCIONES IRREVERSIBLES: SISTEMA LOTKA-VOLTERRA	32
§3.2 PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA DEBIDO AL FLUJO DIFUSIVO	38
§3.3 PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN UN SISTEMA REACCIÓN-DIFUSIÓN	40
§3.3.1 PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS RD ABIERTOS E IRRE- VERSIBLES	40
§3.4 RELACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA CON EL NÚMERO DE ONDA Y LA AMPLITUD DEL PATRÓN	43

§3.5	ENERGÍA LIBRE EN UN SISTEMA REACCIÓN DIFUSIÓN	43
4	SIMULACIONES NUMÉRICAS DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	
	DE UN PATRÓN DE TURING	47
§4.1	SOLUCIONES CERCA DE LA BIFURCACIÓN	47
§4.2	FRECUENCIA O INFLUENCIA DEL RUIDO INICIAL EN LA FORMACIÓN DEL	
	PATRÓN	50
§4.2.1	INFLUENCIA DEL PREPATRÓN EN LA FORMACIÓN DE LA SOLU-	
	CIÓN ESTACIONARIA	52
§4.3	VIABILIDAD	53
§4.3.1	PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN EL TIEMPO	54
§4.3.2	PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA CUANDO $t \rightarrow \infty$	62
§4.4	PERSISTENCIA DEL PATRÓN	65
§4.4.1	ANÁLISIS DE FOURIER PARA EL BRUSSELATOR	66
§4.4.2	AMPLITUD Y ESTABILIDAD DE LOS COEFICIENTES DE FOURIER	68
5	DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	71
	APÉNDICES	75
A	SERIES DE FOURIER	76
B	PROGRAMACIÓN EN COMSOL MULTIPHYSICS	79
C	TEOREMA DE ROUTH-HURWITZ	82
	BIBLIOGRAFÍA	84

ANTECEDENTES Y DEFINICIONES

El ser humano ha estudiado la complejidad y la diversidad del universo y sus componentes en un intento de entender tanto su organización, como los mecanismos que lo formaron, analizando desde enormes estructuras como las galaxias hasta pequeñísimas unidades como los átomos. Esta exploración del universo ha mostrado cierta regularidad en forma de diferentes patrones: espirales en la filotaxis de algunas plantas, ondas en las dunas desérticas, puntos en el pelaje de un leopardo o líneas en la superficie de Júpiter. La humanidad se ha inspirado en la belleza de estas formas para recrear patrones mediante la arquitectura o el arte, sin embargo, a diferencia de los encontrados en la naturaleza, estos no ocurren espontáneamente.

En efecto, la belleza inherente en los patrones de la naturaleza fue el motivo que indujo su estudio. Filósofos griegos como Pitágoras intentaron explicar el origen de tales formas: “la estructura del mundo emerge de la armonía entre diferentes elementos a través de relaciones proporcionales” [1]. Siglos después, en 1917, el biólogo D’Arcy Thompson describió las relaciones matemáticas entre la filotaxis y la secuencia de Fibonacci en su libro *On Growth and Form* [2]. Años más tarde, en 1952, el matemático Alan Turing estudió el fenómeno de *morfogénesis* utilizando mecanismos de tipo activador-inhibidor [3].

El punto clave en el trabajo de Turing consistió en las características que deben cumplir las sustancias que componen al modelo. Supóngase que se tienen dos especies, A y B . Según Turing, si B promueve tanto su producción como la de A , A inhibe la producción de B y además A se difunde más rápido que B , entonces surgen diferencias de concentración y un patrón es formado. Este tipo de interacciones pueden ser capturadas por modelos reacción-difusión (RD), considerablemente estudiados en los últimos años, pues son los mecanismos capaces de producir patrones de Turing [4, 5, 6, 7, 8].

Con base en reacciones químicas y procesos difusivos, la teoría de Turing ha permitido diseñar explicaciones cualitativas y cuantitativas de fenómenos biológicos como los puntos en el pelaje de los leopardos o las líneas que caracterizan al camaleón de Yemen

(ver figura 1.1). Sin embargo, tal planteamiento no pudo ser verificado experimentalmente hasta 1990, donde Dulos *et al.* [9] expusieron patrones de Turing en un sistema real mediante una reacción química oscilatoria conocida como CIMA (por sus siglas en inglés, chlorite-iodide-malonic acid). En su experimento utilizaron un reactor abierto, donde se observaron patrones en forma de puntos y líneas. En consecuencia, estos resultados brindaron mayor credibilidad a la teoría propuesta por Turing.

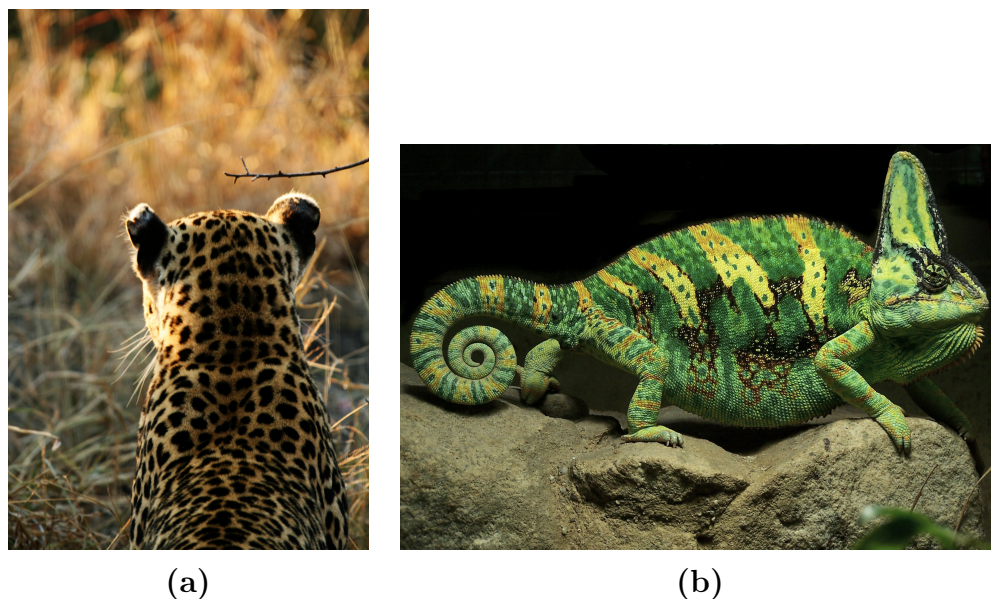


Figura 1.1: Representación de los patrones de Turing en la naturaleza. (a) Los puntos en el pelaje de un leopardo son un ejemplo de este tipo de estructuras espaciales. Foto por Lee Berger, 2007. (b) El camaleón de Yemen es uno de los muchos animales que presentan patrones del tipo de rayas. Foto por Chiswick Chap, 2003.

Desde entonces, diversos modelos fueron empleados para analizar este tipo de patrones espaciales. Durante la década de los 90's, Petrov *et al.* [10] utilizaron el modelo Gray-Scott para simular caos espacio-temporal a partir de la interacción de las bifurcaciones de Turing y Hopf. Después, a través del sistema Belousov-Zhabotinsky, Brugrim *et al.* [11] mostraron con simulaciones computacionales la hipótesis de que el origen del orden espacial podrían ser las impurezas heterogéneas iniciales en el modelo. Más tarde, Bose & Chaudhuri concluyeron que el mecanismo de Turing es poco robusto en presencia de aleatoriedad y anisotropía, basándose en el sistema Gierer-Meinhardt [12].

Ahora bien, uno de los modelos más utilizados para estudiar la dinámica de Turing es el Brusselator, caracterizado por reacciones auto-catalíticas [13]. Utilizando este sistema, en 2001 Peña & Pérez-García analizaron la estabilidad de líneas y hexágonos ante perturbaciones espaciales [14]. Luego, Peng & Wang estudiaron la existencia del estado

estacionario del modelo ante la variación de diferentes parámetros [15]. Posteriormente Biancalani *et al.* [16] recurrieron al análisis de patrones espaciales en una versión estocástica del Brusselator, prestando especial atención al fenómeno de difusión cruzada. En 2013, Gambino *et al.* [17] investigaron el efecto favorable de la difusión no lineal en la formación de patrones. Más recientemente, Yadav & Jiwari aproximaron las soluciones del Brusselator utilizando el método de elemento finito [18].

Evidentemente, el mecanismo subyacente en la formación de patrones ha sido un tema de amplio interés para la comunidad científica, donde se han desarrollado métodos matemáticos cada vez más precisos para reproducirlos y comprenderlos. No obstante, las condiciones de no equilibrio en las que debe permanecer el sistema, donde existe un constante flujo de materia y energía para mantener al patrón espacial, han inducido su estudio desde una perspectiva termodinámica. Por ejemplo, utilizando un sistema RD reversible, Mahara *et al.* [19] calcularon numéricamente la producción de entropía durante la formación de patrones caóticos. Más adelante, Falasco *et al.* [20] estudiaron analíticamente la producción de entropía aplicada al modelo Brusselator unidimensional reversible. Después, Yamaguchi & Mahara [21] propusieron a la producción de entropía como un índice de diferentes patrones, utilizando la hipótesis de balance detallado (de la misma forma que el trabajo anterior).

Así, la entropía ha sido un indicador adecuado para comprender la dinámica de los patrones desde una perspectiva física. Por esta razón, en esta tesis se explorará la relación de la producción de entropía con la formación de patrones de Turing. A pesar de ser un tema estudiado actualmente, el impacto de este trabajo recae en que permite considerar dos propiedades inherentes al patrón: el número de onda y la amplitud. Debido a que estas características son fácilmente observables permitirán comprender la relación entre la evolución del patrón y la producción de entropía. Con esto en mente, a continuación se enlistan los objetivos específicos de nuestro trabajo:

1. Estudiar las condiciones de estabilidad necesarias para la formación de patrones espaciales estacionarios en un sistema reacción-difusión de dos especies.
2. Aplicar los principios de la termodinámica de no equilibrio para derivar analíticamente una expresión para la producción de entropía en términos de las amplitudes y los números de onda del patrón.
3. Simular numéricamente el modelo matemático Brusselator para estudiar la relación de la amplitud y el número de onda del patrón con su viabilidad, persistencia y frecuencia.
4. Cuantificar la energía libre de Gibbs y la entropía producidas en el sistema RD durante la formación del patrón de Turing.

La estructura de esta tesis se describe como sigue. Las secciones 1.1 – 1.5 presentan los conceptos básicos, desarrollados en los capítulos subsecuentes. Luego, en el Capítulo 2 se derivan las condiciones matemáticas necesarias para la formación de patrones mediante el análisis lineal de modelos como el Brusselator. Los aspectos termodinámicos específicos como la producción de entropía para un sistema RD se discuten en el Capítulo 3. Seguidamente, los patrones simulados y los resultados numéricos para la producción de entropía son expuestos en el Capítulo 4. Por último, en el Capítulo 5 se encuentran la discusión, las conclusiones y algunas aplicaciones.

1.1. ¿QUÉ ES UN PATRÓN DE TURING?

En 1952 Alan Turing propuso su teoría *The Chemical Basis of Morphogenesis* [3], donde describe el proceso subyacente en la formación natural de los patrones desde un estado estacionario homogéneo. La idea principal de esta teoría considera que si en un sistema compuesto por dos sustancias o *morfógenos*, éstos tienden hacia un estado estacionario uniforme en ausencia de difusión, entonces bajo ciertas condiciones patrones espacialmente heterogéneos aparecen mediante una *inestabilidad derivada por difusión*. Tal planteamiento resulta contraintuitivo, pues el proceso de difusión tiende a ser estabilizador, no obstante en presencia de un par reactivo activador-inhibidor el patrón surge bajo ciertas condiciones.

Turing pretendía explicar con un modelo matemático el proceso de desarrollo del embrión, el cuál inicialmente está conformado por un conjunto de células idénticas que conforman una distribución espacial simétrica. Este sistema podría permanecer en equilibrio en tanto no sea perturbado por algún agente externo, sin embargo, existen perturbaciones que permiten que las células sean diferenciadas de modo que inicie la formación del embrión. De acuerdo con Turing, en este escenario biológico participan concentraciones químicas organizadas espacialmente que actúan como inhibidores o activadores.

Para ilustrar mejor este proceso, Murray [22] propone el siguiente ejemplo: considérese una región conformada por pasto seco y saltamontes. Si éstos se encuentran uniformemente dispersos en el área pastosa (es decir, en equilibrio) y repentinamente un incendio se propaga desde un punto en el espacio, entonces los saltamontes comienzan a desplazarse en dirección opuesta. Suponiendo que durante el proceso generan sudoración por el incremento de la temperatura, entonces a lo largo de su trayectoria impregnarán este fluido en el pasto seco, evitando que se queme con el fuego cuando su producción es abundante. Existen dos posibles desenlaces para este escenario: en primer lugar, si el fuego se propaga a mayor velocidad que los saltamontes eventualmente toda la región estará quemada. Sin embargo, si los saltamontes se dispersan con mayor rapidez entonces generarán mayor

sudoración y humedecerán el pasto con el que tengan contacto, evitando que el fuego lo queme. Consecuentemente, conforme el tiempo incrementa aparecerán áreas finitas quemadas y otras húmedas, por lo que se habrá generado un patrón espacial. En esta analogía los dos reactivos en el sistema corresponden a los saltamontes como *inhibidor* y al fuego como *activador*, y cada uno se caracteriza por tener un coeficiente de difusión determinado. Como pudo observarse, para que el patrón sea formado es necesario que el coeficiente de difusión del inhibidor sea mayor al del activador, pues de otra forma el área resulta uniforme al terminar el proceso.

No obstante, el ejemplo donde Turing describe la ruptura de la simetría a través del estado embrionario temprano puede resultar más realista. Como se mencionó antes, este escenario inicialmente está compuesto por un conjunto de células uniformemente distribuidas en un dominio esférico, conocido como mórula (ver figura 1.2). Sin embargo, Turing propuso que mediante algunas desviaciones el sistema llega a un estado de inestabilidad, en el cual irregularidades tienden a crecer. Así, se alcanza un estado de equilibrio nuevo y estable, con la simetría desaparecida por completo (es decir, el estado de la blástula).

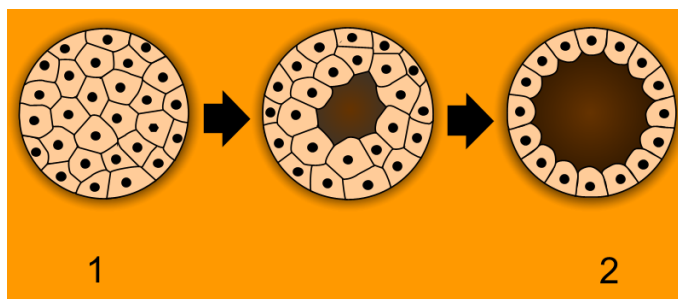


Figura 1.2: Ruptura de la simetría: transición de (1) mórula a (2) blástula durante el desarrollo temprano de un embrión.

La aparición de patrones espaciales estacionarios también se hace presente en mecanismos distintos a aquellos de RD. Por ejemplo, uno de los más comunes en la naturaleza es la *convección de Rayleigh-Bénard*, fenómeno ampliamente estudiado debido a su papel en el desarrollo de nuevos métodos experimentales y teóricos en la dinámica de fluidos [23, 24, 25, 26]. Su estudio ha contribuido a dar respuesta a diversas cuestiones en esta área: la relación orden-caos en flujos [27, 28], la simplicidad y complejidad presentes en la estructura de los elementos de tal dinámica [29, 30], entre otras. Una de las características más interesantes de esta convección es que los flujos son capaces de formar arreglos con determinado nivel de orden, generando así sistemas con patrones espaciales cuyas propiedades resultan ser muy similares a los patrones de Turing y de gran interés para distintas ramas de la ciencia [31].

El experimento idealizado de convección de Rayleigh [32] consiste en dos placas posicionadas horizontalmente, caracterizadas por contener algún flujo de grosor h entre ambas y por su capacidad de conducir el calor perfectamente: cualquier variación de temperatura en las placas llega a ser despreciable rápidamente, de modo que representan superficies con temperatura constante independiente del tiempo. El sistema cumple con la condición $T_1 > T_2$, donde T_1 y T_2 son las temperaturas de la placa inferior y superior, respectivamente (ver figura 1.3). Así, la diferencia $\Delta T = T_1 - T_2$ impulsa al sistema a un estado fuera del equilibrio, de manera que para ΔT pequeña el modelo permanece en reposo (solución uniforme), generando un perfil de temperatura lineal entre las dos placas. Este gradiente lineal de temperatura forma un escenario estable a nivel macroscópico: el sistema muestra un patrón en el que el fluido asciende desde la región inferior debido a su baja densidad, mientras que en la zona superior desciende por causa de la pérdida de calor, donde la densidad incrementa.



Figura 1.3: Convección de Rayleigh-Bénard. Dos placas metálicas delgadas contienen un fluido de grosor h . La diferencia de temperatura entre estas $T_1 > T_2$ induce la formación de un patrón en forma de rollos.

Ciertamente el incremento en T_1 es una condición necesaria para la formación del patrón, mas no suficiente. Tanto a nivel teórico como experimental se ha demostrado que la diferencia de temperatura debe alcanzar un valor crítico T_c para que el fluido presente una estructura espacio-temporal en forma de corrientes de convección [33]. En este régimen, el fluido asciende por la pérdida de densidad y posteriormente baja por la pérdida de calor. En el caso del experimento de Rayleigh existe un parámetro R denominado número de Rayleigh. De esta manera, el umbral que R debe sobrepasar para que la convección dé inicio se denota por R_c ; tal valor puede ser calculado directamente de las ecuaciones que gobiernan la evolución en el tiempo del fluido. Puesto que si $R < R_c$ no hay patrón espacial y sólo ocurre cuando $R \geq R_c$, entonces el número de Rayleigh puede considerarse un parámetro de bifurcación.

De la misma forma que en el ejemplo anterior, un patrón de Turing emerge como resultado de una bifurcación en el sistema dinámico que lo caracteriza. Así, el valor crítico

de alguno de los parámetros en un modelo RD induce la formación de un patrón. En consecuencia, el tipo de patrón espacial depende del sistema en cuestión, además de la bifurcación correspondiente.

1.2. DIFUSIÓN MOLECULAR: LEYES DE FICK

La difusión es el proceso en el cual una sustancia es transportada desde una zona de alta concentración hacia una de menor concentración. De manera más específica, la difusión se define como el proceso de transferencia de masa de partículas de una parte de un sistema a otra, dirigidas por movimientos moleculares aleatorios, asociada a fuerzas tales como el gradiente de concentración [34].

Este proceso es modelado por la ecuación de difusión y puede deducirse a partir de dos leyes fundamentales: las leyes de Fick. Para definir la **primer ley de Fick**, considérese un conjunto de partículas m en un espacio unidimensional. La tasa J a la cual las partículas son transportadas a causa del gradiente de concentración se expresa como sigue:

$$J = \frac{dm}{dtA} = -D \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (1.1)$$

donde J es el flujo de partículas (la cantidad de una sustancia que fluye por unidad de área y por unidad de tiempo t), A representa el área a través de la cual fluyen, D es el coeficiente de difusión, φ es la concentración de partículas y x es la posición.

Equivalentemente, para más de una dimensión:

$$\mathbf{J} = -D \nabla \varphi, \quad (1.2)$$

donde ahora \mathbf{J} denota el vector del flujo de difusión. Así, la primer ley de Fick relaciona el flujo de partículas con un gradiente de concentración $\nabla \varphi$. El signo negativo define la dirección del flujo, desde regiones de alta concentración hasta regiones donde es menor.

La segunda ley de Fick es una ecuación de conservación de masa que describe cómo cambia la concentración en un punto en el espacio con el tiempo. Considérese ahora una celda de anchura $\Delta x = x_2 - x_1$, donde x_1 y x_2 corresponden a planos a través de los cuales las partículas se transportan. Si el flujo que se traslada mediante los planos x_1 y x_2 corresponde a J_1 y J_2 respectivamente, y además se cumple que $J_1 > J_2$, entonces un cambio infinitesimal de concentración para un tiempo infinitesimal se define como:

$$\delta \varphi = \frac{(J_2 - J_1) \delta t}{\Delta x}. \quad (1.3)$$

El flujo cambia con la posición de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{J_1 - J_2}{\Delta x}, \quad (1.4)$$

de modo que utilizando (1.3) y (1.4) se obtiene la igualdad:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (1.5)$$

La ecuación anterior corresponde a la **segunda ley de Fick** y establece que el cambio de concentración en una región es el resultado de un flujo de materia. Sustituyendo la primera ley de Fick (1.1) en la segunda (1.5), se deduce la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}. \quad (1.6)$$

Las leyes de Fick definen el proceso de difusión, modelado por la ecuación (1.6). Este modelo tiene una gran diversidad de aplicaciones [35, 36]. Sin embargo, para la formación de patrones aún es necesario considerar otro ingrediente: las reacciones químicas.

1.3. TRANSFORMACIONES QUÍMICAS

Durante la interacción de las especies que componen al sistema químico ocurren reacciones químicas a través de las cuales las sustancias son transformadas. Estas reacciones se caracterizan por tomar escalas de tiempo diferentes para completarse: se puede pensar en procesos de corta duración como la fotosíntesis o la combustión, hasta procesos que toman miles de años, como la fosilización. Existen diversos factores que influyen en la velocidad a la que ocurren estos procesos, tales como las concentraciones de las especies químicas en juego, la naturaleza química de las mismas, la temperatura o la presencia de un catalizador.

Además, cada reacción química se desarrolla en un número de pasos determinado. Aquellas que proceden en un único paso son conocidas como *reacciones elementales*, y son las que dan lugar a productos directamente, sin pasos intermedios. Las *velocidades de reacción* son las tasas que definen el cambio de las concentraciones de los reactivos o productos en el tiempo.

Estas transformaciones pueden ocurrir en ambas direcciones simultáneamente: los reactivos se convierten en productos mientras los productos se convierten en reactivos, de manera que eventualmente el sistema llega al equilibrio. En este caso se dice que la reacción es reversible. Durante el *equilibrio químico* las concentraciones de los productos y los reactivos permanecen constantes en el tiempo, por lo que las reacciones de *avance* k_a

e *inversa* k_i ocurren a velocidades iguales: $k_a = k_i$. Tal equilibrio químico es un proceso dinámico, pues aunque las concentraciones de los componentes permanecen constantes, las reacciones de avance e inversa no se detienen.

Para predecir el comportamiento temporal de las concentraciones se utiliza la ley de acción de masas, que establece que la tasa de la reacción química es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos. De esta manera, para una reacción de la forma:



la *velocidad de reacción* v corresponde a:

$$v = \frac{d(\text{productos})}{dt} = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_1^+ [A]^\alpha [B]^\beta - k_1^- [Z]^\zeta [P]^\rho, \quad (1.8)$$

donde α , β , ζ y ρ son los coeficientes estequiométricos, k_1^+ y k_1^- denotan las constantes de velocidad y $[A]$, $[B]$, $[Z]$ y $[P]$ las concentraciones de las especies químicas correspondientes a los reactivos para la reacción reversible (1.7). Ahora, una consecuencia de la ley de acción de masas es que en el equilibrio químico la proporción entre la concentración de los reactivos y los productos es constante.

Tanto la difusión como las reacciones químicas ocurren espontáneamente en un sistema. El rumbo de los cambios ocasionados por ambos procesos está dictado por criterios termodinámicos extremos que establecen que el sistema tenderá a maximizar su entropía y minimizar su energía. Estas ideas se desarrollan con más detalle a continuación.

1.4. ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

La primer ley de la termodinámica establece los distintos tipos de energía en un sistema termodinámico. Sin embargo, a partir de este principio no se puede deducir la dirección en la que evoluciona un sistema. En otras palabras, esta ley establece la equivalencia entre calor y trabajo, pero no define las restricciones en la transformación de uno a otro. El rol de la segunda ley de la termodinámica consiste en definir tales limitaciones, y entonces establecer que los procesos naturales evolucionan de forma espontánea en una única dirección [37].

La definición de este concepto resulta ser bastante amplia y poco precisa, por lo que es necesario aclarar que en este capítulo se trata con la definición referente al aspecto

físico-termodinámico.

Para entender esto, considérese un sistema divisible en diferentes estados microscópicos, que en conjunto constituyen al sistema macroscópico. La entropía S se define entonces como la medida de la cantidad de energía que se propaga en los diferentes estados microscópicos, además de cómo se comparte entre ellos. En otras palabras, la entropía describe la cantidad de *desorden* energético por unidad de temperatura que un sistema termodinámico presenta. En términos matemáticos se define como:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dE}{T}, \quad (1.9)$$

donde T_1 y T_2 representan las temperaturas inicial y final del sistema, dE denota la energía de propagación para cada microestado y T es la temperatura. Nótese que la definición matemática contempla diferencias y no el valor exacto de entropía: es de interés identificar su incremento o disminución (transformación) al comparar diferentes estados del sistema en cuestión.

La diferencia de entropía es una medida cuantitativa de la irreversibilidad de un evento termodinámico. Esto implica un incremento en esta cantidad, debido a que durante el proceso parte de la energía resulta en calor perdido, de manera que disminuye la capacidad de trabajo por parte del sistema. Por esta causa, el cambio de entropía puede producirse por diferentes fenómenos físicos, tales como la difusión (procesos irreversibles). Con la finalidad de comprender esta idea con más detalle, en las secciones subsecuentes se explican los aspectos matemáticos y la interpretación física del proceso de *producción* de entropía en un sistema termodinámico.

Como se mencionó anteriormente, una reacción química reversible entra en *equilibrio* cuando la proporción en las concentraciones de los reactivos y los productos no cambia en el tiempo, es decir, las tasas de reacción de avance e inversa son equivalentes. Si el sistema en el que procede la reacción mantiene una temperatura T y presión p constantes, un potencial termodinámico es minimizado al alcanzar el equilibrio químico, conocido como *energía de Gibbs* G , dado por:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k, \quad (1.10)$$

donde V es el volumen del sistema y n el número de componentes químicos. Gibbs propuso que el cambio en la energía del sistema de una zona homogénea (para un sistema heterogéneo compuesto por partes homogéneas) debe ser proporcional al cambio en el número de moles de las sustancias dN_k [13]. De esta manera, el último término de (1.10) simboliza el cambio de energía de cualquier región del sistema cuando existe intercambio

de materia.

Los potenciales químicos μ_k son parte de tal energía y determinan la tendencia de las sustancias a reaccionar químicamente, además de jugar un papel principal en el proceso de difusión: son los potenciales de las sustancias los que, al equilibrarse, inducen la homogeneidad del sistema.

1.4.1. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA Y AFINIDAD

Al considerar un sistema termodinámico la entropía se clasifica en dos tipos: $d_e S$, que corresponde al cambio por causa de la interacción del sistema con su entorno, mientras que $d_i S$ es el incremento debido al cambio interno. Por tanto, el cambio de entropía total es $dS = d_i S + d_e S$. El intercambio reversible de calor y materia definido en (1.10) corresponde a $d_e S$; en consecuencia, reescribiendo esta ecuación se obtiene:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k, \quad (1.11)$$

por lo tanto, la entropía debida a la interacción con el entorno resulta en:

$$d_e S = \frac{1}{T}(dU + pdV - \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k). \quad (1.12)$$

Si el sistema en cuestión es cerrado, entonces el cambio de entropía interno corresponde a reacciones químicas irreversibles y a la difusión. Según la segunda ley de la termodinámica, $d_i S > 0$, por lo tanto:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k d_i N_k > 0. \quad (1.13)$$

En consecuencia, *la tasa de producción de entropía* es:

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dN_k}{dt} > 0. \quad (1.14)$$

En el caso de las reacciones químicas, éstas son dirigidas por una fuerza denominada *afinidad* A , término que determina la tendencia de las especies químicas a reaccionar entre sí. Matemáticamente se define como:

$$A = - \sum_{k=1}^n \zeta_k \mu_k, \quad (1.15)$$

donde ζ_k simboliza el coeficiente estequiométrico de la especie química k y μ los po-

tenciales químicos. Por convención, el signo del coeficiente dependerá de la naturaleza del compuesto: se establece signo negativo si se trata de un reactivo, mientras que el signo permanece positivo para los productos. La estequiometría relaciona el cambio en el número de moles dN_k de la siguiente manera:

$$d\xi = \frac{dN_k}{\zeta_k}. \quad (1.16)$$

Esta relación define el avance de reacción $d\xi$, que establece el cambio de una sustancia en una reacción química en equilibrio.

Finalmente, es posible escribir la tasa de producción de entropía (1.14) en términos de la afinidad y el avance de reacción:

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{A}{T} \right) \frac{d\xi}{dt} > 0. \quad (1.17)$$

La desigualdad anterior representa el comportamiento de la entropía en una reacción química mediante fuerzas y flujos termodinámicos. La fuerza, determinada por las afinidades, conduce al flujo de conversión de las sustancias que participan en la dinámica química, por lo que se puede definir $\frac{d\xi}{dt} = J$, donde J es el flujo debido a la reacción. Cabe señalar que (1.17) está escrita para una sola reacción, de tal manera que en el caso de más reacciones deben considerarse las afinidades y los flujos relativos. Diversos procesos físicos implican producción de entropía, como se explica en las secciones posteriores.

De esta manera, se dice que la energía y la entropía obedecen dos leyes fundamentales: la primer ley establece que la energía del universo es constante, mientras que la segunda ley describe que la entropía total de un sistema nunca disminuye [37].

1.4.2. PRINCIPIO DE MÍNIMA ENERGÍA

La relación entre la energía y la entropía se deriva del principio de mínima energía. Para entenderlo considérese la siguiente idealización. Sea un sistema en equilibrio termodinámico, en el cual la energía interna U no tiene el valor mínimo posible. Inicialmente, parte de la energía se disipa en forma de trabajo W , manteniendo la entropía constante, para luego devolverla en forma de calor. Resulta evidente que este proceso, además de retornar al sistema a su valor inicial de U , implica un aumento de entropía. Este escenario es inconsistente con la segunda ley de la termodinámica, que establece un estado de equilibrio en el que la entropía es máxima [37]. En consecuencia, en ausencia de restricciones internas, la energía U evoluciona a un mínimo cuando S y V son constantes:

$$dU \leq 0. \quad (1.18)$$

El principio de máxima entropía es un principio extremo, y es análogo al principio de mínima energía que caracteriza al estado de equilibrio. De esta manera, ambos criterios describen dos formas diferentes para alcanzar tal equilibrio.

Para ilustrar esta idea considérese el ejemplo a continuación. Sea un cilindro compuesto por dos compartimentos separados por un muro inicialmente fijo. Un gas ocupa el primer volumen, mientras que en el segundo hay vacío. Si se elimina la restricción que fija a la barrera entonces el gas se expande irreversiblemente, pero adiabáticamente. En este escenario la energía interna total se conserva y la entropía total se maximiza. En contraste, si se considera ahora un sistema con un pistón al cual se aplica una fuerza externa, entonces ocurre una transformación reversible y adiabática. Así, se ejerce trabajo en el entorno pero no hay transferencia de calor al sistema. Por lo tanto, la entropía total se conserva y la energía interna total se minimiza [38].

El punto entonces es que, sin importar cual de los procesos anteriores deriva al estado de equilibrio del sistema, o incluso si es otro proceso el que participa en la dinámica, el estado final de equilibrio en cada caso satisface ambas condiciones extremas.

1.5. TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE

Hasta ahora se han explicado las propiedades químicas y físicas que caracterizan a un sistema termodinámico, desde que inicia su evolución hasta alcanzar el equilibrio. Sin embargo, existen diversas definiciones para este concepto. Se dice que un sistema se encuentra en *equilibrio químico* cuando tanto los reactivos como los productos se encuentran en concentraciones constantes en el tiempo; en otras palabras, la tasa de la reacción de avance es equivalente a la tasa de reacción inversa. Por otra parte, el *equilibrio térmico* se presenta cuando la temperatura al interior del arreglo es la misma que la del exterior. De la misma manera, el *equilibrio mecánico* hace referencia al estado en el que las fuerzas netas actuando sobre el sistema son equivalentes a cero. Entonces, un sistema se encuentra en *equilibrio termodinámico* si está en equilibrio químico, térmico y mecánico al mismo tiempo, por lo que no existen flujos macroscópicos netos de materia o energía.

La termodinámica del equilibrio se basa en principios extremos con los cuales cantidades físicas son maximizadas o minimizadas: en el caso de un sistema aislado, debido a procesos irreversibles la entropía incrementa hasta alcanzar su valor máximo justo en el estado de equilibrio, de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, la mayoría de los sistemas en la naturaleza permanecen fuera del equilibrio termodinámico, y por lo tanto resulta inconveniente aplicar los principios de esta teoría.

No obstante, es posible pensar que estos sistemas persisten en equilibrio termodinámico localmente. En la teoría de la termodinámica irreversible los principios de la termodinámica del equilibrio son válidos para variables asignadas a volúmenes elementales. Así, al subdividir el sistema macroscópico en unidades pequeñas, se definen variables como funciones de la posición y el tiempo, de tal manera que las cantidades termodinámicas permanecen bien definidas.

Para sistemas fuera del equilibrio, la expresión para la segunda ley de la termodinámica se da en términos de la producción de entropía. En cada unidad de volumen ΔV se cumple este principio, de modo que el incremento local de entropía se establece utilizando la densidad de entropía $s(\mathbf{x}, t)$:

$$\sigma(\mathbf{x}, t) = \frac{d_i s}{dt} \geq 0. \quad (1.19)$$

La producción de entropía por unidad de volumen usualmente se puede encontrar como el producto de las fuerzas F_k (como el gradiente de temperatura) y los flujos J_k (como el flujo de calor):

$$\sigma = \sum_k F_k J_k. \quad (1.20)$$

En la dinámica del sistema son las fuerzas las que dirigen a los flujos, que durante el equilibrio desaparecen. Se puede pensar que los flujos son funciones de las fuerzas, de tal manera que para pequeñas desviaciones del equilibrio dado por F_k el sistema responde con un flujo proporcional:

$$J_k = \sum_i L_{ki} F_i, \quad (1.21)$$

donde L_{ki} denotan los coeficientes fenomenológicos. Un caso particular de esta definición corresponde a las leyes de Fick, donde cerca del equilibrio (1.21) se escribe al flujo difusivo como:

$$J_k = -L_k \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k}{\partial x}. \quad (1.22)$$

En esta ecuación L_k define el coeficiente fenomenológico difusivo. Asumiendo que se tiene una mezcla ideal el potencial químico puede escribirse como $\mu = \mu + RT \ln x_k$, donde x_k representa la fracción molar por unidad de volumen para la componente k , de modo que $x_k = \frac{n_k}{n_t}$, con n_k el número de moles de la componente k y n_t el número de moles total. Utilizando estas definiciones en (1.22) se obtiene:

$$J_k = -L_k R \frac{1}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x}. \quad (1.23)$$

Así, la primer ley de Fick se escribe como:

$$J_k = -D_k \frac{\partial n_k}{\partial x}, \quad (1.24)$$

(compárese con (1.2)). Es importante notar que la expresión (1.23) es mucho más general que la ecuación (1.24).

Si en el sistema no participan las reacciones químicas, entonces el flujo J_k induce el cambio en el número de moles en el tiempo. El flujo neto debido a este cambio corresponde a:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\frac{\partial J_k}{\partial x}. \quad (1.25)$$

Entonces, utilizando la primer ley de Fick (1.24) se reescribe esta ecuación para obtener:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 n_k}{\partial x^2}, \quad (1.26)$$

correspondiente a la ecuación de difusión que encontramos antes. Las relaciones del tipo (1.21) se conocen como *leyes fenomenológicas* y se usan para describir procesos irreversibles en forma de proporciones, como sucede con la tasa de flujo de materia y su gradiente de concentración en la ley de Fick. Este mismo procedimiento se puede aplicar para la conducción de calor, las reacciones químicas, fenómenos eléctricos, entre otros.

Al aplicar este formalismo a cantidades como la producción de entropía se obtiene:

$$\sigma = \sum_{ik} L_{ik} F_i F_k > 0, \quad (1.27)$$

donde F_i puede tomar cualquier signo. Sin embargo, la matriz de coeficientes L_{ik} debe ser definida positiva para asegurar que se cumpla (1.27), además de cumplir con las *relaciones recíprocas de Onsager*: $L_{ik} = L_{ki}$. La validación de este planteamiento recae en la reversibilidad microscópica, en la cual las transiciones entre dos configuraciones A y B ocurren a la misma frecuencia en las direcciones $A \rightarrow B$ y $B \rightarrow A$ en un tiempo τ dado.

De modo que por medio de los coeficientes fenomenológicos es posible expresar una relación entre las fuerzas y los flujos de un sistema dinámico, asegurando el cumplimiento de la segunda ley. De la misma manera, las relaciones (1.21) permiten determinar la evolución en el tiempo de las variables de estado locales del modelo termodinámico. Esta es una de las ventajas del formalismo de la termodinámica irreversible [39]. En conclusión, tanto la positividad de la producción de entropía como las relaciones recíprocas de Onsager constituyen la base fundamental de la teoría de la termodinámica del no equilibrio.

CAMBIO DE ENTROPÍA EN UN SISTEMA ABIERTO

Considérese un escenario físico compuesto por dos regiones: la primera es un sistema termodinámico abierto a que intercambia tanto materia como energía con la segunda región, b . El cambio total de entropía en el sistema es:

$$dS_{total} = dS^a + dS^b. \quad (1.28)$$

Con base en el principio $dS = d_iS + d_eS$ es posible reescribir el cambio de entropía de las regiones como:

$$dS^a = d_eS^a + d_iS^a, \quad (1.29)$$

$$dS^b = d_eS^b = -d_eS^a, \quad (1.30)$$

debido a que el cambio en la entropía de la región b corresponde únicamente al intercambio existente con la región a . Entonces, a partir de las tres ecuaciones anteriores se establece:

$$dS_{total} = d_iS^a. \quad (1.31)$$

Por lo tanto, d_iS^a representa el incremento total en la entropía en el entorno debida a procesos ocurriendo en la región a .

La producción de entropía está asociada con la pérdida de la energía libre, o bien, la capacidad del sistema de ejercer trabajo a temperatura y presión constantes, medidas por la energía libre de Gibbs. Así, las fluctuaciones en la energía libre para ambas regiones está dada por:

$$dG^a = dU^a + PdV^a - TdS^a, \quad (1.32)$$

$$dG^b = dU^b + PdV^b - TdS^b. \quad (1.33)$$

Al sumar estas ecuaciones, después de asumir al volumen V y a la energía interna U constantes, se obtiene:

$$dG_{total} = dG^a + dG^b = -TdS_{total}. \quad (1.34)$$

Debido a que para cualquier proceso irreversible dS_{total} es estrictamente positiva, la energía libre de Gibbs del sistema entero debe disminuir [40]. Esta ecuación resulta de suma importancia para definir la energía en los patrones simulados en esta tesis, por lo cual se retomará en los siguientes capítulos.

Hasta ahora se han planteado los conceptos fisicoquímicos básicos que describen la formación de un patrón espacial. Además, se han descrito los criterios termodinámicos que inducen al sistema al estado de equilibrio. El concepto de inestabilidad es abordado

matemáticamente en el capítulo a continuación, mostrando las condiciones necesarias para la aparición de una bifurcación de Turing.

CONDICIONES MATEMÁTICAS PARA LA FORMACIÓN DE PATRONES

2.1. CONDICIONES GENERALES: ANÁLISIS DE ESTABILIDAD

Como se mencionó anteriormente, Turing mostró que bajo ciertas circunstancias el estado uniforme de un sistema puede evolucionar a uno nuevo, con concentraciones estacionarias periódicamente organizadas en el espacio. El hecho de que la simetría espacial final del sistema sea organizada se atribuye principalmente a la difusión. Esta proposición puede mostrarse poco intuitiva, pues se sabe que la difusión es un proceso estabilizador. No obstante, se ha mostrado que la inestabilidad espontánea que gobierna la formación de patrones puede ocurrir únicamente en sistemas químicos que se encuentran fuera del equilibrio, y que presentan procesos de autoactivación.

Para explicar este criterio, supóngase que se tiene un modelo con las concentraciones de dos morfógenos, $u(\mathbf{r}, t)$ y $v(\mathbf{r}, t)$, dependientes del vector espacial \mathbf{r} y del tiempo t . Entonces, el sistema de ecuaciones toma la forma:

$$u_t = \gamma F(u, v) + \nabla^2 u, \quad (2.1)$$

$$v_t = \gamma G(u, v) + \sigma \nabla^2 v, \quad (2.2)$$

donde F y G son dos funciones dependientes de los morfógenos que representan los términos de la cinética química de la reacción, γ denota la fuerza con la que estos dos términos influyen en la dinámica y σ es el coeficiente de difusión de v (nótese que para u_t este coeficiente es equivalente a 1). El sistema se plantea con condiciones de frontera y flujo nulo, además de condiciones iniciales $u(\mathbf{r}, 0)$, $v(\mathbf{r}, 0)$ dadas. Hay varias razones para elegir condiciones de frontera de flujo cero. La principal es que se pretende estudiar la

auto-organización del patrón; las condiciones de flujo cero implican que no entra nada del exterior. Si se imponen condiciones de frontera fijas en u y v , el patrón espacial podría ser una consecuencia directa de las condiciones de frontera.

Turing propuso que si en ausencia de difusión u y v tienden a un estado estacionario uniforme y linealmente estable, entonces, bajo ciertas condiciones, patrones espacialmente no homogéneos pueden surgir a partir de una inestabilidad inducida por difusión. Este fenómeno ocurre cuando se cumplen las siguientes condiciones:

1. Un *activador* u estimula su propia producción (autocatálisis).
2. Un *inhibidor* v ralentiza el paso de activación anterior.
3. El inhibidor v se difunde con mayor velocidad que el activador u .

Así, un patrón espacial es establecido debido al balance entre los procesos de activación local y de inhibición, generados por la difusión molecular. Dadas estas restricciones, ahora se derivan las condiciones matemáticas necesarias y suficientes para generar la inestabilidad impulsada por la difusión del estado estacionario y también para el inicio del patrón espacial, como se muestra a continuación.

Si se considera la dinámica sin difusión, el estado estacionario homogéneo se encuentra buscando el punto fijo (u_0, v_0) del sistema de ecuaciones (2.1) y (2.2), dado por la solución de $F(u, v) = 0$ y $G(u, v) = 0$. Debido a que se pretende estudiar el fenómeno de inestabilidad impulsada por difusión, es de interés analizar las inestabilidades lineales del mencionado punto de equilibrio que son únicamente espacialmente dependientes. De este modo, en ausencia de cualquier variación espacial, el estado estacionario homogéneo debe permanecer linealmente estable. Sin variaciones en el espacio, u y v satisfacen:

$$u_t = \gamma F(u, v), \quad (2.3)$$

$$v_t = \gamma G(u, v), \quad (2.4)$$

Frecuentemente es necesario adquirir medidas más *cuantitativas* acerca de la estabilidad de los puntos de equilibrio, tal como la tasa de decaimiento a este punto. Este tipo de información se obtiene al linealizar alrededor de estos puntos. Para realizar el análisis, primero se elige un punto fijo y una pequeña perturbación alrededor de él. Posteriormente, se deriva una ecuación diferencial para la perturbación y así se determina si esta crece o decrece. Con esto en mente, linealizando en el punto estable (u_0, v_0) , se establece el vector \mathbf{w} :

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} u - u_0 \\ v - v_0 \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

como perturbación. Entonces se buscan soluciones de la forma:

$$\mathbf{w} \propto e^{\lambda t}, \quad (2.6)$$

donde λ es el eigenvalor. El estado estacionario $\mathbf{w} = 0$ es linealmente estable si $Re(\lambda) < 0$, debido a que en este caso la perturbación \mathbf{w} tiende a cero conforme t tiende a infinito.

Para perturbaciones pequeñas, las ecuaciones (2.1) y (2.2) pueden reescribirse en términos de \mathbf{w} como:

$$\mathbf{w}_t = \gamma J \mathbf{w}, \quad (2.7)$$

donde J define la matriz Jacobiana evaluada en el punto fijo. Al sustituir la solución (2.6) en (2.7) se obtienen la relación:

$$\lambda^2 - \gamma(f_u + g_v)\lambda + \gamma^2(f_u g_v - f_v g_u) = 0. \quad (2.8)$$

Utilizando el teorema de Routh-Hurwitz (ver apéndice C) es posible deducir de la ecuación anterior que para cumplir con la condición de estabilidad, es decir, $Re(\lambda) < 0$, entonces:

$$f_u + g_v < 0, \quad f_u g_v - f_v g_u > 0. \quad (2.9)$$

Nótese que ambas desigualdades corresponden a la traza y al determinante de J , respectivamente. Al incluir difusión en el modelo, la ecuación (2.7) toma la siguiente forma:

$$\mathbf{w}_t = \gamma J \mathbf{w} + D \nabla^2 \mathbf{w}, \quad D = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Ahora, sea $\omega(\mathbf{r})$ una solución independiente del tiempo. De esta manera, el problema del eigenvalor espacial queda planteado como:

$$\nabla^2 \omega + k^2 \omega = 0. \quad (2.11)$$

El valor k es llamado *número de onda*, pues es una medida del patrón con forma de onda que se concretará. Por esto, existe un número finito de números de onda, que dependen del tamaño del dominio en el que se trabaje. Con lo anterior establecido, las soluciones para (2.11) son:

$$\mathbf{w} = \sum_k c_k e^{\lambda t} \omega_k, \quad (2.12)$$

donde c_k y λ son las constantes determinadas por un desarrollo de Fourier y el eigenvalor de crecimiento temporal, respectivamente. Por lo tanto, al sustituir (2.12) en (2.10) y (2.11) se obtienen los eigenvalores $\lambda(k)$ a partir de la siguiente relación de dispersión:

$$\lambda^2 + \lambda[k^2(1 + \sigma) - \gamma(f_u + g_v)] + \sigma k^4 - \gamma(\sigma f_u + g_v)k^2 + \gamma(f_u g_v - f_v g_u). \quad (2.13)$$

Con este planteamiento, ahora la cuestión a resolver es: ¿cuáles son las condiciones necesarias para que el sistema presente inestabilidades ante perturbaciones espaciales para alguna $k \neq 0$? En primer lugar, debe cumplirse que $Re(\lambda) > 0$ con el fin de garantizar inestabilidad. A partir de esta restricción es posible deducir las condiciones restantes. Por cuestiones de simplicidad, sea $h(k)$ la parte de (2.13) con potencia de λ igual a cero:

$$h(k) = \sigma k^4 - \gamma(\sigma f_u + g_v)k^2 + \gamma(f_u g_v - f_v g_u). \quad (2.14)$$

Así, es evidente que si el coeficiente de λ en (2.13) es negativo, o si $h < 0$, el sistema se tornará inestable. Para el primer caso, nótese que de las condiciones (2.9) se estableció que la traza de J debe ser negativa. Por otro lado, $k^2(1 + \sigma) > 0$ para cualquier $k \neq 0$, por lo que la condición a cumplirse es entonces:

$$\gamma(f_u + g_v) > k^2(1 + \sigma). \quad (2.15)$$

Respecto a h , de la segunda condición en (2.9) implica que el último término en (2.14) sea positivo, además de que también $\sigma k^4 > 0$ para cualquier k . Por esto, para generar inestabilidad es necesario que $\gamma(\sigma f_u + g_v)k^2 > 0$. Recordando nuevamente (2.9) se puede inferir que $\sigma \neq 1$ así como f_u y g_v son de signos diferentes. Así:

$$\sigma f_u + g_v > 0, \quad \sigma \neq 1. \quad (2.16)$$

Hasta este punto se han determinado condiciones necesarias, mas no suficientes para asegurar inestabilidad, pues el mínimo de h también debe ser negativo. Para satisfacer este requisito, al derivar (2.14) respecto a k se obtiene que:

$$k = \sqrt{\frac{\gamma(\sigma f_u + g_v)}{2\sigma}}. \quad (2.17)$$

Al sustituir este valor en $h'(k)$ y después de algunas operaciones algebraicas resulta:

$$h_{min} = \gamma^2 \left[(f_u g_v - f_v g_u) - \frac{(\sigma f_u + g_v)^2}{4\sigma} \right]. \quad (2.18)$$

Por lo tanto, la última condición a satisfacer es:

$$\frac{(\sigma f_u + g_v)^2}{4\sigma} > f_u g_v - f_v g_u. \quad (2.19)$$

En resumen, el sistema es estable en ausencia de difusión si se cumplen las condiciones (2.9), mientras que, al inducir este proceso irreversible en el sistema, debe garantizarse inestabilidad con las condiciones (2.16) y (2.19).

En las secciones a continuación se ejemplifican estas condiciones para dos sistemas: el Brusselator y el Lotka-Volterra modificado. El primer modelo se utilizará para calcular la producción de entropía en los capítulos subsecuentes, mientras que el segundo presenta diversas implicaciones biológicas.

2.2. ANÁLISIS LINEAL DEL BRUSSELATOR

Existe un modelo matemático que describe la dinámica de un conjunto de reacciones químicas autocatalíticas y oscilantes, denominado Brusselator. En este tipo de reacciones los morfógenos son capaces de incrementar la tasa de producción de sí mismos. Si se consideran las concentraciones de las sustancias reactantes, u y v , las ecuaciones están definidas como sigue:

$$u_t = \sigma \nabla^2 u + A - (B + 1)u + u^2 v, \quad (2.20)$$

$$v_t = \nabla^2 v + Bu - u^2 v, \quad (2.21)$$

de modo que el cambio de u y v en el tiempo depende de las constantes de velocidad A y B , además del coeficiente de difusión σ (nótese que para la especie v el coeficiente difusivo $\sigma = 1$).

El análisis lineal del sistema (2.20) y (2.21) requiere que se consideren dos escenarios para la dinámica de reacción: el primero con ausencia de difusión y el segundo con presencia de este fenómeno. De este modo, cuando $\sigma = 0$ se obtiene el sistema de ecuaciones conformado por f y g , el cual se utiliza para calcular los puntos fijos:

$$f(u_0, v_0) = A - (B + 1)u_0 + u_0^2 v_0 = 0, \quad (2.22)$$

$$g(u_0, v_0) = Bu_0 - u_0^2 v_0 = 0. \quad (2.23)$$

Así, se obtiene el único punto fijo $(u_0, v_0) = (A, B/A)$. Con el fin de linealizar (2.22) y (2.23), es necesario calcular el Jacobiano J y evaluar en este punto:

$$J = \begin{pmatrix} f_u & f_v \\ g_u & g_v \end{pmatrix}_{(u_0, v_0)} = \begin{pmatrix} B - 1 & A^2 \\ -B & -A^2 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Asumiendo que la solución es $(u, v) \propto e^{ikx + \lambda t}$ para el sistema anterior, al sustituir y simplificar se obtiene la relación:

$$|J - k^2 D - \lambda I|_{\mathbf{r}} = 0, \quad (2.25)$$

donde \mathbf{r} es el eigenvector, I la matriz identidad, k representa el número de onda y D la matriz de difusión, definida por:

$$D = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

De esta manera, a partir de (2.25) se obtiene la relación de dispersión:

$$\lambda^2 + \lambda[1 + A^2 - B + k^2(1 + \sigma)] + k^2(1 + \sigma A^2 - B) + k^4\sigma + A^2 = 0. \quad (2.27)$$

A partir de (2.27) es posible deducir condiciones necesarias para la formación de un patrón de Turing, tomando en cuenta los dos escenarios mencionados anteriormente. La relación de dispersión para la dinámica sin procesos difusivos $k = 0$ se escribe como:

$$\lambda^2 + \lambda[1 + A^2 - B] + A^2 = 0. \quad (2.28)$$

De aquí se deduce que $Re(\lambda) < 0$ si:

$$A^2 > 0, \quad B < 1 + A^2 = B_c. \quad (2.29)$$

La primer condición resulta trivial. En cuanto a la segunda se deduce que $B < B_c$ implica estabilidad. Evidentemente, para derivar esta última condición no se consideró difusión, es decir, $k = 0$. Sin embargo, ¿qué ocurre al incluirla? Cuando $k \neq 0$ aparece una banda de modos inestables.

Sea h de la forma (2.14). Para generar inestabilidad en el sistema es necesario satisfacer $Re(\lambda) > 0$, lo cual ocurre si $h < 0$ para $k \neq 0$. De la segunda condición en (2.29) se percibe que $1 + A - B > 0$, por lo tanto la única manera de garantizar la negatividad de h es asumir $\sigma \neq 1$ en la tercer condición:

$$1 + \sigma A^2 - B < 0. \quad (2.30)$$

Esta condición es necesaria mas no suficiente para asegurar $h < 0$, pues lo único que garantiza es la existencia de un mínimo. Así, para determinar que este es negativo se calcula el valor crítico k_c utilizando $\frac{\partial h}{\partial k} = 0$, obteniendo:

$$k_c = \sqrt{\frac{B - (1 + A^2\sigma)}{2\sigma}}. \quad (2.31)$$

Al sustituir (2.31) en h se encuentra:

$$h(k_c) = A^2 - \frac{(1 - B + A^2\sigma)^2}{4\sigma}. \quad (2.32)$$

Finalmente, (2.32) es negativo si se satisface la cuarta condición:

$$B > (1 + A^2\sqrt{\sigma})^2 = B_T. \quad (2.33)$$

Así, el patrón de Turing aparece cuando $B > B_T$. Concluyendo:

$$B_c > B > B_T. \quad (2.34)$$

La banda de modos inestables está comprendida por el intervalo comprendido entre k_1 y k_2 , valores correspondientes a los números de onda límite. Estos se derivan a partir de las raíces obtenidas de $h = 0$.

Hasta aquí hemos implementado el análisis de estabilidad lineal. Ahora ilustraremos estos resultados numéricamente, utilizando las condiciones matemáticas mencionadas para calcular la región de parámetros que determina la formación de un patrón de Turing, con la finalidad de obtener sus valores numéricos. Esto se visualiza en la figura 2.1, donde se grafica el espacio de parámetros en función de A , B y σ .

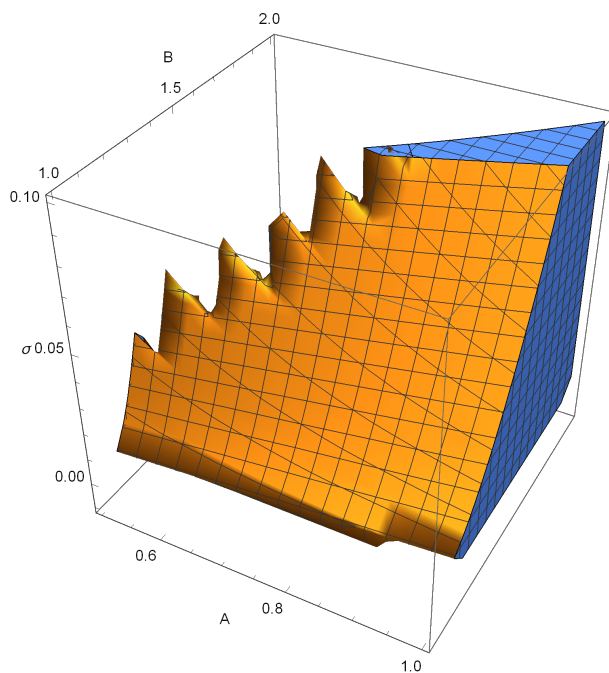


Figura 2.1: Región paramétrica derivada del análisis lineal para el modelo Brusselator. Se visualizan los valores de A , B y σ para los cuales se forma el patrón espacial.

Una vez seleccionados los valores de A y B en la región paramétrica 2.1, se calculó σ_c al solucionar $h(k) = 0$ y $h'(k) = 0$ para σ y k (utilizando las raíces positivas). Así, los valores numéricos para estos parámetros son $A = 1$, $B = 1.51$ y $\sigma_c = 0.0523$. En este hemos seleccionado a σ como el parámetro de bifurcación, con variaciones $\sigma = 0.06 > \sigma_c$

y $\sigma = 0.04 < \sigma_c$. Finalmente, para obtener la banda de números de onda se graficaron $h(k)$ y $Re(\lambda)$, como se muestra en la figura 2.2.

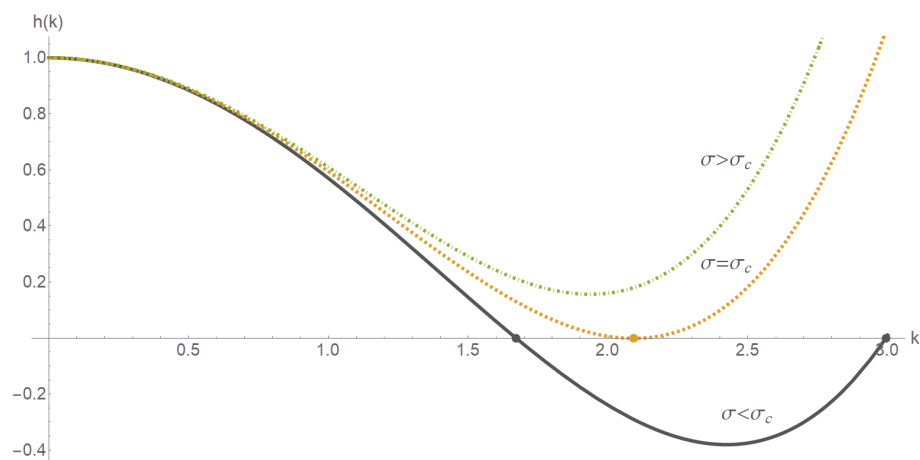


Figura 2.2: Gráfico de $h(k)$ para diferentes valores del número de onda y del coeficiente de difusión. Se observa que cuando σ alcanza un valor crítico σ_c la función interseca al eje de k en un punto k_c (punto anaranjado). En cambio, si $\sigma < \sigma_c$ la función es negativa y aparece una banda finita de números de onda (comprendida entre los puntos grises).

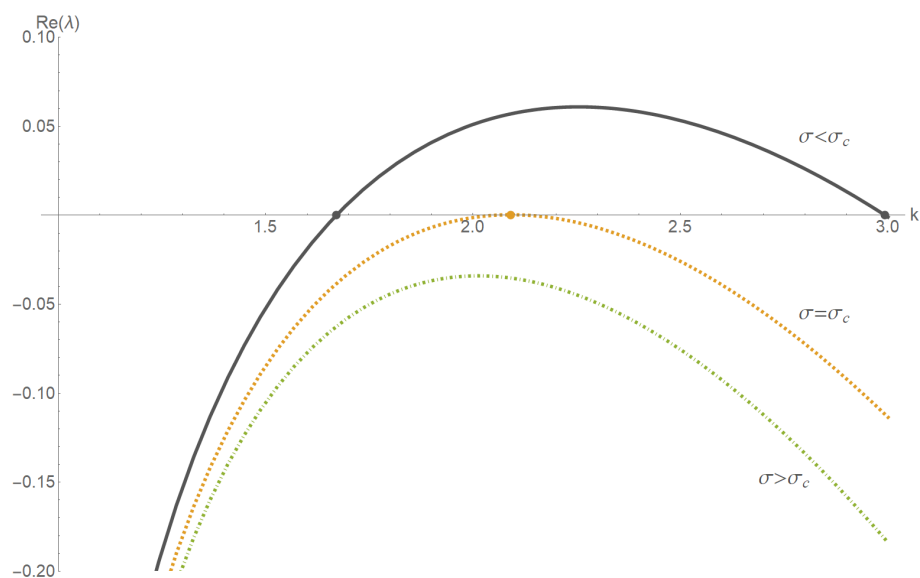


Figura 2.3: Gráfico $Re(\lambda)$ para diferentes valores de k y de σ . Si $\sigma < \sigma_c$ la función ahora es positiva y aparece una banda finita de números de onda $k_1 < k < k_2$.

En los gráficos 2.2 y 2.2 se visualiza que la banda de números de onda está definida entre los valores $k = 1.67$ y $k = 2.99$, donde $h(k) < 0$ y $Re(\lambda) > 0$. Es precisamente en este intervalo donde aparecen modos inestables que crecen con el tiempo cuando el coeficiente de difusión alcanza un valor menor al crítico, permitiendo la formación de

patrones de Turing. Cuando se presenta el escenario $\sigma = \sigma_c$ prevalece un único modo k . Para los valores restantes de k fuera de la banda, los modos tienden exponencialmente a cero.

En conclusión, la relación de dispersión es el polinomio que permite calcular analíticamente las cuatro condiciones matemáticas necesarias para formar esta banda de números de onda k , derivada a partir de las ecuaciones de evolución del Brusselator. Ciertamente la región de Turing y el análisis lineal en general son más complejos si el sistema incluye un mayor número de parámetros, como se ilustra en el ejemplo de la siguiente sección.

2.3. ANÁLISIS LINEAL DEL LOTKA-VOLTERRA MODIFICADO

El sistema Lotka-Volterra ha sido usado ampliamente para modelar interacciones entre especies biológicas clasificadas como predador-presa. Está basado en la ecuación logística y define la evolución de las poblaciones en el tiempo, implicando interacciones de tipo competitivas, por ejemplo.

Dadas dos poblaciones u y v , considérese el sistema de ecuaciones:

$$u_t = \nabla^2 u + \alpha u + \beta uv + \eta u^2, \quad (2.35)$$

$$v_t = \sigma \nabla^2 v + \gamma v + \delta uv + \epsilon v^2. \quad (2.36)$$

El conjunto (2.35) y (2.36) es un modelo Lotka-Volterra modificado (LVm) [41], y se caracteriza por el coeficiente de difusión σ , además de las constantes de velocidad α , β , η , γ , δ y ϵ . Nótese que en este sistema se modelan interacciones intra-específicas mediante los términos cuadráticos presentes en cada reacción, a diferencia del modelo original que únicamente incluye interacciones inter-específicas.

Para iniciar con el análisis lineal, nuevamente se considera el escenario con ausencia de difusión, definido por:

$$u_t = \alpha u + \beta uv + \eta u^2, \quad (2.37)$$

$$v_t = \gamma v + \delta uv + \epsilon v^2. \quad (2.38)$$

A partir de estas ecuaciones se calculan los puntos fijos de la dinámica para la solución de coexistencia, definidos por:

$$(u_0, v_0) = \left(\frac{\alpha\epsilon - \beta\gamma}{\beta\delta - \epsilon\eta}, \frac{\alpha\delta - \gamma\eta}{\epsilon\eta - \beta\delta} \right). \quad (2.39)$$

De la misma forma que en el Brusselator, se calcula la matriz Jacobiana J evaluada en este punto fijo y se asume una solución de la forma $e^{ikx+\lambda t}$ para este modelo, de modo que al evaluar se obtiene la relación $|J - k^2D - \lambda I|_{\mathbf{r}} = 0$, donde ahora D es la matriz de difusión para el modelo Lotka-Volterra:

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Con la finalidad de simplificar y reducir términos, se redefinen las nuevas concentraciones de equilibrio ω y φ , usando:

$$\beta = \frac{-\alpha - \eta\omega}{\varphi}, \quad \gamma = -\varphi\epsilon - \delta\omega. \quad (2.41)$$

Con estas asignaciones, la relación de dispersión resulta:

$$\lambda^2 + \lambda(-\eta\omega + k^2 + k^2\sigma - \epsilon\varphi) - k^2\epsilon\varphi + \eta\omega\epsilon\varphi + \alpha\delta\omega + \delta\eta\omega^2 + k^4\sigma - \eta k^2\sigma\omega = 0. \quad (2.42)$$

Repitiendo el análisis previo se obtienen dos condiciones de estabilidad en ausencia de difusión:

$$-\varphi\epsilon - \eta\omega > 0, \quad (2.43)$$

$$\omega(\alpha\delta + \delta\eta\omega + \eta\varphi\epsilon) > 0. \quad (2.44)$$

Mediante la relación de dispersión se calcula k_c ,

$$k_c = \frac{\sqrt{\eta\sigma\omega + \varphi\epsilon}}{\sqrt{2}\sqrt{\sigma}}, \quad (2.45)$$

para así derivar la tercer condición de estabilidad en presencia de difusión:

$$\eta\sigma\omega + \varphi\epsilon > 0. \quad (2.46)$$

Por último, la cuarta condición es:

$$\sigma(-2\sigma\omega(2\alpha\delta + \eta\varphi\epsilon) + \eta\sigma\omega^2(\eta\sigma - 4\delta) + \varphi^2\epsilon^2) > 0. \quad (2.47)$$

De forma similar al Brusselator, se implementa el análisis de estabilidad lineal numéricamente, nuevamente calculando la región de paramétrica para encontrar los valores que determinan la formación de un patrón de Turing, a partir de las condiciones matemáticas anteriores. Esto se ilustra en la figura 2.4.

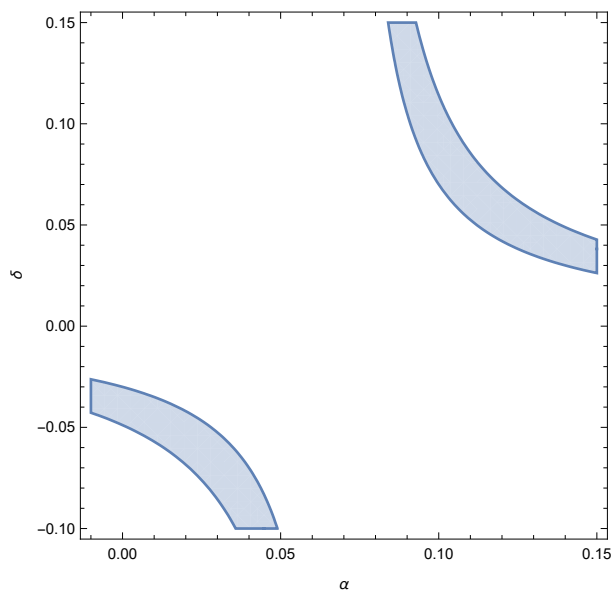


Figura 2.4: Región de parámetros para la formación de un patrón de Turing, generada para el modelo Lotka-Volterra. Valores para α y δ . Se fijaron $\omega = \varphi = 1$ y $\sigma = 0.1$, eligiendo además $\epsilon = 0.03$ y $\eta = -0.07$. Utilizando la segunda y cuarta condición se generó la región paramétrica.

Así, los parámetros quedan definidos como: $\omega = 1$, $\varphi = 1$, $\epsilon = 0.03$, $\eta = -0.07$, $\alpha = 0.11$, $\delta = 0.07$, $\beta = -0.04$ y $\gamma = -0.1$. Para calcular σ_c se soluciona el sistema $h(k) = 0$ y $h'(k) = 0$ para σ y k , obteniendo $\sigma_c = 0.7$. Finalmente, se asignan valores con variaciones $\sigma = 0.72 > \sigma_c$ y $\sigma = 0.68 < \sigma_c$. Los resultados se observan en las figuras 2.5 y 2.6.

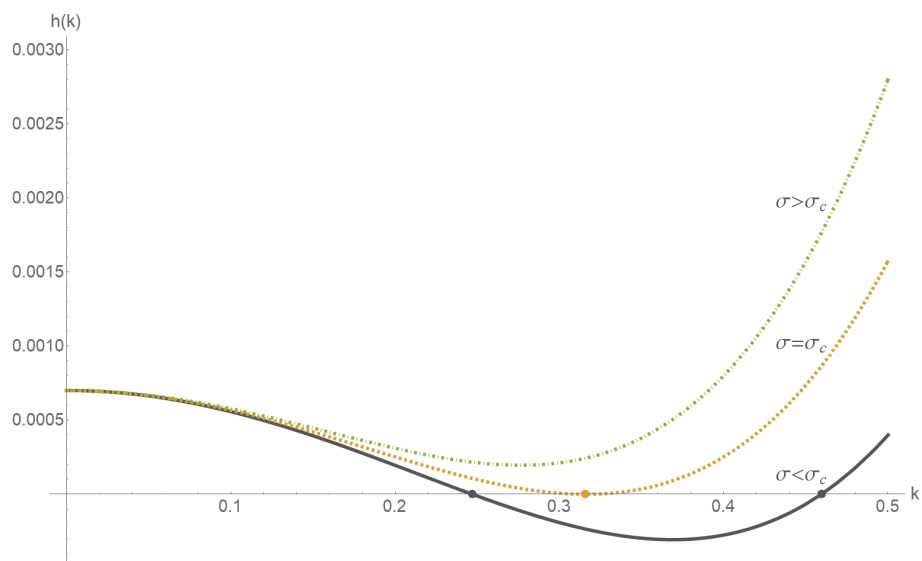


Figura 2.5: Representación de $h(k)$ para diferentes valores de k y σ . De forma similar al Brusselator, si $\sigma < \sigma_c$ la función es negativa y aparece una banda finita de números de onda (comprendida entre los puntos grises).

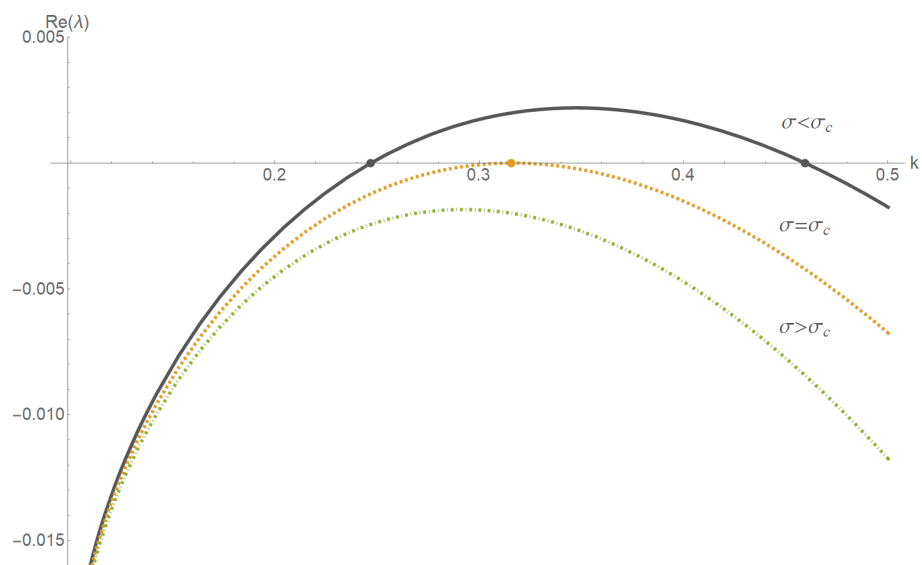


Figura 2.6: Gráfica de $Re(\lambda)$ para k y σ . En este caso, si $\sigma < \sigma_c$ la función ahora es positiva y aparece la banda de k .

La cantidad de parámetros que caracteriza al modelo Lotka-Volterra modificado implicó un análisis más complejo que el derivado para el Brusselator, lo cual resultó en condiciones menos simplificadas. No obstante, la relación de dispersión (2.42) permitió identificar cuáles son los patrones que se forman según su número de onda k al introducir variaciones en el parámetro de bifurcación σ_c .

A pesar de la naturaleza no lineal de ambos modelos fue posible obtener condiciones suficientemente informativas para la formación de patrones de Turing mediante el análisis lineal. Se mostró que básicamente dos escenarios deben cumplirse: en primer lugar, el estado espacialmente uniforme $k = 0$ debe permanecer estable ante pequeñas perturbaciones, satisfaciendo $Re(\lambda) < 0$; simultáneamente, sólo aquellos patrones pertenecientes a la banda de modos inestables pueden formarse, con $Re(\lambda) > 0$ cuando $k \neq 0$.

Otro aspecto importante a señalar es que el presente trabajo consistirá en modelar patrones unidimensionales tal que $0 \leq x \leq L$, donde L describe la longitud del dominio. De esta manera el eigenvalor correspondiente es $k = \frac{2n\pi}{L}$, y entonces $\frac{1}{k} = \frac{L}{2n\pi}$ define la medida del patrón a formarse, pues es proporcional a la longitud de onda del mismo. Dado que n es un número entero, el conjunto de números de onda k en la banda estable es finito.

En este capítulo se estudiaron las condiciones matemáticas necesarias para la formación de un patrón de Turing, ejemplificando dos modelos ampliamente utilizados. A continuación, en el Capítulo 3 estudiaremos algunos aspectos termodinámicos relacionados con sistemas RD.

ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN DE PATRONES

En este capítulo estudiaremos cómo la evolución de un sistema RD conlleva una producción de entropía. Primero para sistemas reactivos, posteriormente en modelos difusivos y por último cuando ambos son combinados.

3.1. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN UN SISTEMA PURAMENTE QUÍMICO

Una forma de producción de entropía se da a través de reacciones químicas. Esta depende de la relación entre las velocidades de reacción de las especies con sus afinidades. Cuando la reacción alcanza el equilibrio, la tasa de avance k_a (rapidez con la que se forman los productos) y la tasa inversa k_i (rapidez con la que se deshacen los reactivos) deben ser iguales. Así, la velocidad de reacción corresponde a la diferencia entre estas constantes: $v = k_a - k_i$. Nótese que esta expresión es equivalente al cambio *neto* en el tiempo del avance de reacción $d\xi$, por lo tanto:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k_a - k_i. \quad (3.1)$$

En términos de las velocidades de reacción, la afinidad [13] se define como:

$$A = RT \ln \left(\frac{k_a}{k_i} \right), \quad (3.2)$$

donde R corresponde a la constante universal de los gases ideales, y T a la temperatura del sistema. Sustituyendo (3.1) y (1.15) en la producción de entropía (1.17), se obtiene por unidad de volumen:

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{VT} \frac{d\xi}{dt} = R(k_a - k_i) \ln \left(\frac{k_a}{k_i} \right) \geq 0. \quad (3.3)$$

Así, la producción de entropía por reacciones químicas está caracterizada por el aporte del calor que el sistema intercambia con el entorno, además del generado por la reacción. Cabe mencionar que la ecuación (3.3) mantiene su positividad incluso si $k_a < k_i$ o viceversa. Además, (3.3) es válida sólo si la reacción es reversible, donde $k_i \neq 0$.

3.1.1. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA PARA REACCIONES IRREVERSIBLES: SISTEMA LOTKA-VOLTERRA

Los sistemas termodinámicos abiertos reciben constante flujo de energía proveniente del entorno, por lo que se encuentran fuera del equilibrio. Por esta razón se utiliza la teoría de la termodinámica irreversible para derivar una expresión matemática de la producción de entropía. En vista de que estos sistemas abiertos tienden hacia una máxima dispersión de energía, se espera una máxima producción de entropía.

La única forma de que un sistema abierto disminuya su producción de entropía es si se cumple $-dS_e > dS_i$, dado que $dS_i > 0$ para procesos irreversibles. Físicamente, esta desigualdad involucra a los procesos disipativos como la difusión y las reacciones químicas, que conllevan a estados de no equilibrio organizados. Asumiendo un volumen V fijo y una temperatura T constante, a partir de la ecuación (1.12) se define la entropía para un sistema abierto como:

$$dS = \frac{1}{T} \left(dU - \sum_{k=1}^n \Delta\mu_k dN_k \right). \quad (3.4)$$

Si se considera que la energía interna U es equivalente a la suma de energías internas U_i almacenadas en cada organismo para la concentración N_i de cada especie, entonces la tasa de producción de entropía para el ecosistema es:

$$\frac{dS_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \left[\frac{N_j}{T} \frac{dU_j}{dt} - \frac{\Delta\mu_j}{T} \frac{dN_j}{dt} \right], \quad (3.5)$$

donde el primer término representa la producción de entropía por individuo para la especie N_j , mientras que el segundo término define la producción de entropía derivada de los cambios en la producción de biomasa química. Cabe mencionar que si se considera un sistema a temperatura T constante, entonces es posible anular la aportación del cambio en la energía interna y así la ecuación anterior toma la siguiente forma:

$$\frac{dS_i}{dt} = \int_V -\frac{\Delta\mu_i}{T} \frac{dN_i}{dt} dV. \quad (3.6)$$

Esta es la producción de entropía en el sistema de volumen V .

Un caso especial del modelo Lotka-Volterra es el siguiente:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_i f_i(N_1, \dots, N_n). \quad (3.7)$$

Analizando el comportamiento del sistema al linealizar las funciones f_i sobre el estado estacionario $\bar{N}_1, \dots, \bar{N}_n$, que cumple $f_i(\bar{N}_1, \dots, \bar{N}_n) = 0$, se obtiene:

$$\frac{d \ln N_i}{dt} = \sum_{j=1}^n b_{ij} (N_j - \bar{N}_j). \quad (3.8)$$

A partir de (3.8) se puede derivar un formalismo termodinámico planteado por [42], definiendo un modelo termodinámico del no equilibrio utilizando flujos J_i y fuerzas X_i de la forma:

$$J_i = \frac{d \ln N_i}{dt}, \quad X_i = \bar{N}_i - N_i. \quad (3.9)$$

Este flujo termodinámico J_i denota la tasa de crecimiento de una especie, mientras que X_i se interpreta como las fuerzas gobernantes, dado que controlan el tamaño de las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio del sistema. Así, la producción de entropía se puede escribir como:

$$\frac{dS_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{d \ln N_i}{dt} (\bar{N}_i - N_i) = \sum_{i=1}^n J_i X_i. \quad (3.10)$$

Es necesario enfatizar que las concentraciones cerca del equilibrio están relacionadas con el potencial químico de la siguiente manera:

$$-\frac{\Delta\mu_i}{T} \cong R \frac{\bar{N}_i - N_i}{N_i}, \quad (3.11)$$

por lo que el potencial químico se relaciona con la desviación de la concentración de la población de su valor de equilibrio. No obstante, cabe resaltar que para un modelo de solución ideal la variación en el potencial químico se escribe de la forma $\Delta\mu_i = \mu_i - \bar{\mu}_i = -RT \ln \frac{\bar{N}_i}{N_i}$, de modo que al aproximar el logaritmo por $\ln x = x - 1$ (cuando $x \approx 1$) se obtiene la expresión:

$$\mu_i = RT \left(\frac{N_i - \bar{N}_i}{\bar{N}_i} \right). \quad (3.12)$$

Ahora, es de interés analizar la producción de entropía desde el estado fuera de equilibrio hasta el estado de equilibrio. Por esta razón se reescribe (3.7) en términos de ambas concentraciones como:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{l=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial N_l} \Big|_{\bar{N}} (N_l - \bar{N}_l), \quad (3.13)$$

donde se considera la parte reactiva del sistema en las funciones f_i al evaluar en las concentraciones de equilibrio \bar{N} . Consecuentemente, utilizando la definición (3.10) y el potencial químico (3.12), el cambio temporal de entropía se escribe de la forma:

$$\frac{ds}{dt} = - \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \left[R \left(\frac{N_k - \bar{N}_k}{\bar{N}_k} \right) \right] \left[- \frac{R}{R^2} \left(\frac{\partial f_k}{\partial N_l} \right) \Big|_{\bar{N}} \right] \left[R \left(\frac{N_l - \bar{N}_l}{\bar{N}_l} \right) \right], \quad (3.14)$$

de tal manera que se cumple $\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{ds}{dt}$ (densidad de entropía por unidad de volumen). Al multiplicar y dividir esta ecuación por R^2 y \bar{N}_l se obtiene la expresión simplificada para la entropía:

$$\frac{ds}{dt} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n X_k L_{kl} X_l, \quad (3.15)$$

donde:

$$X_l = R \left(\frac{N_l - \bar{N}_l}{\bar{N}_l} \right), \quad L_{kl} = - \frac{\bar{N}_l}{R} \left(\frac{\partial f_k}{\partial N_l} \right) \Big|_{\bar{N}}. \quad (3.16)$$

Después de un desarrollo algebraico detallado (en el que se utiliza la definición de potencial químico como $-\mu_i = -RT \left(\frac{\bar{N}_i - N_i}{N_i} \right)$), (3.14) se reduce a la forma:

$$\frac{ds}{dt} = R \sum_{k=1}^n \left[\bar{N}_k \left(\frac{d \ln N_k}{dt} \right) - \frac{dN_k}{dt} \right]. \quad (3.17)$$

Finalmente, al integrar esta ecuación sobre el tiempo se tiene la producción de entropía $\Delta \tilde{s}_k$ entre el estado final e inicial:

$$\Delta \tilde{s}_k = R \sum_{k=1}^n \left[(N_k - \bar{N}_k) + \bar{N}_k \ln \frac{\bar{N}_k}{N_k} \right]. \quad (3.18)$$

Esta ecuación puede interpretarse como el significado ecológico de la producción de entropía: el primer término denota el cambio total de energía, o bien, de la población; mientras tanto, el segundo término representa más precisamente la producción de entropía ecológica, específicamente la diversidad ecológica. Esto lo ilustraremos a continuación.

EJEMPLO: MODELO LOTKA-VOLTERRA MODIFICADO

La expresión para la producción de entropía (3.18) puede ahora aplicarse a sistemas dinámicos diversos. Como ejemplo ilustrativo, en esta sección se asocia al modelo Brusselator (2.20) y (2.21), y a las ecuaciones Lotka-Volterra competitivas (2.35) y (2.36) usadas en el análisis lineal del capítulo anterior.

La dinámica de las poblaciones en el tiempo está representada por el primer término de la ecuación (3.10), y es donde se incluyen los modelos matemáticos que las definen. Entonces, recordando que $\frac{d}{dt} \ln N_i = \frac{1}{N_i} \dot{N}_i$, es posible considerar tanto al Brusselator como al Lotka-Volterra modificado en sus versiones escaladas, al dividir cada uno por el factor N_i .

Sin embargo, las soluciones del Brusselator al aplicar esta metodología son aproximadas, debido a las no linealidades que lo caracterizan. En contraste, el Lotka-Volterra modificado mantiene la exactitud de las soluciones incluso después de dividir por N_i . Evidentemente, este fenómeno impacta en el cálculo de la entropía. No obstante, debido a que la robustez de las soluciones numéricas para el LVm es escasa en la formación de patrones de Turing, en los capítulos a continuación se utilizará el modelo Brusselator.

La figura 3.1 ilustra las soluciones temporales para ambos modelos, además de su producción de entropía. Los dos presentan oscilaciones, sin embargo en el caso del Brusselator desaparecen en el tiempo. En contraste, se observa que la producción de entropía para el LVm mantiene oscilaciones de manera estacionaria.

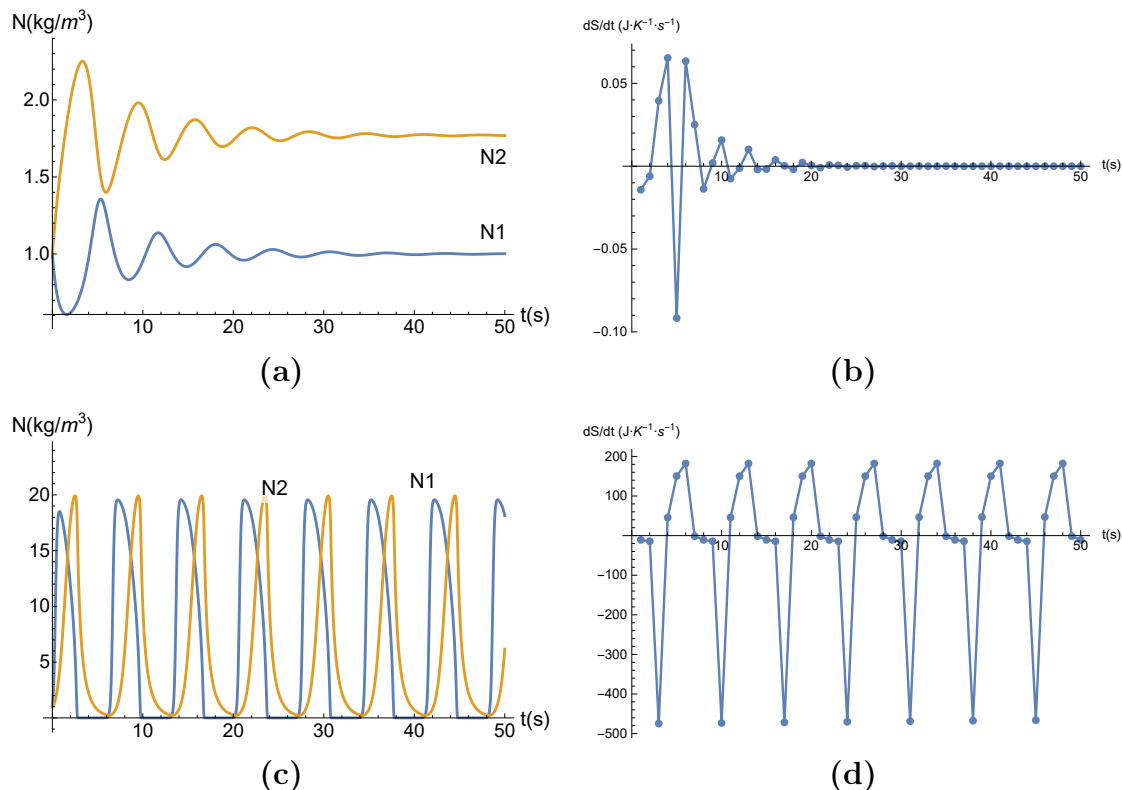


Figura 3.1: Soluciones temporales y producción de entropía para los modelos Brusselator y Lotka-Volterra modificado. **(a)** Soluciones en el tiempo para el Brusselator, con $A = 1$ y $B = 1.77$. Las concentraciones tienden al punto de equilibrio $u_0 = 1$, $v_0 = 1.77$. **(b)** Entropía temporal para el Brusselator. De forma similar a las soluciones del modelo, las oscilaciones se desvanecen en el tiempo. **(c)** Soluciones temporales para el Lotka-Volterra modificado adimensional [41], con parámetros $r = 10$, $x_0 = 20$, $k = 3.5$ y $k_f = 0.1$. Las concentraciones oscilan alrededor del punto de equilibrio en el tiempo. **(d)** Entropía en el tiempo para el Lotka-Volterra modificado. Se percibe una entropía oscilatoria conforme aumenta t .

Posteriormente, se calcula (3.18) para el LVM, usando valores de las poblaciones $N_1 = N_2 = 40$. De esta manera, mediante un gráfico de curvas de nivel para la producción de entropía y el espacio fase generado a partir de las soluciones en 3.1, se obtiene la figura 3.2. Así, se pudo calcular numéricamente la producción de entropía, percibiendo un mínimo en las concentraciones de equilibrio del modelo $\bar{N}_1 = 0.72$ y $\bar{N}_2 = 4.76$ (región azul oscuro). Además, en el espacio fase las órbitas correspondientes a las soluciones permanecen oscilando alrededor tales concentraciones.

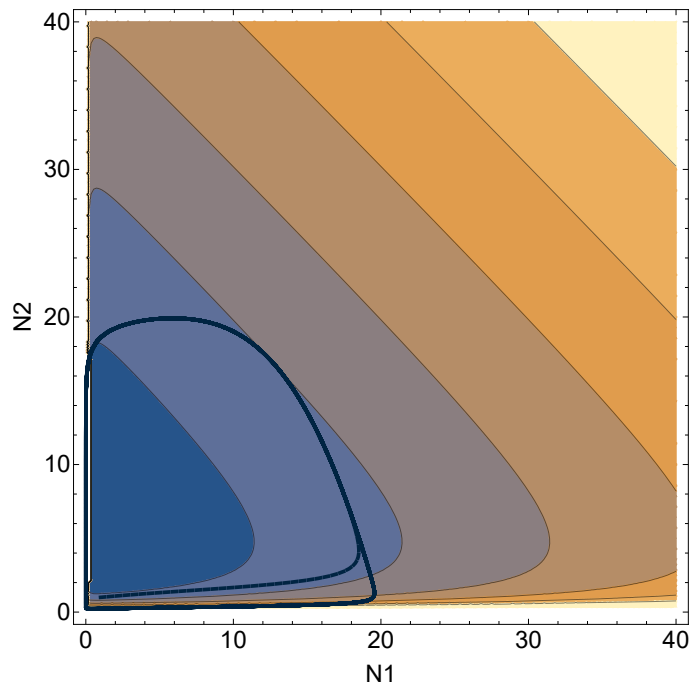


Figura 3.2: Trayectorias correspondientes a las soluciones temporales del modelo Lotka-Volterra modificado (curva paramétrica punteada) y a la producción de entropía $\Delta\tilde{S}_k$ para poblaciones $N_1 = N_2 = 40$ y un tiempo $t = 30$. Las tonalidades azules representan el mínimo de la función.

La figura 3.3 representa a la producción de entropía en función de las concentraciones para el LVm. Inicialmente, cuando ambas poblaciones mantienen valores pequeños, la producción de entropía ecológica es mínima, pues el cambio de energía y la diversidad ecológica son pequeños. Conforme las poblaciones incrementan, evidentemente $\Delta\tilde{S}_k$ aumenta también.

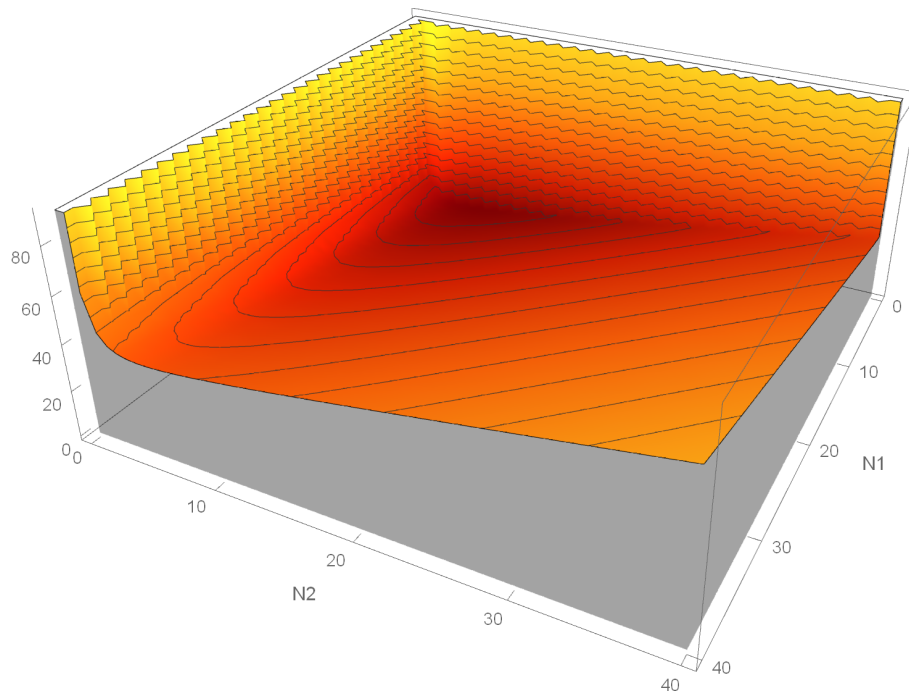


Figura 3.3: Producción de entropía ecológica para el sistema Lotka-Volterra en función de las concentraciones. La intensidad de color indica el valor de $\Delta\tilde{S}_k$, de modo que se puede apreciar un mínimo en las concentraciones de equilibrio.

En efecto, la definición para la producción de entropía ecológica brinda información útil y congruente según la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, dada la naturaleza de los sistemas reacción-difusión utilizados en esta tesis, en las secciones subsecuentes se complementará esta expresión con la parte difusiva en la dinámica para la formación de patrones espaciales.

3.2. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA DEBIDO AL FLUJO DIFUSIVO

En esta sección se deriva una expresión matemática para la producción de entropía por difusión, de modo que se pueda explicar el comportamiento del flujo de concentraciones durante la dinámica del sistema. Como se mencionó con anterioridad, el proceso difusivo implica un transporte de materia desde una región con alta concentración hacia una donde resulta menor, a causa de las diferencias en los potenciales químicos.

Considerando un sistema de dos o más dimensiones, la tasa de transporte de partículas en la primera ley de Fick se define mediante la matriz de coeficientes de difusión D_{ik} y un gradiente de concentración para las componentes k :

$$\mathbf{J}_i = - \sum_{k=1}^n D_{ik} \nabla N_k. \quad (3.19)$$

Así, pensando en sistema con temperatura constante T y cercano al equilibrio, al reescribir (3.19) en términos de μ se obtiene:

$$\mathbf{J}_i = - \sum_{k=1}^n \frac{L_{ik}}{T} \nabla \mu_k, \quad (3.20)$$

donde los coeficientes L_{ik} representan las constantes de proporcionalidad, o bien, los coeficientes de proporcionalidad fenomenológicos. A partir de (3.19) y (3.20) se definen como:

$$L_{ik} = D_{ik} T \frac{\partial N_k}{\partial \mu_k}. \quad (3.21)$$

Ahora, utilizando (1.17), donde $\frac{d\xi}{dt} = J$, se obtiene una expresión para la producción de entropía por unidad de volumen por difusión:

$$\frac{d_i s}{dt} = - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \nabla \mu_k \cdot \mathbf{J}_k, \quad (3.22)$$

donde $\frac{dS_i}{dt} = \int_V \frac{ds_i}{dt}$. Para relacionar la entropía interna con la del entorno asumiremos que $dU = dV = 0$, de modo que la producción total de entropía del sistema es:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k). \quad (3.23)$$

Por propiedad del producto para el operador vectorial, es posible reescribir esta ecuación como:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left[\sum_{k=1}^n \nabla \cdot (\mu_k \mathbf{J}_k) - \sum_{k=1}^n \nabla \mu_k \cdot \mathbf{J}_k \right]. \quad (3.24)$$

El primer término en (3.24) es el *flujo de entropía* $\mathbf{J}_s = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k$ del sistema al ambiente y viceversa, mientras que el segundo término corresponde a la producción de entropía difusiva $\sigma = -\frac{1}{T} \sum_k \nabla \mu_k \cdot \mathbf{J}_k$; por lo tanto:

$$\frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma. \quad (3.25)$$

Utilizando la definición para el potencial químico y las concentraciones es posible escribir la producción de entropía debido a la difusión como:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left[\frac{RT}{N_k} \nabla N_k \right] (-D_{kl} \nabla N_l) = R \sum_{k=1}^n D_{kk} \frac{|\nabla N_k|^2}{N_k}. \quad (3.26)$$

Esta ecuación establece que la producción de entropía es proporcional al cuadrado del gradiente de concentración, en consecuencia se anula sólo cuando los flujos en el sistema son cero. Además, es preciso señalar que esta expresión es válida únicamente si la matriz de difusión es diagonal.

Evidentemente la ecuación (3.26) permite calcular la producción de entropía considerando los coeficientes de difusión del modelo en cuestión. Esta se complementará con σ ecológica en la sección a continuación, obteniendo una definición completa para sistemas reacción-difusión diversos.

3.3. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN UN SISTEMA REACCIÓN-DIFUSIÓN

Con anterioridad se mencionó que la condición fundamental necesaria para la formación de patrones consiste en mantener al sistema fuera del equilibrio, alimentándolo continuamente con energía, de tal manera que por medio de la inestabilidad derivada por difusión emerjan estructuras disipativas. El modelo reacción-difusión propuesto por Alan Turing explica tal mecanismo, en el cual las especies químicas en consideración se caracterizan por mantener coeficientes de difusión distintos, donde al inhibidor le es asignado el mayor, permitiendo así generar un espacio heterogéneo. Ciertamente esta es la idea esencial que gobierna la formación de estructuras espaciales.

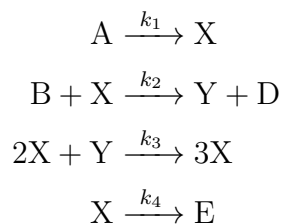
Existe una amplia variedad de sistemas reacción-difusión caracterizados por conllevar diferentes mecanismos físicos tanto en la parte reactiva como en los procesos difusivos, lo cual implica posibles variaciones en su dinámica. Sin embargo, es necesario considerar la aportación del entorno. A lo largo de las secciones subsecuentes se trabajarán sistemas termodinámicos fundamentalmente abiertos, por lo cual en la siguiente sección se esclarecen características inherentes a los mismos que afectan la producción de entropía.

3.3.1. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN SISTEMAS RD ABIERTOS E IRREVERSIBLES

Naturalmente, la evolución de un sistema RD está ligada a la producción total de entropía. Como se mencionó en secciones anteriores, de acuerdo al segundo principio de la termodinámica se cumple $dS = d_e S + d_i S > 0$ de manera tal que, en el caso de sistemas

abiertos, el cambio de entropía generado por el flujo de materia y energía con el entorno $d_e S$ complementa a la producción de entropía interna debida a las reacciones químicas irreversibles $d_i S$.

Para ejemplificar estos conceptos, considérese las reacciones elementales del modelo Brusselator:



Este conjunto de reacciones describen la transformación de las concentraciones de las especies X y Y a través de los reactivos A , B y los productos D , E . De esta manera, al reescribirlas en términos de las tasas de reacción se obtiene:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X], \quad (3.27)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y]. \quad (3.28)$$

Suponiendo al sistema termodinámico como un biorreactor, se asume que este permite únicamente el flujo de masa con el entorno, manteniéndose cerrado a las especies químicas X y Y . Debido a que esto implica que dentro del reactor la concentración de reactivos y productos permanece constante, la dinámica está definida por:



En tal sentido, la producción de entropía interna depende tanto de las reacciones químicas como de los flujos de masa definidos por esta transición: aquello que sale del sistema entra al entorno, y equivalentemente aquello que entra al reactor proviene del ambiente. Sin embargo, al asumir concentraciones constantes evidentemente se cumple que $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} = 0$, por lo tanto no aportan información en la definición de σ interna para sistemas reacción-difusión y sólo entran en el intercambio con el exterior.

Por lo tanto, concentrándonos en las especies catalíticas, hemos encontrado que la aportación a la parte difusiva es:

$$\frac{d_i s}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \frac{RT}{\bar{N}_k} \nabla N_k \cdot (-D_{ik} \nabla N_k) = R \sum_{k=1}^n \frac{D_{ik}}{\bar{N}_k} |\nabla N_k|^2, \quad (3.30)$$

donde el potencial químico se aproxima de la siguiente manera:

$$\mu_k = RT \ln \left(\frac{N_k}{\bar{N}_k} \right) \approx RT \left(\frac{N_k}{\bar{N}_k} \right). \quad (3.31)$$

Esta aproximación es válida para perturbaciones del orden $\frac{N_k - \bar{N}_k}{\bar{N}_k} \ll 1$. Así, la producción de entropía para un sistema reacción-difusión se complementa sumando (3.30) y la producción de entropía para reacciones químicas (3.14), resultando:

$$\sigma = R \sum_{k=1}^n \frac{D_{kk}}{\bar{N}_k} |\nabla N_k|^2 + R \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \left[\frac{\bar{N}_k - N_k}{\bar{N}_k} \right] \left[\frac{N_l - \bar{N}_l}{\bar{N}_l} \right] \left[-\bar{N}_l \frac{\partial f_k}{\partial N_l} \right], \quad (3.32)$$

donde f_k representa la parte reactiva del sistema. En las secciones subsiguientes se utilizará esta ecuación general para calcular la producción de entropía en la dinámica de los patrones de Turing.

La producción de entropía difusiva encuentra su valor mínimo cuando no existen flujos espaciales de masa. En contraste, la entropía producida por reacciones químicas alcanza el mínimo cuando se llega a las concentraciones de equilibrio. No obstante, cuando ambos procesos están activos el mínimo puede alcanzarse para un estado diferente, como en el caso de las estructuras disipativas. Un ejemplo de esto son los patrones de Turing, que en el estado de equilibrio forman un patrón estacionario.

Determinar la evolución temporal de la producción de entropía no es una tarea sencilla, pues usualmente se desconoce la solución de las ecuaciones RD. No obstante, al considerar el estado estacionario sabemos que un modo espacial predomina en el patrón de Turing. Por lo tanto es posible escribir la solución como:

$$N_j = \bar{N}_j + \alpha \sin(kx), \quad (3.33)$$

donde α , k y x representan la amplitud, el número de onda y la coordenada espacial del patrón en consideración, respectivamente. Por lo tanto, sustituyendo N_j en (3.32) se obtiene la expresión adecuada para calcular numéricamente la producción de entropía a partir de los patrones de Turing simulados.

3.4. RELACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA CON EL NÚMERO DE ONDA Y LA AMPLITUD DEL PATRÓN

En la sección anterior se definió la producción de entropía en un sistema reacción-difusión que depende de diversos factores, tales como los coeficientes difusivos, los parámetros del modelo (que determinarán los puntos de equilibrio), las reacciones químicas que lo definen y las concentraciones de las especies. Resulta conveniente definir tales concentraciones conforme a la expresión (3.33) utilizando funciones trigonométricas para modelar la evolución de las especies químicas, pues esto permite relacionar tanto la amplitud α como el número de onda k con la producción de entropía. Por consiguiente, al sustituir esta ecuación en (3.32) se obtiene:

$$\sigma = \int_x R \sum_{i=1}^n \frac{D_{ii} \alpha_i^2 k^2 \cos^2(kx)}{\bar{N}_i} + R \sum_i^n \sum_l^n \left[\frac{\alpha_i \sin(kx)}{\bar{N}_i} \right] \left[\frac{\alpha_l \sin(kx)}{\bar{N}_l} \right] \left[\bar{N}_l \frac{\partial f_i}{\partial N_l} \right]. \quad (3.34)$$

En esta expresión resulta evidente que la producción de entropía incrementa con el cuadrado de la amplitud y el número de onda. Esto implica que, para que un patrón con un número de onda grande sea estabilizado, es necesario aumentar σ y, por lo tanto, el sistema requerirá de una cantidad de energía mayor para cumplir con esta tarea. De manera similar, aquellos patrones cuyas amplitudes se mantengan altas requerirán mayor σ para alcanzar el estado estacionario estable.

Cabe mencionar que las amplitudes correspondientes a cada patrón son definidas utilizando el análisis de Fourier (ver apéndice A). De este método se deduce que los coeficientes de esta serie definen las amplitudes características de cada número de onda.

3.5. ENERGÍA LIBRE EN UN SISTEMA REACCIÓN DIFUSIÓN

Hasta ahora se ha explicado cómo el comportamiento de la entropía en un sistema termodinámico aislado incrementa hasta alcanzar un valor máximo en el estado de equilibrio. Sin embargo, es de esencial importancia interpretar la segunda ley de la termodinámica como principio extremo, de tal manera que también resulta conveniente discutir la estabilidad del sistema en términos de la energía libre de Gibbs.

En secciones anteriores se definió la energía libre de Gibbs G como una función de estado que permite predecir la dirección en la cual las reacciones químicas son llevadas a cabo, asumiendo un sistema isobárico e isotérmico. Esta energía permite identificar la naturaleza de procesos espontáneos: se dice que G es una medida de la cantidad máxima

de trabajo W que un fenómeno efectúa mientras evoluciona desde un estado inestable hasta uno de equilibrio. En otras palabras, la diferencia de energía ΔG permite identificar el trabajo necesario para transformar un estado en otro. En términos de la primera ley se tiene que:

$$dG = dU + pdV - TdS. \quad (3.35)$$

Esta expresión es considerada como un potencial termodinámico que es minimizado cuando el sistema alcanza el equilibrio químico. Esta propiedad, en conjunto con la segunda ley de la termodinámica, permite identificar la espontaneidad de una reacción de acuerdo a los siguientes criterios:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}, \quad dS > \frac{dq_{irrev}}{T}, \quad (3.36)$$

donde dq determina el flujo de calor durante el proceso en cuestión. Para un proceso reversible, el cambio de entropía del sistema y del entorno es equivalente y opuesto, lo cual implica que el cambio en la entropía del universo es nulo: $dS_{universo} = 0$. Mientras tanto, aquellos procesos que son irreversibles necesariamente incrementan la entropía del conjunto sistema-entorno: $dS_{universo} > 0$. Así, mientras entren en juego procesos reversibles el sistema mantendrá un estado de equilibrio continuo y entonces se cumple:

$$dG = 0. \quad (3.37)$$

En el caso de procesos irreversibles, la espontaneidad se manifiesta cuando $TdS > dq_{irrev}$ (de la ecuación (3.36)), y por lo tanto $dq_{rev} > dq_{irrev}$. Dado que G se define para un sistema con presión p y temperatura T constantes, se reescribe $dU + pdV = dq$, concluyendo entonces que la energía libre de Gibbs cumple $dq_{irrev} - dq_{rev} < 0$, o bien:

$$dG < 0. \quad (3.38)$$

Conforme exista espontaneidad en la dinámica, la energía libre ΔG decrecerá, siendo negativa. Cabe señalar que incluso durante el equilibrio existen fluctuaciones microscópicas que contribuyen a la desestabilización del sistema, sin embargo, son los procesos irreversibles espontáneos aquellos que lo retornarán al estado de equilibrio al minimizar o maximizar los potenciales termodinámicos.

Estas definiciones permiten claramente calcular la espontaneidad de un proceso al estar basadas en parámetros inherentes al modelo. Sin embargo, en esta tesis se adoptará una versión modificada de la energía libre de Gibbs. En primer lugar, no se consideran los cambios en la energía interna del sistema reacción-difusión, por lo tanto el término dU en (3.35) es anulado. Después, se asume volumen V constante, por lo que no hay contribución del trabajo mecánico en la dinámica. En consecuencia, el potencial ΔG simplemente es:

$$\Delta G = -T\Delta S. \quad (3.39)$$

Para comprender el significado de esta cantidad aproximada considérese al sistema RD como un reactor. Pensando que la energía interna y el volumen permanecen constantes, la energía libre de Gibbs *únicamente* depende del *calor* que el ambiente aporta para impulsar a la formación del patrón espacial. De la ecuación (3.39) se deduce que los máximos en la entropía (aquellos que llevan al sistema a su estado más estable) coinciden con los mínimos en ΔG .

Es preciso señalar que, no obstante, nuestra definición de la energía libre de Gibbs sólo considera a las especies catalíticas (como mencionamos al derivar la expresión para la producción de entropía), por lo cual implica únicamente el cambio en la energía interna del sistema (derivada de las reacciones químicas). En consecuencia, no consideramos los intercambios con el entorno (por ejemplo, de las especies u y v en el Brusselator).

Uno de los objetivos de esta tesis consiste en identificar la relación de la energía libre de Gibbs con la formación de patrones de Turing, considerando su número de onda y su amplitud. A continuación, la figura 3.4 ejemplifica hipotéticamente el cambio de la energía libre de Gibbs con el número de onda del patrón. Como se detallará en el capítulo siguiente, para modelar los patrones se configuran diferentes condiciones iniciales. Así, cada condición inicial se caracteriza por perturbaciones en forma de ruido y un pre-patrón, con un número de onda m_i inicial. De esta manera, mediante una distribución inicial de números de onda, se calculará ΔG durante la evolución del patrón, identificando transiciones entre los números de onda dependiendo de su nivel de estabilidad.

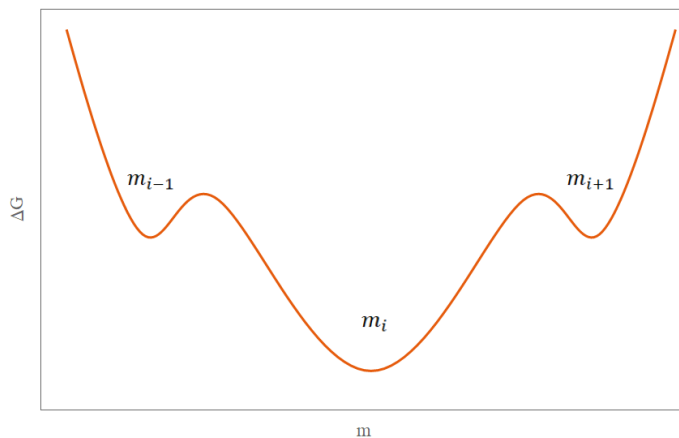


Figura 3.4: Energía libre de Gibbs para diferentes números de onda iniciales. Cada pre-patrón mantiene una estabilidad inicial que es perturbada por el ruido inducido. El número de onda más estable es aquel con menor ΔG .

Así, en esta sección planteamos la cuantificación de la producción de entropía, además

de los cambios en la energía interna debido a los procesos irreversibles (cambios de energía en el interior del reactor). Como se ha mencionado, dada la no linealidad del problema resulta difícil determinar con exactitud estas cantidades. Sin embargo, en el capítulo subsecuente evaluaremos estas cantidades mediante simulaciones numéricas, que permitirán discernir mejor cómo se ligan las propiedades dinámicas y termodinámicas del sistema.

SIMULACIONES NUMÉRICAS DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UN PATRÓN DE TURING

En este capítulo presentamos los resultados de las simulaciones numéricas de patrones de Turing mediante el modelo Brusselator. En particular, se calculan la producción de entropía y la energía libre de Gibbs durante la evolución del patrón, mostrando la dependencia de ambas expresiones en su número de onda y su amplitud.

4.1. SOLUCIONES CERCA DE LA BIFURCACIÓN

Del análisis lineal en capítulos anteriores es posible observar que los sistemas a estudiar en este trabajo dependen de más de tres parámetros, los cuales evidentemente definen la dinámica que el patrón desarrolla en el tiempo y el espacio. En consecuencia, mediante el análisis lineal de la sección 2.1 se dedujeron las condiciones matemáticas necesarias para inducir la formación de patrones espaciales, de tal manera que es posible identificar los parámetros en los cuales el comportamiento cualitativo del modelo cambia notablemente. Estos cambios cualitativos en la dinámica del sistema se conocen como *bifurcaciones*, y aquellos parámetros que las generan se conocen como *parámetros de bifurcación*. Con esto en mente, en esta sección usaremos el parámetro B en el Brusselator como parámetro de bifurcación, con la finalidad de identificar los valores clave a utilizar en las simulaciones subsecuentes. A continuación se detallan los valores utilizados para implementar los cálculos numéricos.

Si se piensa nuevamente en el ejemplo del reactor, los parámetros A y B del Brusselator son asociados a la masa, y definen los flujos de materia entre el sistema y el entorno. Si fijamos $A = 1$ y $\sigma = 0.1$, encontramos que la bifurcación de Turing ocurre para $B = 1.73$, por lo cual se usan estos valores en los cálculos numéricos. Ahora, los patrones simulados

en esta tesis son unidimensionales, por lo cual para calcular el tamaño del dominio L se utiliza el número de onda crítico k_c (derivado en el análisis lineal) y la relación $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Con esto, al establecer $\lambda = \frac{L}{n}$ obtenemos $L = \frac{2n\pi}{k_c}$, donde n representa el número de onda o *líneas* que presenta el patrón. En esta tesis fijamos $n = 15$ para calcular el tamaño de L en las simulaciones. Esto permite configurar un patrón con 15 líneas, como se ilustra en la figura 4.1.

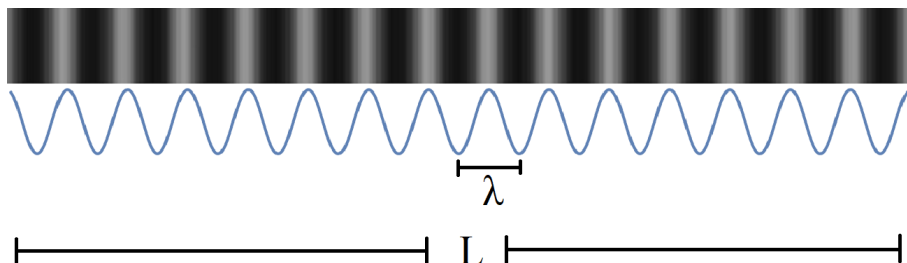


Figura 4.1: Patrón de Turing unidimensional con $n = 15$. Los máximos representan las concentraciones más altas de las especies químicas.

Las condiciones iniciales se definieron de la siguiente manera. En primer lugar, se generaron números aleatorios r_1 y r_2 como ruido blanco para cada especie química u y v con la siguiente distribución: se asignó una media u_0 y v_0 (es decir, las concentraciones de equilibrio del modelo Brusselator) y desviaciones $0.1u_0$ y $0.1v_0$, respectivamente. Posteriormente, se asignó un pre-patrón definido por $\Lambda \cos\left(\frac{2m\pi x}{L}\right)$ y $\Lambda \cos\left(\frac{2m\pi x}{L} + 2\pi\right)$ para cada especie, donde Λ es la amplitud y m representa el número de onda inicial con el cual se configura la dinámica. Con esto, los valores quedan establecidos como:

$$u_0 = r_1(x) + \Lambda \cos\left(\frac{2m\pi x}{L}\right), \quad (4.1)$$

$$v_0 = r_2(x) + \Lambda \cos\left(\frac{2m\pi x}{L} + 2\pi\right). \quad (4.2)$$

Debido a que nos interesa la dependencia de la producción de entropía y la energía libre de Gibbs en el número de onda, se asigna una distribución determinada de m . Por otro lado, la estabilidad del patrón depende del valor de B , pues se sabe que entre más cercana a la bifurcación permanezca la dinámica menos estados Eckhaus estables hay [43], es decir, el patrón mantiene su estabilidad si conserva su número de onda inicial durante su evolución. Estas son las razones por las cuales resulta importante cambiar el número de onda en las condiciones iniciales.

Por lo tanto, se simularon patrones de Turing con ayuda del software COMSOL Multiphysics[®] v. 5.2. (ver Apéndice B para más detalles), identificando la región de estabilidad para valores de $8 \leq m \leq 21$ y $1.73 \leq B \leq 1.99$. A partir del número de onda

crítico $k_c = 1.83$ y de la frecuencia espacial $n = 15$ se calculó el dominio $L = 51.49$. La amplitud de las condiciones iniciales se fijó en $\Lambda = 0.9$. Por último, el tiempo de simulación es $t_{max} = 350$ con $p = 2300$ pasos. Para determinar si un patrón es estable, verificamos si conservó su número de onda inicial m . En el caso contrario, si el número de onda final m_f difiere del inicial ($m \neq m_f$), el patrón resultó ser inestable. La figura 4.2 muestra los resultados obtenidos.

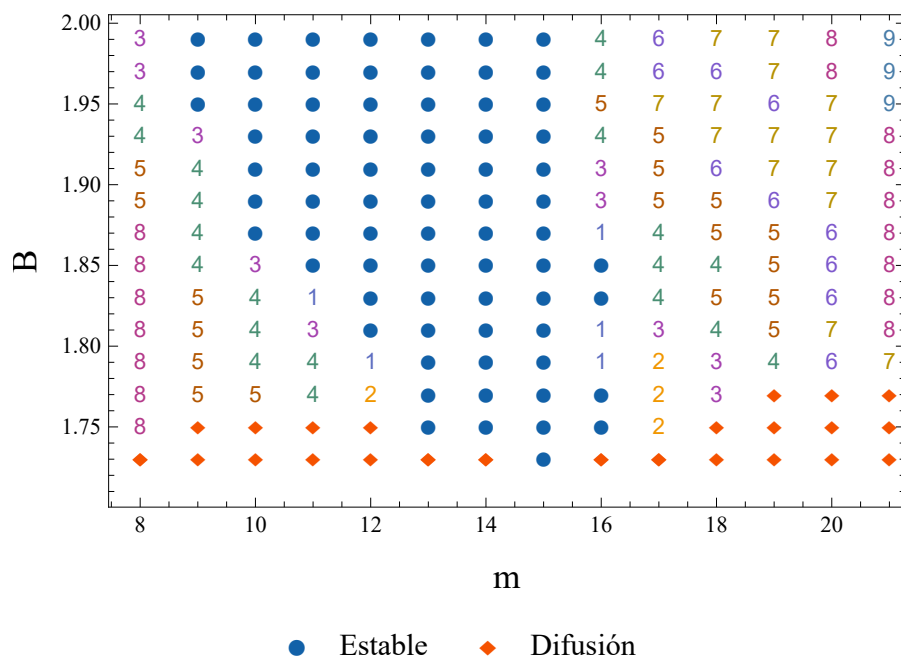


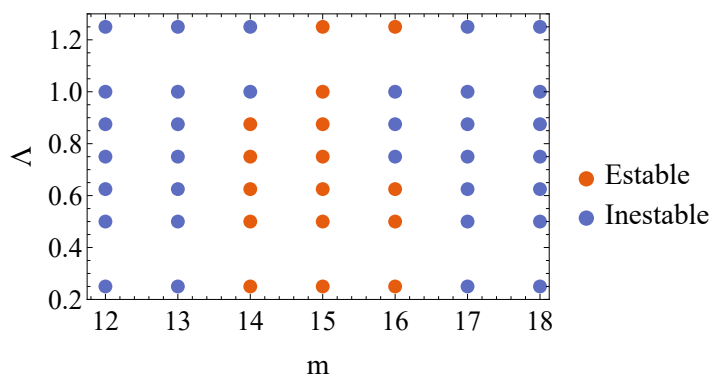
Figura 4.2: Estabilidad de los patrones para diferentes valores de m y B . El sistema se mantiene estable si el número de onda inicial corresponde con el final después de la simulación (puntos azules). La dinámica es inestable en el caso contrario, presentando diferencias $|m_f - m| \geq 1$ (números en el gráfico).

En la figura 4.2 se puede visualizar que la región de estabilidad (puntos azules) forman una especie de parábola convexa centrada en $m = 15$ y con cierta inclinación hacia la izquierda. Además, se deduce que conforme el valor del parámetro de bifurcación incrementa el intervalo de estabilidad en m_f también lo hace. Nótese que los rombos anaranjados definen aquellas estructuras poco definidas, por lo cual se concluye que en esa región el mecanismo que gobierna la dinámica no da lugar a patrones. La zona restante resulta inestable, con diferencias $|m_f - m| \geq 1$.

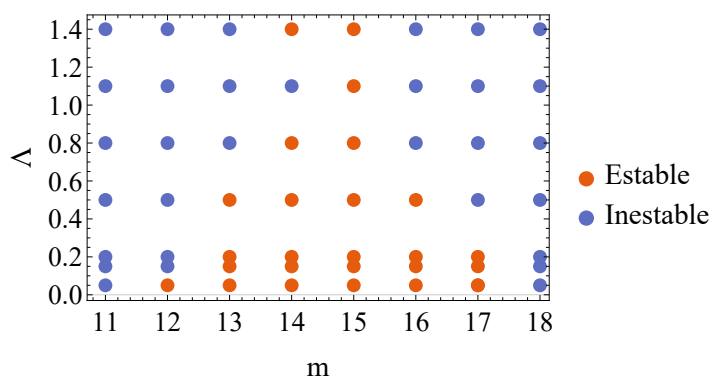
Sin embargo, la estabilidad ilustrada en la figura 4.2 también depende de la intensidad del ruido inducido en las condiciones iniciales, por lo cual en la siguiente sección explicamos la influencia de este parámetro.

4.2. FRECUENCIA O INFLUENCIA DEL RUIDO INICIAL EN LA FORMACIÓN DEL PATRÓN

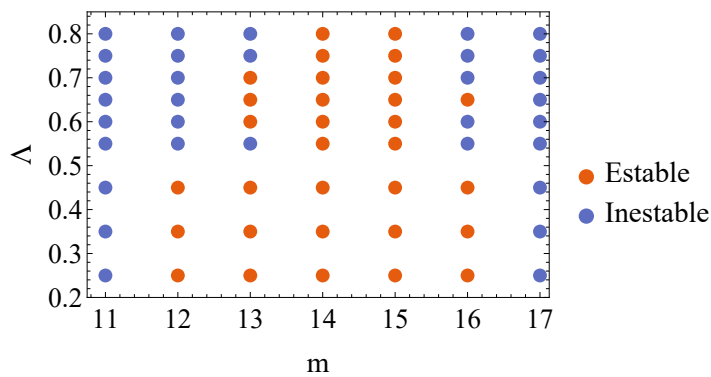
En esta sección se presentan las simulaciones de patrones de Turing conforme la amplitud de las condiciones iniciales incrementa. Se seleccionaron valores entre $0.1 \leq \Lambda \leq 1.4$, dependiendo del rango de patrones estables observados. Utilizando el mapa de la figura 4.2, se eligieron tres valores del parámetro de bifurcación: $B = 1.77$, $B = 1.82$ y $B = 1.9$ y se seleccionaron algunos números de onda. En las figuras 4.3 se muestran los resultados correspondientes a este experimento.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3: Estabilidad del patrón para diferentes intensidades de ruido. En azul se observan las soluciones que se mantuvieron estables, mientras que en anaranjado se muestran aquellas inestables. Se usaron los valores (a) $B = 1.77$, (b) $B = 1.82$ y (c) $B = 1.9$.

En la figura 4.3(a) se visualizan algunos modos estables, específicamente para valores pequeños de ruido. Puede distinguirse que si el parámetro Λ es mayor a 0.6, los modos inestables predominan notablemente. Otro punto a destacar es que el modo $m = 15$ permaneció totalmente estable para todos los valores de Λ . Continuando con el análisis, la figura 4.3(b) muestra los resultados obtenidos para $B = 1.82$. En este caso el número de

patrones estables incrementó para Λ pequeño, y en esta ocasión es posible distinguir una especie de forma triangular para la región de estabilidad. Nótese que nuevamente todos los modos en $m = 15$ permanecieron estables. Por último, la figura 4.3(c) muestra los resultados generados para $B = 1.9$. Se puede apreciar que incrementó la región estable para valores altos de Λ . Además, esta vez tanto $m = 14$ como $m = 15$ presentan estabilidad total en los modos finales.

En conclusión, la información presentada permitió visualizar la estabilidad de los patrones para amplitudes Λ relativamente altas. Se observó que conforme la dinámica se aleja de la bifurcación de Turing el rango de patrones que conservan su número de onda incrementa. Como ejemplo, las figuras 4.4(a) y 4.4(b) muestran la condición inicial (4.1) con $\Lambda = 0.1$ y $\Lambda = 0.9$ para $B = 1.77$:

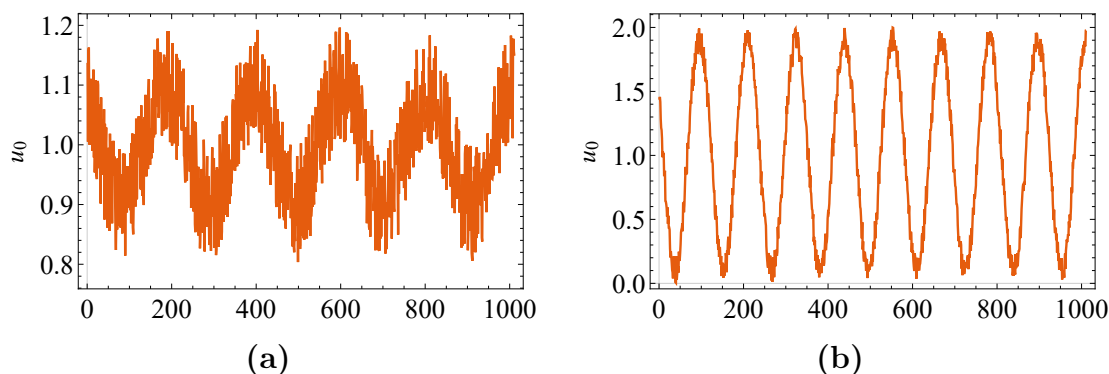


Figura 4.4: Perturbaciones inducidas en la condición inicial a la especie química u del modelo Brusselator, utilizando $B = 1.77$, $m = 5$ y $L = 51.5$. **(a)** La especie u es inicializada con el parámetro $\Lambda = 0.1$. Se visualiza la solución inicial con ruido predominante. **(b)** Al incrementar el parámetro $\Lambda = 0.9$ el ruido es menor y se percibe mejor el pre-patrón.

En las figuras anteriores se observan oscilaciones alrededor del punto de equilibrio $u_0 = 1$ para el Brusselator. Se percibe la influencia del ruido en 4.4(a), con amplitudes pequeñas. En cambio, 4.4(b) denota un pre-patrón más definido con amplitudes más grandes. En las secciones subsecuentes se utilizará el valor $\Lambda = 0.9$ para las simulaciones numéricas.

4.2.1. INFLUENCIA DEL PREPATRÓN EN LA FORMACIÓN DE LA SOLUCIÓN ESTACIONARIA

En este apartado se muestra la comparación de los resultados con dos configuraciones iniciales distintas: la primera considera únicamente ruido en la configuración inicial, o bien, un estado *quasi-homogéneo*; en el segundo caso la condición inicial incluye el pre-patrón generado mediante las ecuaciones (4.1) y (4.2). Los resultados de esta comparación

se muestran en la figura 4.5. De esta figura resultó evidente la influencia del pre-patrón en la dinámica. Se observó que en ausencia de este el patrón cambia su número de onda en menos tiempo. En contraste, asignar una solución inicial induce un cambio más lento en el número de onda, además de oscilaciones temporales en tiempos intermedios.

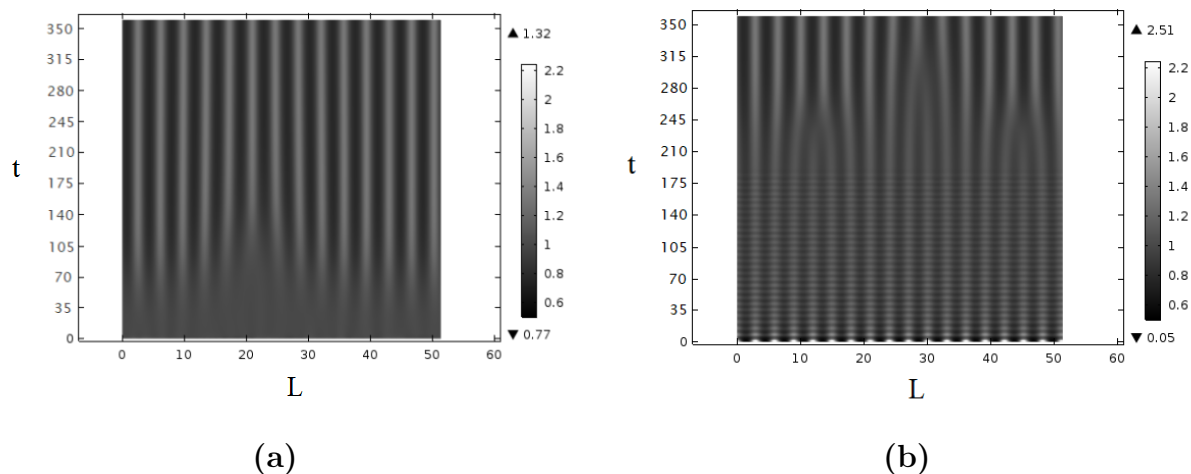


Figura 4.5: Patrones de Turing generados para $B = 1.77$, $m = 17$ y configuraciones iniciales distintas. El eje vertical define el tiempo t , mientras que el eje horizontal representa el dominio L . La barra lateral muestra el espectro de amplitudes de las concentraciones. (a) Patrón inicializado con $\Lambda = 0$. Se observa una transición rápida del número de onda desde los primeros tiempos de simulación. (b) Patrón configurado con $\Lambda = 0.9$. Hay presencia de oscilaciones temporales y el cambio en el número de onda es lento.

Una vez establecidas las características de las configuraciones iniciales en las simulaciones, además del papel que toma el parámetro de bifurcación, es posible identificar la persistencia y la viabilidad de los patrones de Turing mediante propiedades termodinámicas, como exponemos a continuación.

4.3. VIABILIDAD

La producción de entropía definida hasta este punto tiene como base la evolución temporal de procesos irreversibles como la difusión y reacciones químicas. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica tales procesos implican un incremento en la entropía del sistema termodinámico y, en el caso de un sistema cerrado, homogeneidad espacial de materia y energía. Sin embargo, la inestabilidad de Turing permite que un sistema abierto con un estado quasi-uniforme se inestabilice, para posteriormente evolucionar a una configuración estable donde aparece un patrón.

La finalidad de la presente sección consiste en identificar el comportamiento de la producción de entropía σ en el tiempo para los diferentes números de onda y valores del parámetro de bifurcación B . Para esto, utilizando COMSOL se simularon patrones cuya dinámica consiste en lo siguiente: en primer lugar se establecieron las condiciones iniciales (4.1) y (4.2) ya mencionadas. Posteriormente, para el Brusselator (2.20) y (2.21) se fijaron los mismos parámetros que en la sección anterior. Luego, se eligieron algunos valores del parámetro de bifurcación B (figura 4.2) para analizar la evolución temporal de σ con valores cercanos a la bifurcación de Turing. Finalmente, resultó de gran importancia definir tanto el tiempo de simulación preciso como el número de pasos a introducir, pues estos son los parámetros que permiten visualizar la evolución temporal completa del patrón. En otras palabras, fue necesario identificar (a prueba y error) los tiempos de modelado suficientes para que se forme el patrón estacionario.

Con la metodología anterior se obtienen mapas espacio-temporales conformados por diferentes concentraciones en el dominio, donde se observa un patrón de *líneas* con diferentes amplitudes. La tarea ahora consiste en exportar la información de estas concentraciones como una matriz con renglones correspondientes al dominio L y columnas representativas del tiempo t . Cada matriz generada corresponde a un valor de B , un número de onda m y la especie seleccionada (sea u o v). Para nuestro análisis de condiciones iniciales consideramos hasta 13 distintas variaciones en el modo inicial, que corresponden a $9 \leq m \leq 21$, 3 valores del parámetro de bifurcación B y 2 especies, por lo cual se obtienen finalmente 78 matrices para el modelo en cuestión.

Una vez calculadas tales concentraciones espacio-temporales en COMSOL, se implementó el análisis numérico para la producción de entropía en el software Mathematica v.12.0. El procedimiento se describe a continuación. En primer lugar, para cada columna de cada matriz se interpola una función que representa la concentración como función del tiempo. Después, para cada función es interpolada una serie de Fourier, con la finalidad de identificar las amplitudes de cada modo espacial. Debido a que existe una serie de Fourier para cada tiempo, los coeficientes dependen del tiempo. Finalmente, para el cálculo de la producción de entropía se utilizó la ecuación (3.6) del Capítulo 3, donde el potencial químico está dado por (3.12) y la derivada temporal de las concentraciones se evaluó directamente de las simulaciones numéricas. Además fue esencial tomar en cuenta la heterogeneidad espacial, por lo que se integró σ a lo largo del dominio L .

4.3.1. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN EL TIEMPO

El primer resultado del análisis numérico para la producción de entropía σ corresponde a $B = 1.77$. La figura 4.6 representa σ en función del tiempo t para cada número de onda.

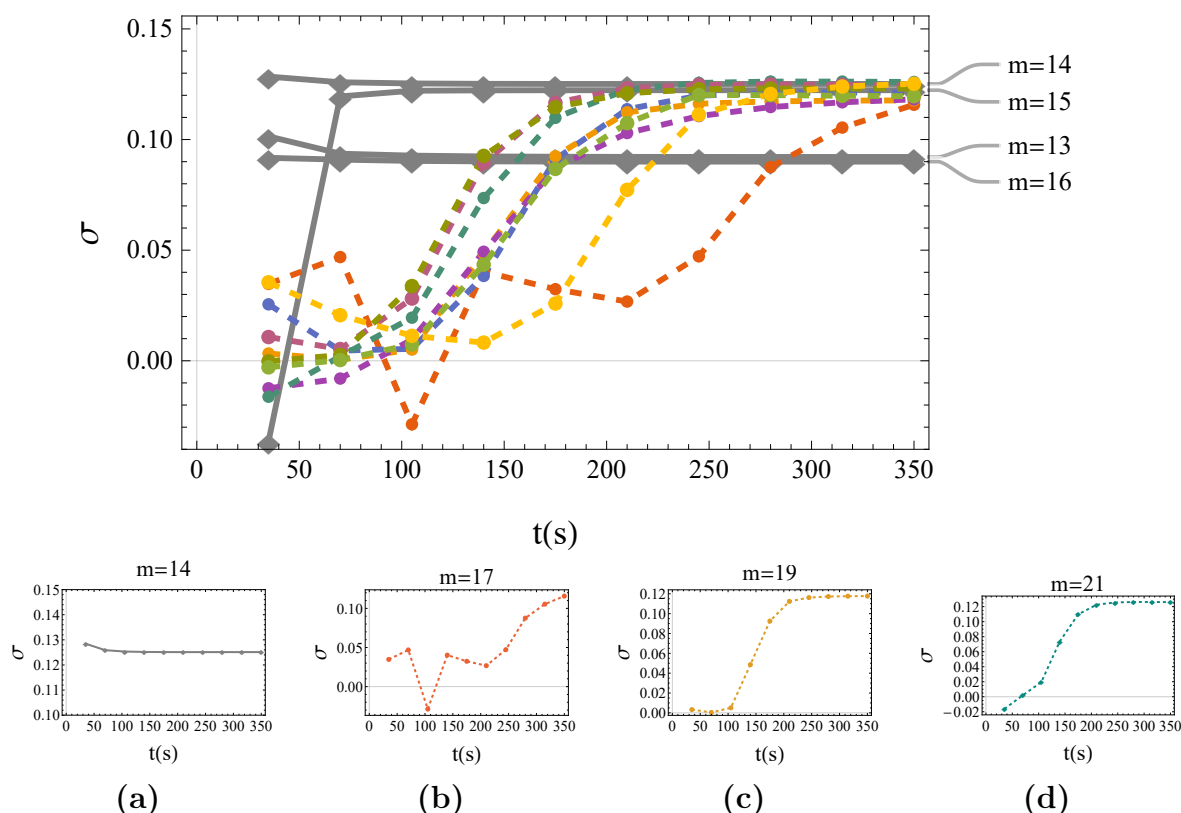


Figura 4.6: Producción de entropía σ para $B = 1.77$. Las líneas grises continuas representan las soluciones con números de onda estables, etiquetados con su valor. Los modos inestables son representados con las líneas discontinuas.

La figura 4.6 muestra que el comportamiento temporal de la producción de entropía se mantiene constante para números de onda pertenecientes a la región estable, con variaciones raramente notables en los primeros tiempos. Los modos estables con σ más pequeño son $m = 16$ y $m = 13$.

En contraste, aquellos modos inestables se mantienen fluctuando hasta alcanzar el valor de σ que tiende al estado estacionario, mostrando trayectorias del tipo de una curva sigmoide. En color azul se puede apreciar la línea que representa a $m = 17$, y como se observará en las gráficas para otros valores de B , este número de onda frecuentemente muestra comportamientos notoriamente fluctuantes, subiendo y bajando en el tiempo. Al ser un patrón inestable se mantendrá cambiando tanto en su número de onda como en su amplitud hasta estabilizarse en uno con menos líneas. Aquellos m restantes en la región inestable presentan comportamientos menos evidentes pero similares, por lo tanto, para obtener una visualización más completa de este caso las figuras 4.7(a)-4.7(d) muestran los mapas espacio-temporales de las concentraciones para 4 de estos modos.

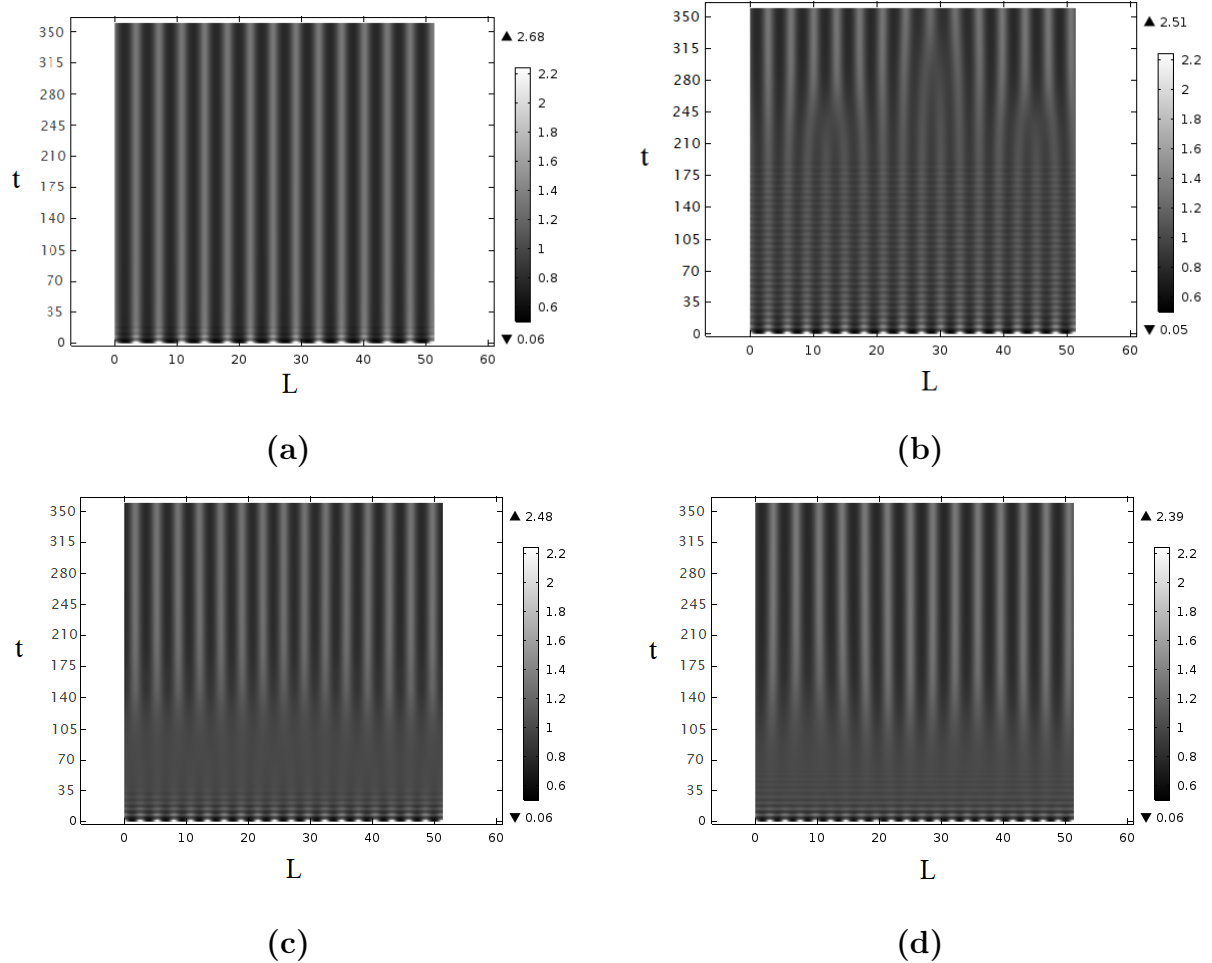


Figura 4.7: Patrones de Turing simulados para $B = 1.77$. La barra lateral ilustra el espectro de amplitudes. (a) Patrón en la región estable con $m = 14$. Existe evidencia de oscilaciones temporales al inicio. (b) Para $m = 17$ se observan oscilaciones temporales en más de la mitad del dominio. En tiempos finales el patrón se *rompe* en menos líneas, cambiando su número de onda. (c) En el caso de $m = 19$ y (d) $m = 21$, hay presencia de oscilaciones temporales y una transición del número de onda al inicio.

En la figura 4.7 se visualizan 3 tipos de regiones: inicialmente, todos los mapas presentan el número de líneas correspondiente al m asignado (zona inferior), sin embargo, en la dinámica prevalecen oscilaciones temporales. Luego el patrón es formado e inestabilizado, por lo que se rompe en un número de líneas menor o mayor (dependiendo el caso), introduciendo a la solución a una región más estable.

El modo $m = 14$ mostró la producción de entropía más alta de acuerdo a la figura 4.6, además de mantener su valor prácticamente constante. El mapa propio de este modo en la figura 4.7(a) resulta congruente respecto a la poca variabilidad existente. En comparación, σ de $m = 17$ incrementa notablemente alcanzando incluso valores negativos,

transiciones sincrónicas a las oscilaciones en el mapa espacio-temporal de la figura 4.7(b). Es preciso señalar que esta negatividad de la producción de entropía contradice a la segunda ley y, como discutiremos en el siguiente capítulo, indica que el potencial químico definido por la ecuación (3.12) no puede utilizarse directamente en reacciones irreversibles y/o sistemas abiertos. Por lo tanto, esta parte de la gráfica no debe considerarse.

Por último, la producción de entropía para $m = 19$ y $m = 21$ incrementa rápidamente desde tiempos iniciales, alcanzando valores constantes. El patrón correspondiente a estos modos se rompe en menos líneas durante t iniciales.

De manera análoga, la producción de entropía calculada para $B = 1.82$ es representada en la figura 4.8. Tal como en el primer caso, se eligieron 10 tiempos intermedios y se etiquetaron aquellos modos estables (líneas grises continuas). Nótese que el valor de σ incrementó aproximadamente al doble para la mayoría de los modos al aumentar el parámetro de bifurcación. La región estable ahora incluye modos adicionales, donde $m = 11$, $m = 16$ y $m = 12$ son los números de onda estables con σ más pequeña. Nuevamente, el modo 17 fluctúa considerablemente en el tiempo (línea azul discontinua), sin embargo alcanza el nivel estacionario en menor tiempo que para $B = 1.77$.

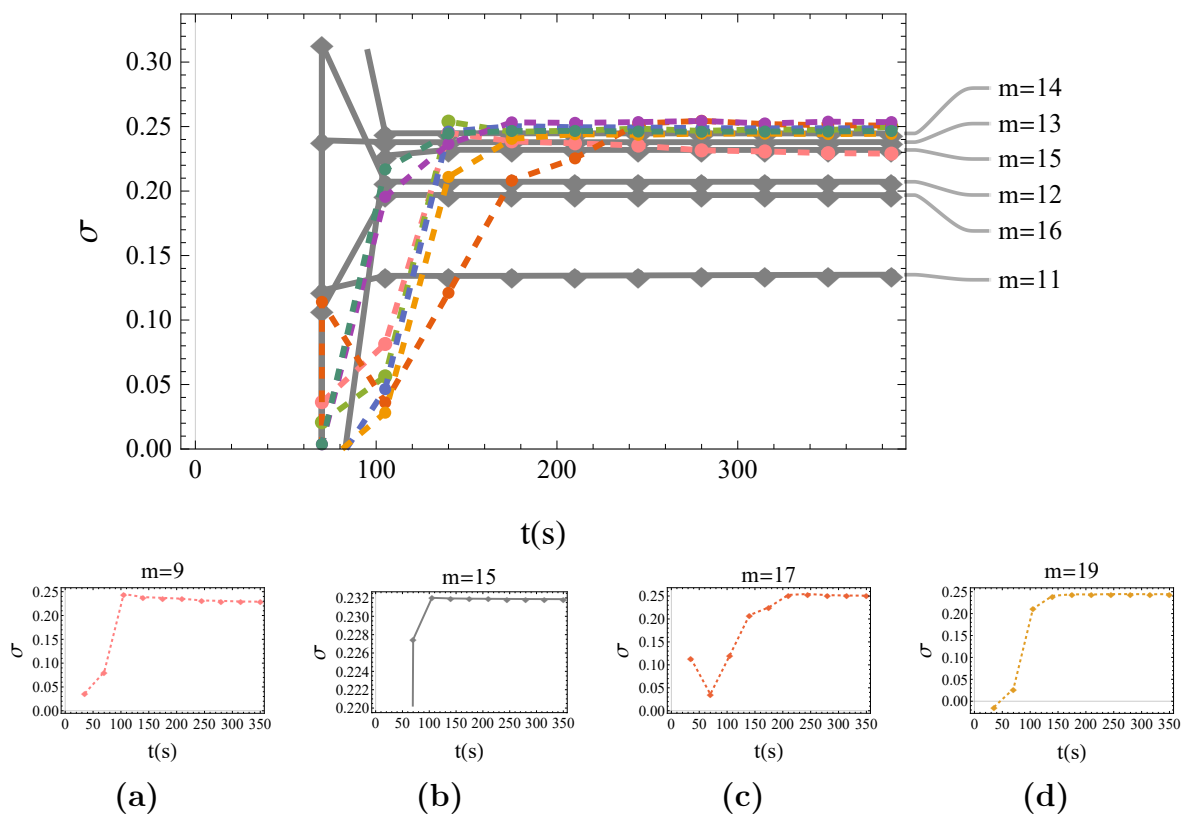


Figura 4.8: Producción de entropía σ para $B = 1.82$. Las líneas grises continuas representan los números de onda estables, etiquetados con su valor. Los modos inestables son representados con las líneas discontinuas.

Los mapas espacio-temporales de $m = 9$, $m = 15$, $m = 17$ y $m = 19$ son presentados en la figura 4.9.

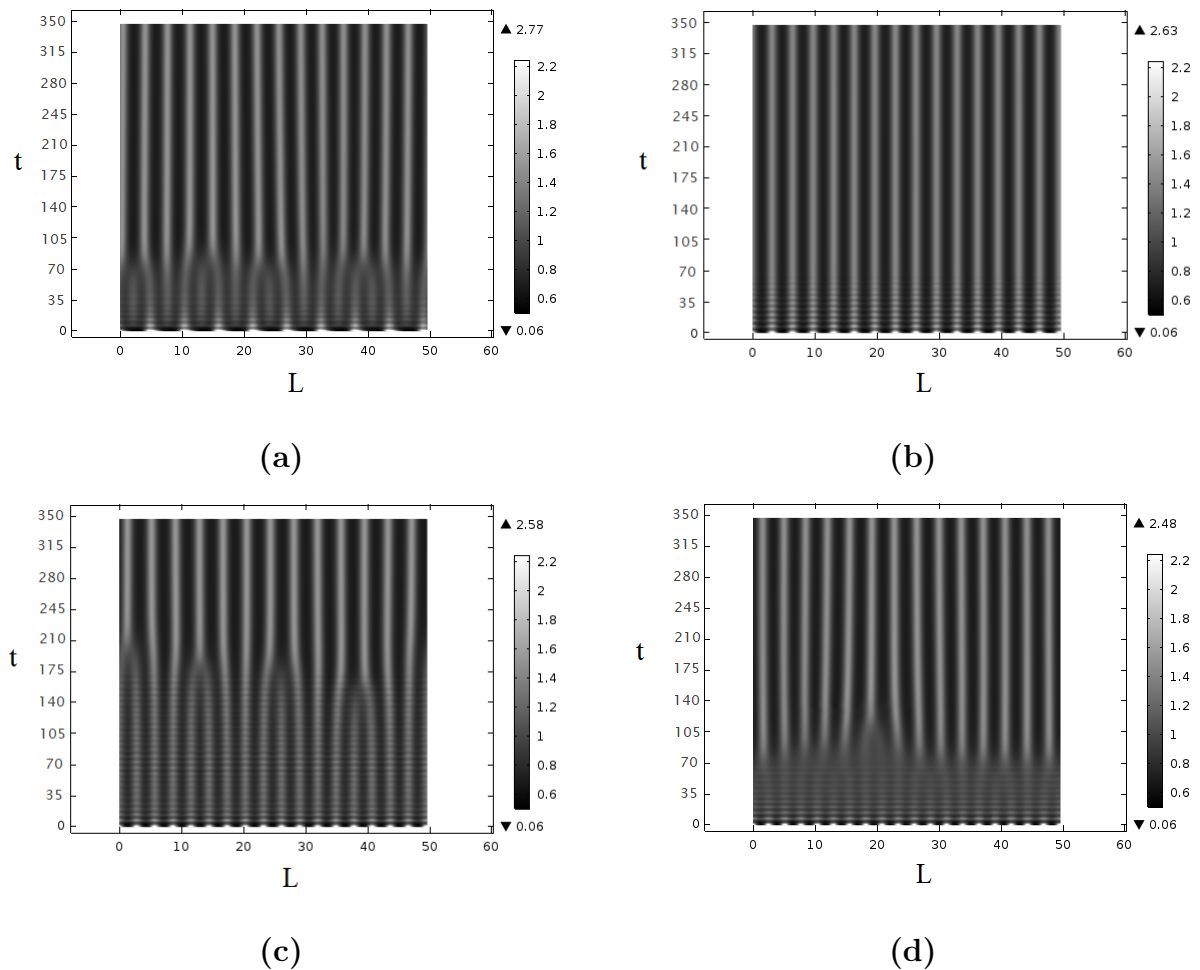


Figura 4.9: Patrones de Turing simulados para $B = 1.82$. (a) Para $m = 9$ se observan oscilaciones temporales en los primeros tiempos de simulación, después el patrón se rompe en más líneas. (b) Para $m = 15$ se perciben oscilaciones temporales en los primeros valores de t . (c) En el caso de $m = 17$ se visualizan regiones con oscilaciones temporales en una parte amplia del dominio. El patrón cambia su número de onda a uno menor. (d) En el mapa de $m = 19$ hay presencia de oscilaciones temporales en tiempos iniciales.

Los patrones ilustrados en la figura 4.9 muestran un rango de amplitudes mayor que aquellos en la figura 4.7. En general, al incrementar el parámetro de bifurcación aparecen más oscilaciones temporales en los patrones, debido a la proximidad a la bifurcación de Hopf [44].

Una diferencia clara entre los mapas de $m = 9$ y $m = 19$ radica en que el primero se transforma a un patrón con más líneas, mientras que el segundo evoluciona al caso contrario. No obstante, su producción de entropía temporal mantiene comportamientos similares, como se observa en la figura 4.8. Al comparar estos patrones se perciben más oscilaciones para $m = 19$, cuya σ toma un tiempo mayor en llegar al valor estacionario.

En el caso de $m = 17$ las oscilaciones dominan casi la mitad del espacio, momento en el cual el patrón se rompe. Así, para este valor de B la dinámica de la formación del patrón alcanzó una producción de entropía constante más rápido.

Finalmente se calculó la producción de entropía para $B = 1.9$, es decir, el valor más lejano a la bifurcación de Turing. En la figura 4.10 se etiquetan los números de onda estables con su valor m .

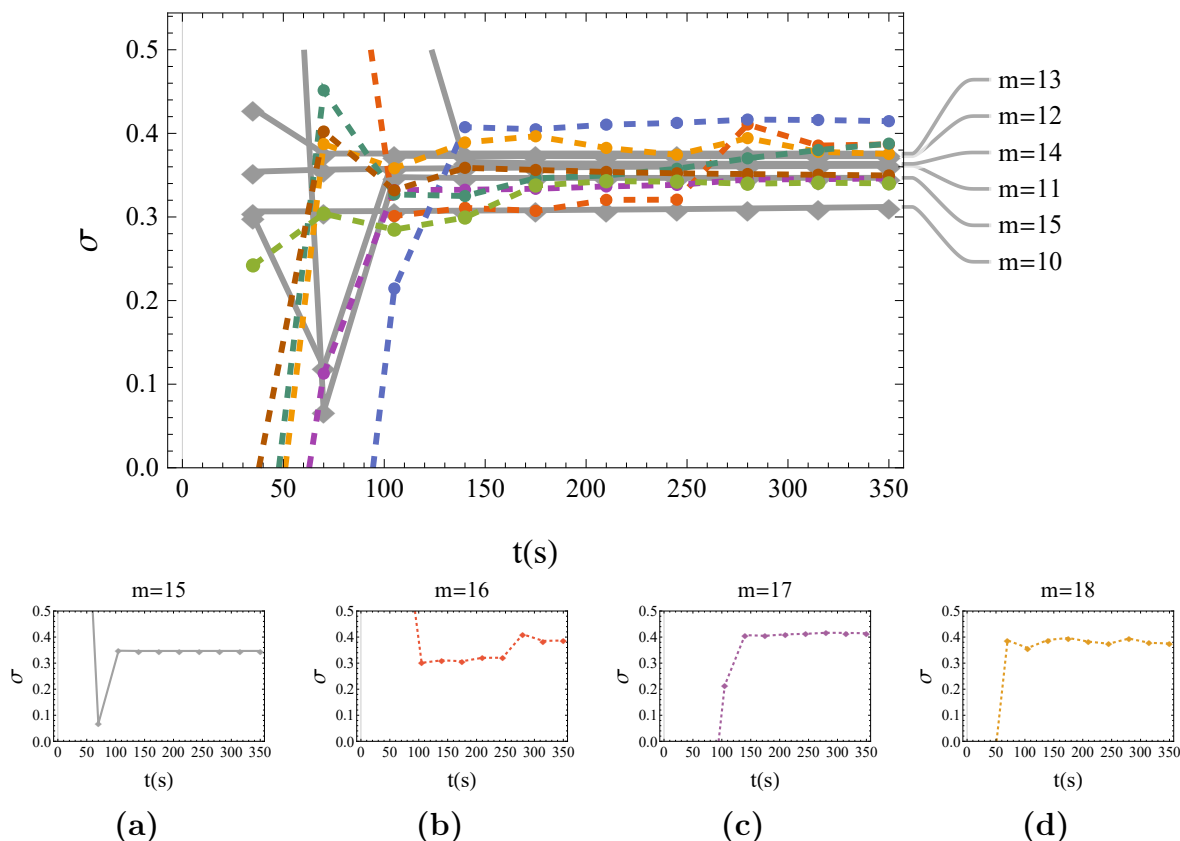


Figura 4.10: Producción de entropía σ para $B = 1.9$. Las líneas grises continuas representan los números de onda estables, etiquetados con su valor. Los modos inestables son representados con las líneas discontinuas.

La comparación de las figuras 4.6, 4.8 y 4.10 permite distinguir un incremento en la producción de entropía. La región de estabilidad ahora comprende desde $m = 10$ hasta $m = 15$, con una tendencia a un estado estacionario entre $\sigma = 0.35$ y $\sigma = 0.38$. Es preciso notar que, en el caso de $m = 16$, $m = 9$ y $m = 18$ la producción de entropía varía considerablemente antes de mantenerse constante en el tiempo. En esta zona de inestabilidad, el modo con σ más alta corresponde a $m = 17$. Esto quiere decir que los patrones cambian constantemente su número de onda, de tal manera que la transición de modos se ve reflejada en las variaciones temporales de la producción de entropía.

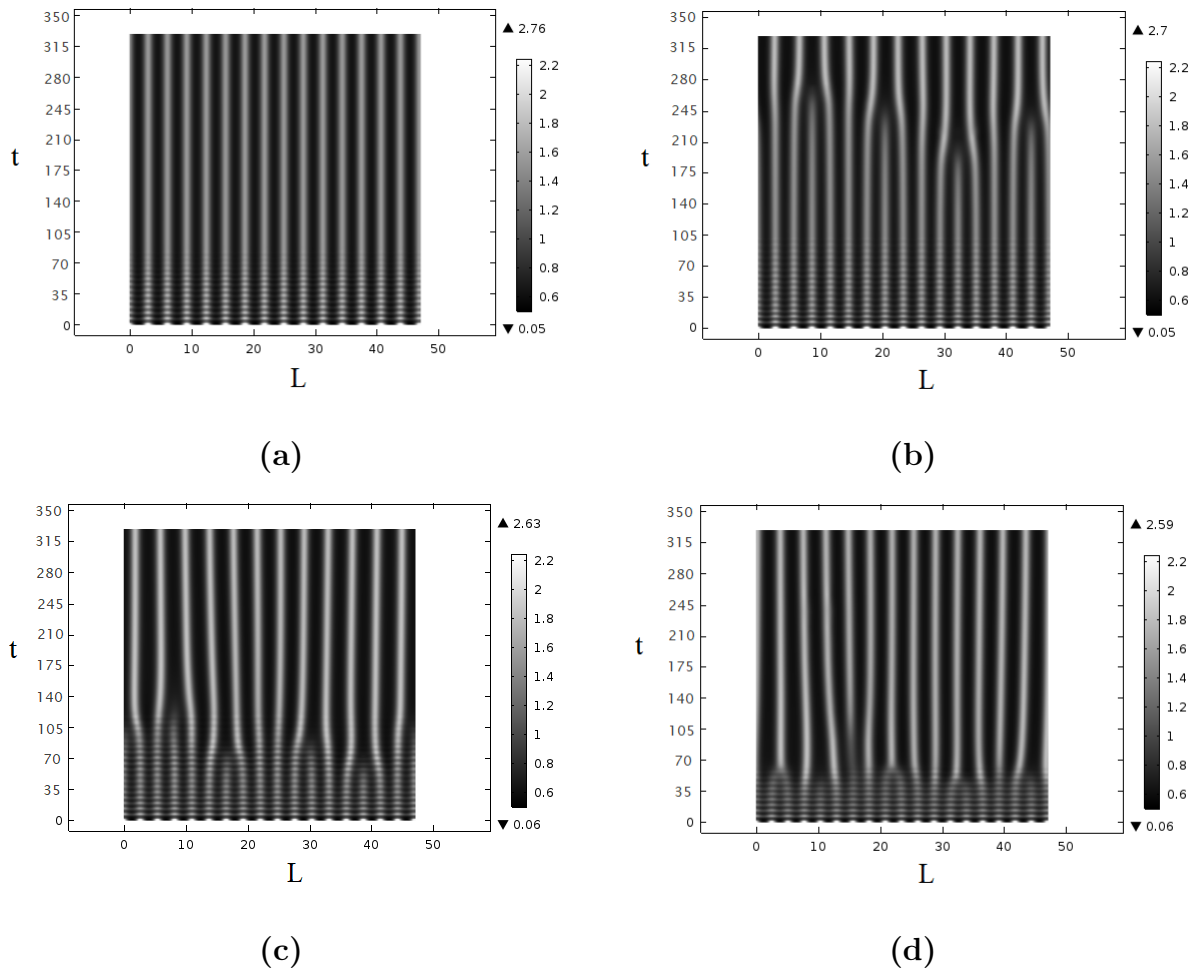


Figura 4.11: Patrones de Turing simulados para $B = 1.9$ y (a) $m = 15$, (b) $m = 16$, (c) $m = 17$ y (d) $m = 18$. De forma similar a los casos anteriores, hay presencia de oscilaciones temporales y una diferencia en el número de onda.

Los patrones en la figura 4.11 presentaron el rango más extenso de amplitudes, mostrando líneas más nítidas que en simulaciones previas. Esto resulta congruente la producción de entropía para este valor del parámetro de bifurcación, pues presenta los valores más altos.

El patrón de $m = 16$ presentó un comportamiento distinto a los mapas mostrados hasta ahora, pues los tiempos en los que cambia su número de onda y en los cuales terminan las oscilaciones son notablemente distantes. Su producción de entropía mantuvo fluctuaciones prácticamente todo el tiempo, alcanzando valores estables hasta tiempos finales. Mientras tanto, la σ más alta está representada por $m = 17$, cuyas variaciones disminuyeron y rápidamente escaló al valor estacionario.

Al comparar los patrones para cada valor del parámetro de bifurcación se observan

comportamientos distintos. Para $m = 17$ resulta perceptible la disminución de oscilaciones temporales conforme B incrementa; simultáneamente el número de líneas es reducido en un tiempo cada vez menor. Esto influyó en su producción de entropía, que presentó valores más estables para B lejano a la bifurcación de Turing. Mientras tanto, los patrones con modos estables mantuvieron un σ prácticamente constante durante toda la dinámica.

4.3.2. PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA CUANDO $t \rightarrow \infty$

En la sección anterior vimos que la producción de entropía tiene una relación muy estrecha con la estabilidad dinámica de Eckhaus, y que los cambios en los números de onda en la evolución de una solución están estrechamente ligados con sus cambios de amplitud. En esta sección ilustraremos estos conceptos de manera más clara, considerando la producción de entropía que tiene la configuración final de un patrón, y discutiremos como se ligan estos con cantidades termodinámicas.

A partir de las concentraciones finales de los patrones simulados se calculó σ para cada número de onda inicial. Cabe resaltar que la estabilidad se encuentra utilizando la figura 4.2, donde se definió la región de modos dentro de la región estable. Las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran los resultados.

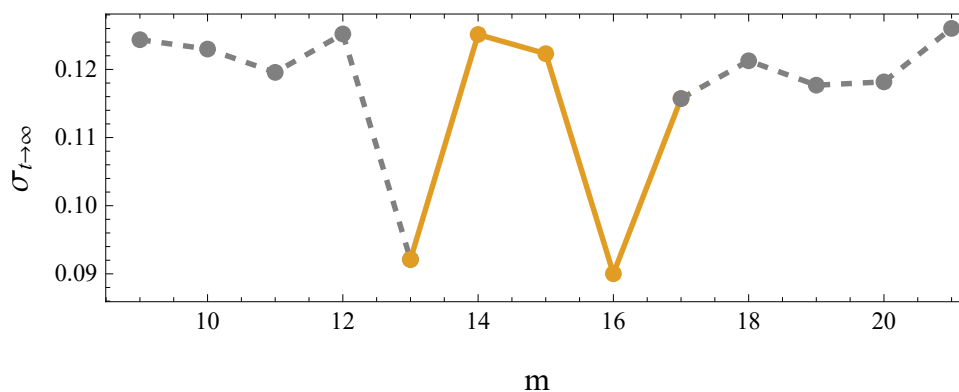


Figura 4.12: Producción de entropía σ en el último tiempo de simulación para $B = 1.77$. La línea continua define la región de modos estables, mientras que la línea punteada caracteriza a los modos inestables.

En la figura 4.12 se apreciaron dos modos cuya producción de entropía final resultó mínima: $m = 13$ y $m = 16$. En oposición, dentro de la zona de patrones estables, $m = 14$ y $m = 15$ presentaron σ más alta.

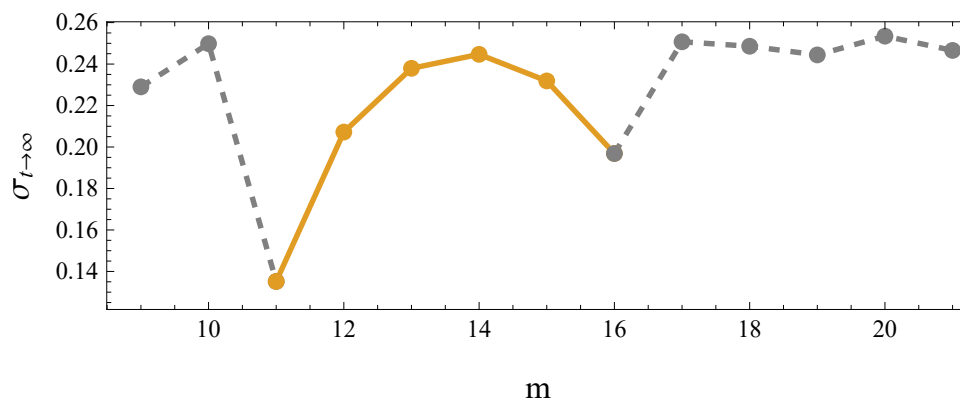


Figura 4.13: Producción de entropía σ de las concentraciones finales para $B = 1.82$. La banda de estabilidad resulta más amplia.

Seguidamente, al incrementar el parámetro B , la región continua en la figura 4.13 abarcó más números de onda, desde $m = 11$ hasta $m = 16$. Estos modos presentaron los niveles más bajos de σ , mientras que $m = 14$ resultó el más alto. En general, los modos en la región inestable mantuvieron σ alta.

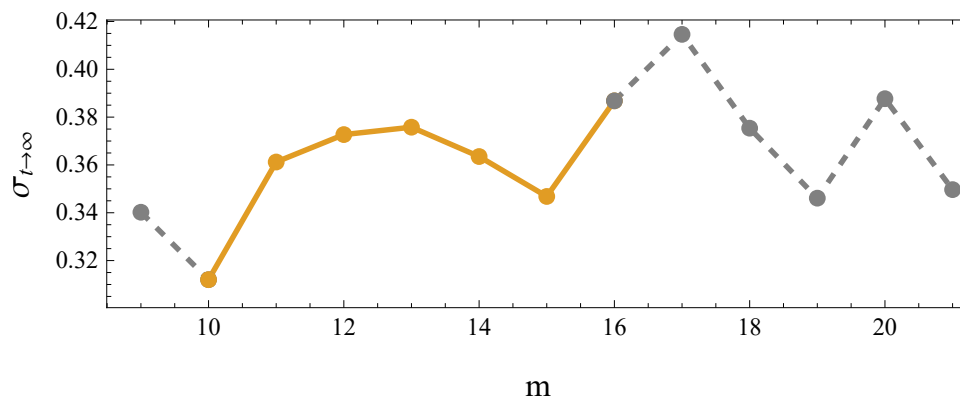
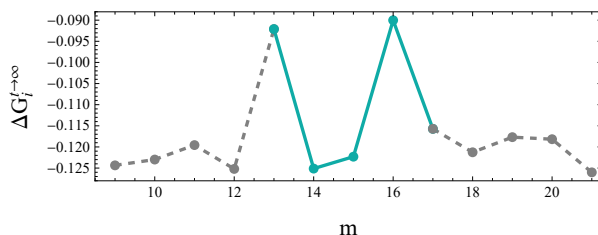


Figura 4.14: Producción de entropía σ final para $B = 1.9$. Se observa el rango de estabilidad más amplio y algunos modos inestables presentan los valores más altos.

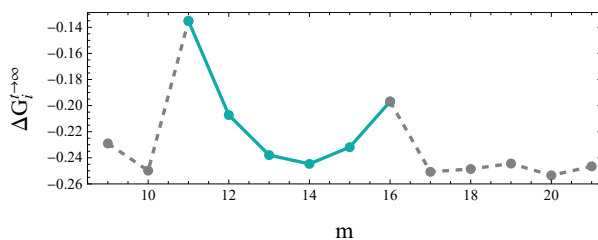
Finalmente, el modo con menor producción de entropía final fue $m = 10$, a diferencia de $m = 13$ que presentó σ mayor en el rango estable. Sin embargo, el modo inestable $m = 17$ fue el que mantuvo σ más alta.

La producción de entropía presentó una estructura parabólica para la región estable, que resultó más definida conforme incrementó el parámetro de bifurcación. Dentro de esta, los modos más estables presentaron el valor más alto de σ . En contraste, los modos con σ mínima definieron los límites del rango de estabilidad (en general). Se puede percibir en la figura 4.14 que, mientras más lejos permanece la dinámica de la bifurcación de Turing, mayor es la producción de entropía final para números de onda inestables grandes.

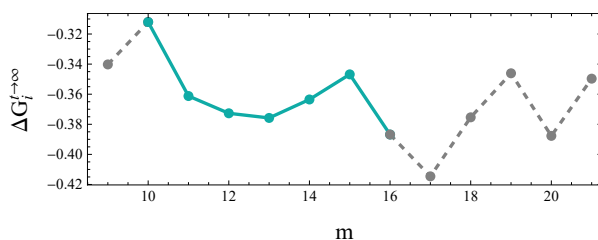
Por otro lado, fue posible visualizar el comportamiento de la energía libre de Gibbs producida por procesos internos (del reactor, por ejemplo) a partir de la definición de σ en las figuras anteriores, considerando una temperatura T constante. De esta manera, en la figura 4.15 se muestra ΔG_i para los modos de Fourier en el último tiempo de simulación.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.15: Energía libre de Gibbs ΔG_i aproximada, con temperatura T constante. (a) ΔG_i para $B = 1.77$. Dentro de la región estable $m = 14$ y $m = 15$ mostraron los valores mínimos. (b) ΔG_i para $B = 1.82$. El número de onda $m = 14$ determinó el mínimo en la zona estable. (c) ΔG_i para $B = 1.9$. En este caso $m = 13$ mostró el valor más pequeño.

Las aproximaciones percibidas en la figura 4.15 determinaron formas parabólicas convexas para los patrones estables. En general, dentro de esta clasificación el patrón con ΔG_i menor fue $m = 14$, a excepción de $m = 13$ para el valor más alto del parámetro de bifurcación. Nuevamente, la energía ΔG_i más alta representó mayoritariamente a los modos que definen los límites de la zona estable. Mientras tanto, fuera de esta región se observaron cantidades mínimas para los modos restantes, sin considerar el último caso, donde se apreciaron fluctuaciones notables.

4.4. PERSISTENCIA DEL PATRÓN

Una vez iniciada la dinámica, surge la inestabilidad de Turing en el sistema por el acoplamiento entre los procesos de difusión y la cinética química no lineal, de tal manera que cada patrón se caracteriza por tener un número de onda que depende de las constantes cinéticas y de los coeficientes de difusión. Como hemos visto hasta ahora, el modo preponderante en la condición inicial y la distancia a la bifurcación son los factores que inducen la viabilidad del patrón.

Con anterioridad se mencionó que al efectuar las simulaciones numéricas se establece un número de onda en la configuración inicial *además de la perturbación aleatoria*, que cambiará o no dependiendo de su estabilidad. Entonces, se dice que la *persistencia* del patrón depende de si el número de onda inicial prevalece o no.

El fenómeno de persistencia está determinado por la inestabilidad de Eckhaus [45], la cual establece que ciertos números de onda en la condición inicial pueden prevalecer o persistir en un sistema RD. El estudio de esta inestabilidad está basado en la no linealidad del problema y sobrepasa los alcances de esta tesis. No obstante, en esta sección veremos como se liga la persistencia con las simulaciones numéricas y sus consecuencias termodinámicas.

La persistencia se hace mucho más visible si los parámetros restantes del sistema permanecen fijos, además del tamaño del dominio y las condiciones de frontera. La hipótesis a inferir entonces establece que aquellos patrones que no conserven el número de onda inicial presentarán defectos en su formación. Para comprobar esta idea, en las figuras 4.16(a)-4.16(d) se presenta la evolución temporal de las concentraciones de la especie química u .

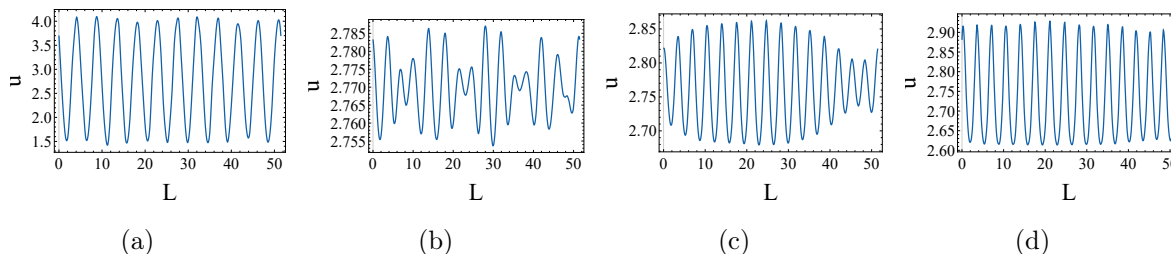


Figura 4.16: Concentraciones temporales de las especies u y v del Brusselator para $m = 11$ y $B = 1.77$. (a) $t = 1$. El patrón es inicializado con 11 líneas. (b) $t = 3$. La dinámica es inestabilizada y el patrón cambia su número de onda. (c) $t = 5$. El patrón comienza a establecerse en 15 líneas. (d) $t = 11$. Las amplitudes de las concentraciones se han establecido y el patrón termina con 15 líneas.

En la figura 4.16 se visualiza la dinámica de la formación de un patrón de Turing inestable. Después de que este es inicializado con $m = 11$ ocurre una transición a $k = 15$. Durante la simulación las concentraciones cambian sus amplitudes, estableciéndose cercanas a los valores de equilibrio. De aquí resulta trivial que aquellos patrones estables mantienen el mismo número de onda en el tiempo y únicamente cambian su amplitud.

4.4.1. ANÁLISIS DE FOURIER PARA EL BRUSSELATOR

Mediante un análisis de Fourier de las soluciones espacio-temporales, se estableció la relación entre los modos iniciales m y finales k . En este cálculo, aquellos coeficientes con amplitudes más altas corresponden al modo que predominó al finalizar la dinámica de la formación del patrón de Turing. Los resultados se ilustran en las figuras 4.17-4.19.

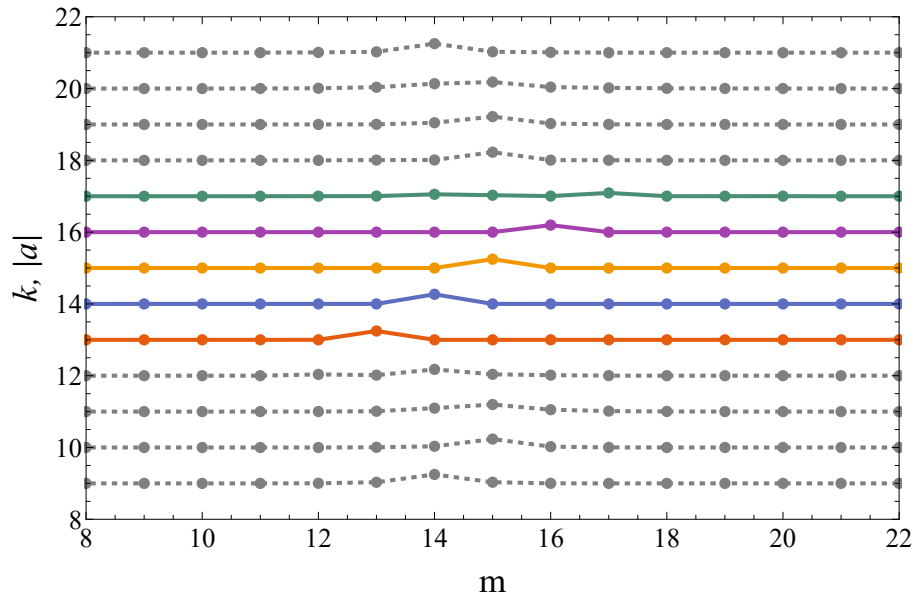


Figura 4.17: Amplitudes de los coeficientes de Fourier y evolución del número de onda para $B = 1.77$. Se distingue la zona de modos estables con $m = k$ (líneas continuas), de la región con modos inestables (líneas punteadas).

Los coeficientes con línea discontinua en la figura 4.17 representan los modos inestables: cada línea presenta un punto máximo, o bien, el número de onda dominante en la dinámica al último tiempo. El eje vertical representa el número de onda inicial, por lo que fácilmente se deduce que estos modos no persistieron. En contraste, las líneas continuas determinan aquellos modos estables, abarcando así un intervalo comprendido entre $m = 13$ y $m = 17$.

Posteriormente, al incrementar el parámetro de bifurcación a $B = 1.82$ se obtuvieron las amplitudes de la figura 4.18.

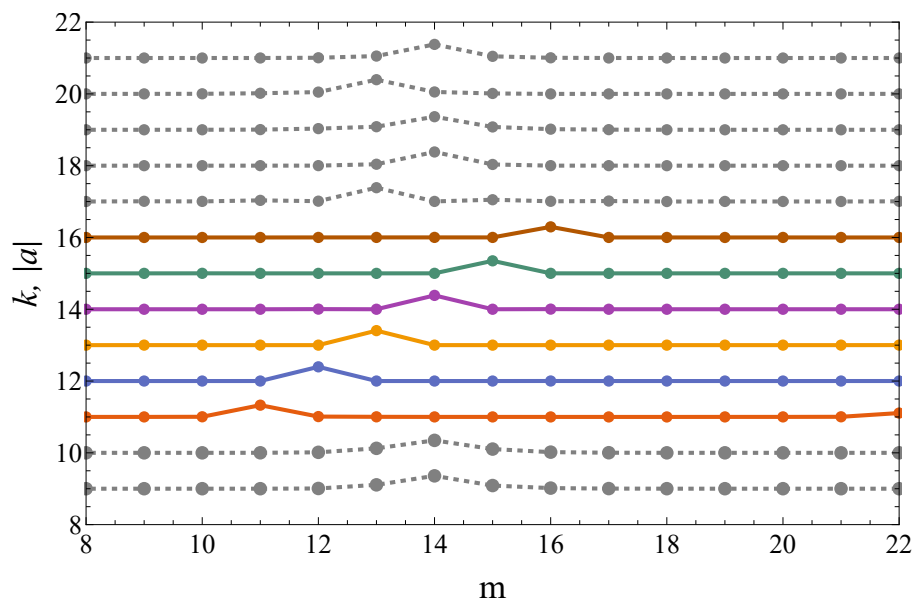


Figura 4.18: Amplitudes de los coeficientes de Fourier y evolución del número de onda para $B = 1.82$. La zona de modos estables ahora comprende $11 \leq m \leq 16$.

Por último, los resultados para el valor más lejano a la bifurcación de Turing se ilustran en la figura 4.19.

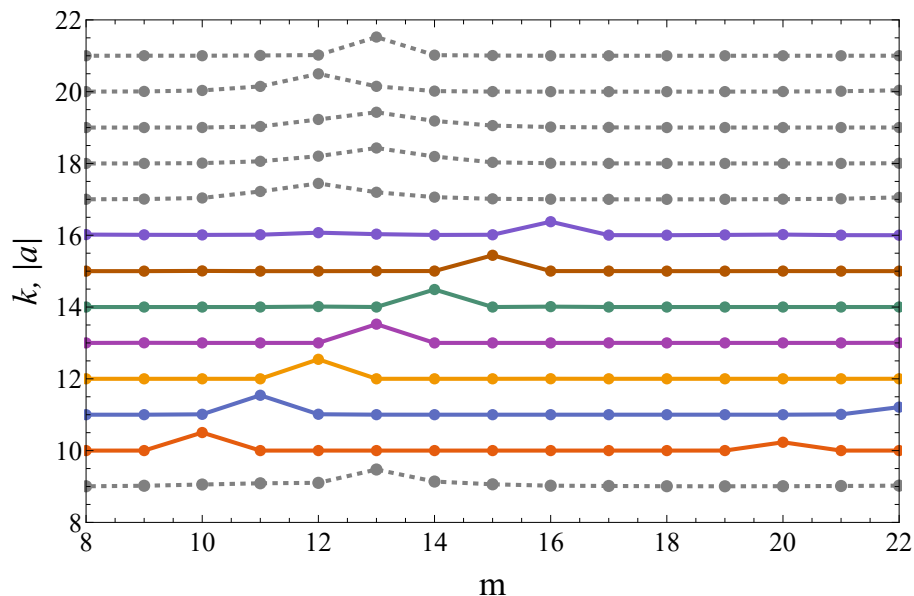


Figura 4.19: Amplitudes de los coeficientes de Fourier y evolución del número de onda para $B = 1.9$. La región estable es más amplia: $10 \leq m \leq 16$.

Del análisis presentado en esta sección se concluye que los cambios en el número de onda también se ven reflejados en los cambios de amplitud. De aquí se deduce que el rompimiento de un patrón se traduce necesariamente en incrementar amplitud. Desde

el punto de vista físico, esto significa que la inestabilidad tiene una contraparte termodinámica, donde los cambios de configuración siempre inducen al sistema a estados termodinámicamente más estables.

4.4.2. AMPLITUD Y ESTABILIDAD DE LOS COEFICIENTES DE FOURIER

La evolución temporal de las amplitudes de los coeficientes de Fourier calculados permitieron identificar la persistencia de los modos durante la formación del mapa espacial. Con fines ilustrativos, en las figuras 4.20-4.22 se presentan algunos ejemplos de la transición en las amplitudes para cada valor del parámetro de bifurcación. La figura 4.20 representa la dinámica del modo estable $m = 17$, cuya amplitud predomina hasta el último tiempo.

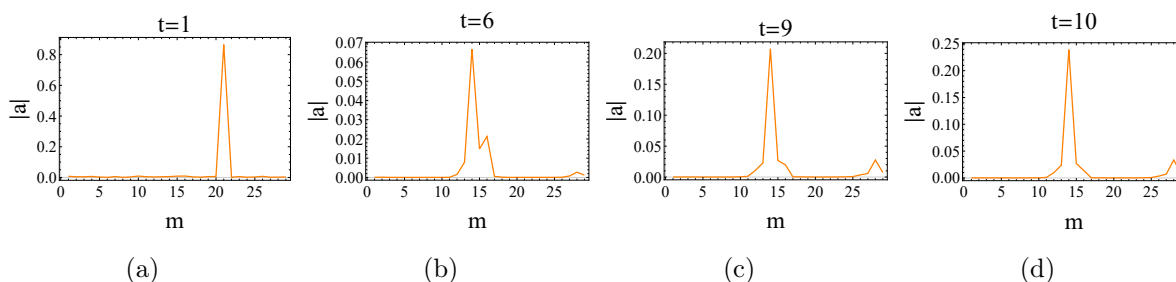


Figura 4.20: Evolución temporal de las amplitudes del modo $m = 17$ para $B = 1.77$.

La dinámica inestable del modo $m = 17$ para $B = 1.82$ se ilustra en la figura 4.21. Este coeficiente pierde amplitud, de tal manera que finalmente domina el modo $m_f = 12$.

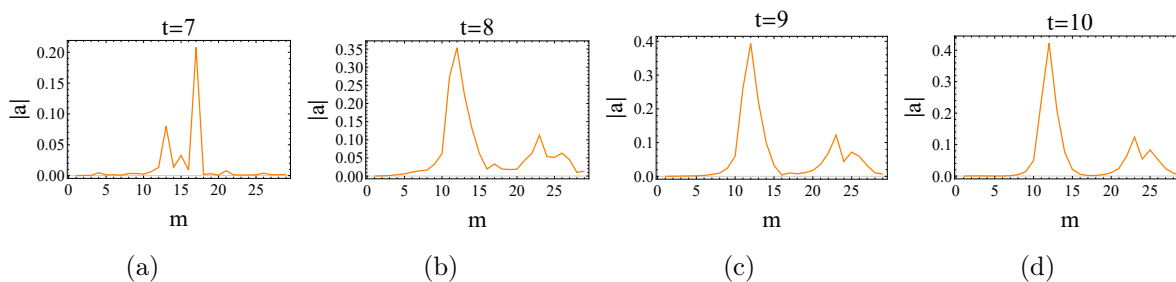


Figura 4.21: Amplitudes durante la transición de los modos $m = 17$ a $m_f = 12$ para $B = 1.8$.

Por último, la figura 4.22 muestra la pérdida de persistencia del modo $m = 17$. En este caso, las amplitudes de otros coeficientes se mostraron notablemente predominantes

en tiempos intermedios. Sin embargo, el modo $m_f = 12$ presentó la amplitud final más alta.

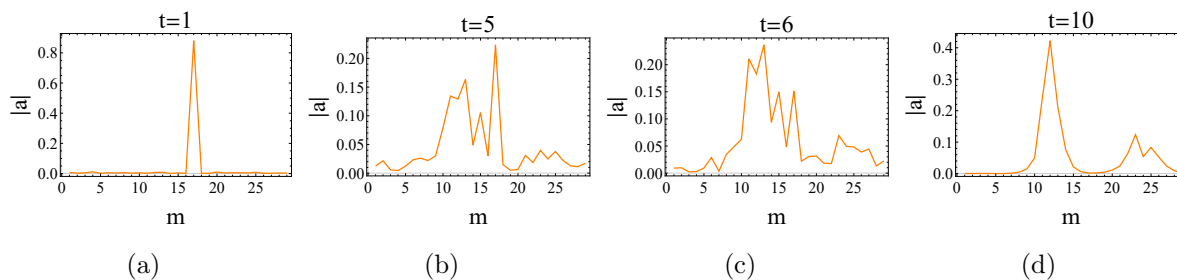
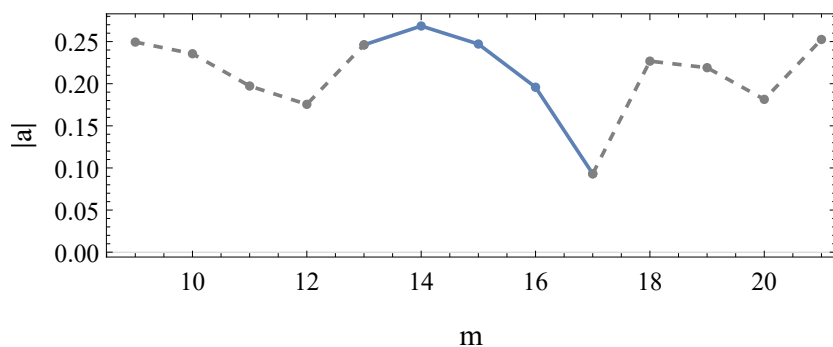


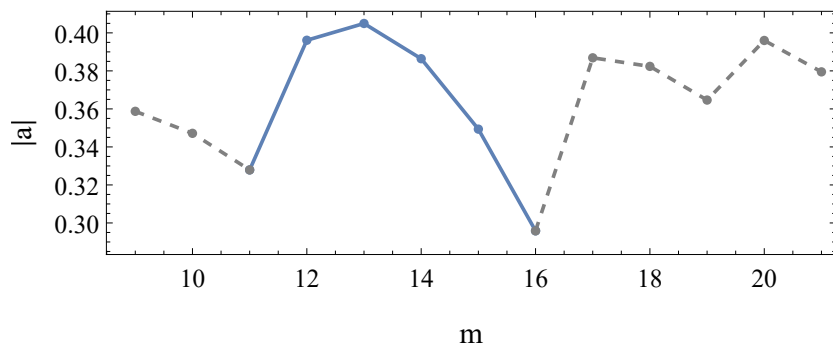
Figura 4.22: Amplitudes durante la transición de los modos $m = 17$ a $m_f = 12$ para $B = 1.9$.

La estabilidad de las amplitudes y de los modos que perduraron resultó más visible conforme B se acercó al valor de la bifurcación de Turing. En el primer caso, para $B = 1.77$, el modo $m = 17$ se mantuvo invariable todo el tiempo, mostrando pequeñas fluctuaciones en su amplitud. Sin embargo, al incrementar B a 1.82 aparecieron nuevos modos, tales como $m_f = 13$ y $m_f = 15$, dominando finalmente $m_f = 12$. En el caso del parámetro B más alto diversos modos presentaron amplitudes relativamente altas: aunque la dinámica se configuró con $m = 17$, a la mitad del tiempo de simulación los números de onda desde $m_f = 11$ hasta $m_f = 15$ se hicieron perceptibles; posteriormente, $m = 17$ perdió amplitud y así $m_f = 13$ dominó; por último, el modo persistente fue $m_f = 12$. Es indispensable señalar que la variación entre las amplitudes $|a|$ iniciales y finales fueron más destacadas conforme B se alejó de B_T , decrementando incluso hasta la mitad.

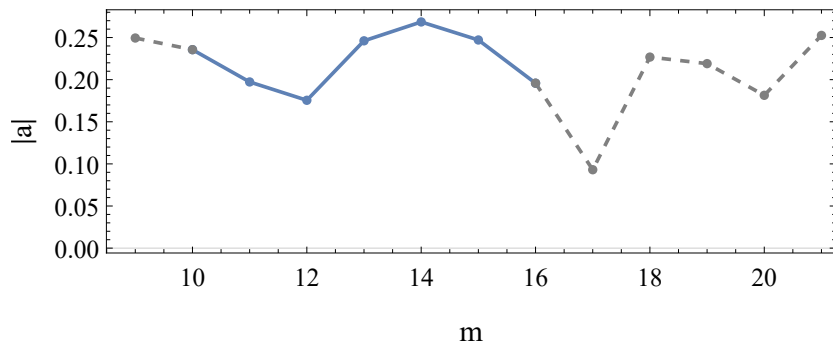
Ahora, de la misma forma que en secciones anteriores, seleccionamos la amplitud del coeficiente de Fourier predominante en el tiempo final. Esto permitió identificar un comportamiento común entre los casos $B = 1.77$, $B = 1.82$, $B = 1.9$. Para visualizar mejor la región estable, esta se distingue mediante líneas continuas en las figuras 4.23(a)–4.23(c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.23: Amplitudes de los coeficientes de Fourier para el último tiempo de simulación, para (a) $B = 1.77$, (b) $B = 1.82$ y (c) $B = 1.9$. La línea continua define la región de modos estables, mientras que la línea punteada caracteriza a los modos inestables.

Las figuras 4.23(a)–4.23(c) posibilitaron verificar el incremento de la amplitud conforme B aumentó. Así mismo, la región estable se caracterizó por una forma parabólica, donde los modos persistentes denotaron mayor valor del coeficiente de Fourier. Este comportamiento resultó ser semejante a las gráficas 4.12, 4.13 y 4.14 de la producción de entropía σ en el último tiempo. De aquí concluimos que los cambios de número de onda están ligados a cambios de amplitud, y por lo tanto a una configuración con menor energía.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En esta tesis estudiamos la relación entre la formación de patrones de Turing y cantidades termodinámicas comunes como la producción de entropía y la energía libre de Gibbs, mediante un sistema reacción-difusión específico: el Brusselator. Para esto, primero derivamos una expresión analítica de la producción de entropía en términos de la amplitud y el número de onda del patrón, a través del formalismo de la termodinámica de no equilibrio; después simulamos numéricamente la dinámica de esta cantidad.

Nuestros resultados en las figuras 4.6, 4.8 y 4.10 mostraron la viabilidad de un patrón estacionario a través de su producción de entropía temporal, especialmente para valores cercanos a la bifurcación de Turing. Observamos que aquellas estructuras que preservaron su número de onda también presentaron una producción de entropía notablemente constante en el tiempo, a diferencia de las inestables, cuya producción de entropía fluctuó considerablemente. Este comportamiento se hace evidente en el trabajo de Hitoshi *et al.* [46], donde observaron que la producción de entropía cambia de forma discontinua cuando la morfología del patrón cambia drásticamente. Así, un patrón es viable si su entropía incrementa linealmente, mientras que aquel inestable sólo alcanza este estado hasta que transforma su número de onda. Esto resulta consistente con la segunda ley.

Además, estudiamos un fenómeno poco conocido: la persistencia de un patrón. Al descartar un pre-patrón en la condición inicial, la solución en la figura 4.5(a) presentó una transición más rápida del número de onda y no hubo presencia de oscilaciones temporales. Sin embargo, nuestra metodología permitió mostrar que el sistema es capaz de explorar distintos números de onda al incluir el pre-patrón y fijar los parámetros, dependiendo de la configuración inicial en cuestión. Asimismo, Arcuri & Murray [47] aplicaron un enfoque con este tipo de valores iniciales, donde mostraron que un patrón estable es persistente a perturbaciones relativamente grandes en los diversos parámetros del modelo.

Si bien el estudio del efecto de las condiciones iniciales en la formación de patrones aún es bastante escaso, su persistencia ha sido estudiada recientemente a través de la

llamada inestabilidad de Eckhaus por Ledesma-Durán *et al.* [45]. Esta inestabilidad determina que aquel patrón cuyo número de onda difiere notablemente del valor crítico es inestabilizado. Debido a que está basada en la no linealidad del modelo, no es posible compararla completamente con los resultados de esta tesis. Sin embargo, resultó ser un punto de referencia adecuado para verificar y comprobar nuestra región de estabilidad derivada del análisis lineal en la figura 4.2.

En lo referente al aspecto termodinámico, notamos que la persistencia de patrones también se ve reflejada en los cambios de su entropía, pues la producción de entropía para tiempos grandes en las figuras 4.12–4.14 evidenció una fuerte relación con la amplitud final de los modos en la figura 4.23. Habitualmente, los patrones con los números de onda que definen los límites de la banda de estabilidad presentaron tanto producción de entropía como amplitud mínimas. Esto significa que persistieron a cambio de una pérdida de amplitud, generando poca entropía. En contraste, los demás modos estables y aquellos inestables conservaron su amplitud e incrementaron su producción de entropía final, con la importante diferencia de que los últimos cambiaron su número de onda.

Ahora bien, nuestros resultados mostraron una deficiencia para tiempos cortos. En algunos casos encontramos que la definición habitual de la producción de entropía da como resultado una entropía negativa, lo cual contradice a la segunda ley. Uno podría pensar que esto se debe a la lejanía de la condición inicial del sistema al estado estacionario, donde la amplitud de las concentraciones es considerablemente más grande. No obstante, nosotros proponemos que el problema consiste en que, en la definición de la producción de entropía, el potencial químico únicamente hace referencia a la especie química en cuestión. La solución a este problema podría implicar definir potenciales químicos relativos a las demás especies. Congruentemente, Hitoshi *et al.* abordaron esta idea en el trabajo ya mencionado, donde en efecto se observó una producción de entropía positiva en el tiempo.

Mientras tanto, también interpretamos la estabilidad de los patrones en términos de la energía libre de Gibbs en las figuras 4.15(a)–4.15(c), donde mostramos un paisaje de energía para tiempos grandes. Aquí resulta conveniente pensar en esta cantidad como un potencial termodinámico, de tal manera que los estados más estables del sistema fueron aquellos que presentaron energías mínimas. Entonces, cada estado representó un mínimo local perturbado por el ruido inicial, donde el mínimo global permaneció estable ante perturbaciones grandes, mientras que los modos restantes transitaban de un estado a otro dependiendo de su estabilidad y del nivel de la perturbación.

Con esto en mente, es importante señalar que nuestro estudio presenta un enfoque prácticamente nuevo, pues en la actualidad son pocos los trabajos que han aplicado el formalismo de la termodinámica irreversible. Primero, Falasco *et al.* [20] derivaron analíticamente potenciales termodinámicos para sistemas RD aplicados al Brusselator, donde

describen la producción de entropía relativa a patrones. Y segundo, Yoshimura & Ito [48] estudiaron la termodinámica de redes de reacciones químicas y derivaron expresiones analíticas para la energía libre de Gibbs y la producción de entropía relativa. Por lo tanto, con esta tesis contribuimos al estudio de la formación de patrones a través de una perspectiva termodinámica poco común, con una ecuación para la producción de entropía aplicable a diferentes sistemas RD.

Como trabajo futuro varios aspectos pueden desarrollarse. En primer lugar, la posibilidad de considerar la aportación de la entropía del entorno, que inevitablemente influye en la definición del potencial de Gibbs. Esto puede resultar en un paisaje de energía más completo y mejor aproximado. Segundo, modificar la definición de los potenciales químicos para reacciones irreversibles, considerando a las demás especies del modelo para así verificar su funcionalidad en dinámicas lejanas a las concentraciones de equilibrio. Tercero, aplicar un análisis de estabilidad débilmente no lineal para estudiar el papel de las no-linealidades en la formación de patrones y predecir mejor la persistencia de los mismos; además, implementar el método de multi-escalas para calcular la evolución espacio-temporal de las amplitudes de los modos. Y cuarto, modelar patrones con valores cercanos a la bifurcación de Hopf para comprender la aportación de las oscilaciones temporales, como estudiaron Ledesma-Durán & Aragón [44].

Para finalizar exponemos algunas aplicaciones de los sistemas RD. Como es bien conocido, han sido usados para modelar la dinámica de enfermedades entre poblaciones: Murray *et al.* [49] simularon la propagación espacial de rabia entre lobos, permitiendo predecir posibles epidemias y además evaluar su control mediante vacunación. En este mismo campo, Holmes *et al.* [50] estudiaron dinámicas poblacionales, considerando ambientes donde el movimiento de los organismos produce patrones a larga escala, y además, donde el movimiento de múltiples especies puede influir en fenómenos como la competencia o la depredación entre ellas. Mientras tanto, mediante una teoría basada en pre-patrones para la invasión de células cancerígenas, Chaplain [51] analizó el crecimiento tumoral.

Otro concepto importante con diversas aplicaciones es la entropía. Un estudio interesante realizado por Chiavazzo *et al.* [52] propone a la producción de entropía como índice que determina la preferencia de las arañas de cuevas europeas en elegir un área adecuada para depositar sus huevos. Por otro lado, en cuanto a la versión de Shannon, se ha calculado la entropía para estudiar fluctuaciones de información en secuencias de ADN, lo que ha permitido encontrar diferencias evolutivas entre organismos [53].

Así, el potencial de aplicación de los sistemas RD y de las expresiones termodinámicas, además de la capacidad de mejoría en los mecanismos hasta ahora utilizados, hacen evidente la importancia del análisis de la formación de patrones. Sin embargo, como último

punto cabe señalar que la impresionante variedad de formas existentes en la naturaleza debería ser la fuente de inspiración principal para adentrarse en este estudio.

APÉNDICES

SERIES DE FOURIER

Utilizando series de Fourier [54] es posible representar una función periódica $f(x)$ como una suma de funciones seno y coseno. Supóngase que $f(x)$ es de periodo 2π y puede representarse por una serie trigonométrica:

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \quad (\text{A.1})$$

donde a_n y b_n son los *coeficientes de Fourier* de la serie, calculados a partir de la integración de (A.1) de $-\pi$ a π :

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx = \int_{-\pi}^{\pi} \left[a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \right] dx \quad (\text{A.2})$$

Debido a que las integrales de las funciones en el segundo término del lado derecho son cero, el primer coeficiente es:

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx \quad (\text{A.3})$$

Para calcular los coeficientes restantes se multiplica (A.1) por $\cos(mx)$, donde m es un número entero positivo; integrando de $-\pi$ a π se obtiene:

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(mx) dx = \int_{-\pi}^{\pi} \left[a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \right] \cos(mx) dx \quad (\text{A.4})$$

Integrando término por término:

$$a_0 \int_{-\pi}^{\pi} \cos(mx) dx + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \int_{-\pi}^{\pi} \cos(nx) \cos(mx) dx + b_n \int_{-\pi}^{\pi} \sin(nx) \cos(mx) dx \right] \quad (\text{A.5})$$

Utilizando identidades trigonométricas para pasar del producto a la suma de funcio-

nes, se obtiene:

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(nx) \cos(mx) dx = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos((n+m)x) dx + \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos((n-m)x) dx \quad (\text{A.6})$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(nx) \sin(mx) dx = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \sin((n+m)x) dx + \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \sin((n-m)x) dx \quad (\text{A.7})$$

El último término en (A.6) es equivalente a π cuando $m = n$, mientras que los términos restantes son cero en las integrales restantes. Debido a esto, al sustituir este valor para (A.6) en (A.4) resulta $a_n \pi$ en el segundo término del lado derecho. Por esto, el siguiente coeficiente es:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(nx) dx \quad (\text{A.8})$$

Para determinar los coeficientes restantes se sigue un procedimiento similar: se multiplica (A.1) por $\sin(mx)$ y se integra desde $-\pi$ hasta π :

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin(mx) dx = \int_{-\pi}^{\pi} \left[a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \right] \sin(mx) dx \quad (\text{A.9})$$

Integrando cada término, se obtiene:

$$a_0 \int_{-\pi}^{\pi} \sin(mx) dx + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \int_{-\pi}^{\pi} \cos(nx) \sin(mx) dx + b_n \int_{-\pi}^{\pi} \sin(nx) \sin(mx) dx \right] \quad (\text{A.10})$$

Ahora, la primer integral resulta cero. Para la segunda se aplican nuevamente las identidades trigonométricas, de modo que se anula para $n = 1, 2, \dots$. Por lo tanto, la última integral queda como:

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(nx) \sin(mx) dx = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos((n-m)x) dx - \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos((n+m)x) dx \quad (\text{A.11})$$

En este caso la última integral se anula. Para la primera, cuando $n \neq m$ equivale a cero, mientras que cuando $n = m$ equivale a π . De igual forma al caso del coeficiente anterior, este término está multiplicado por b_n en (A.9), de manera que el segundo término de esta expresión es equivalente a $b_n \pi$, por lo tanto el último coeficiente queda como:

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin(mx) dx \quad (\text{A.12})$$

En consecuencia, (A.3), (A.8) y (A.12) son las *fórmulas de Euler* y sus valores determinan los coeficientes de Fourier para $f(x)$. Finalmente, la serie trigonométrica:

$$a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \quad (\text{A.13})$$

se conoce como la *serie de Fourier* de $f(x)$.

PROGRAMACIÓN EN COMSOL MULTIPHYSICS

Las simulaciones implementadas en esta tesis para la generación de patrones de Turing se realizan en el software COMSOL Multiphysics[®] v. 5.2. En el presente apéndice se enlistan los pasos a seguir para diseñar los programas detalladamente, tanto para el Brusselator como para el Lotka-Volterra.

1. Inicializar COMSOL Multiphysics.
2. En la ventana de inicio aparecen dos opciones para crear un nuevo programa. En este caso, se selecciona *Model Wizard*.
3. Posteriormente, es necesario definir la dimensión espacial en la que se trabaja, de modo que se debe seleccionar 1 dimensión: *1D*.
4. Luego, COMSOL pide seleccionar la física del problema: dando click en *Mathematics* se despliega una lista con más opciones, de las cuales debe seleccionarse *PDE Interfaces* y consecuentemente dar click en *Coefficient Form PDE (c)*.
5. Al dar click en el botón *Add*, COMSOL muestra un resumen con las especificaciones matemáticas de la física elegida (tales como el número de variables dependientes y las unidades de medida). Para modelar el Brusselator y el Lotka-Volterra se necesitan 2 variables dependientes, por lo tanto, se agrega otra con el botón *Add Dependent Variable*, de modo que queden definidas u_1 y u_2 .
6. Después de dar click en el botón *Study*, se selecciona la opción *Preset Studies* de la lista, para entonces elegir *Time Dependent*.
7. A continuación, se da click en *Done* y el programa quedará inicializado adecuadamente.

8. Para iniciar con la configuración del programa para los modelos mencionados se agregan los parámetros a utilizar. Para esto, al dar click derecho en *Global Definitions* se elige *Parameters* de la lista desplegada. Aparece así una ventana con una tabla para insertar la lista de parámetros, que deben ser agregados con nombre en *Name* y valor en *Expression*.
9. En ambos modelos se utilizan valores aleatorios para las condiciones iniciales, por lo que al dar click derecho nuevamente en *Global Definitions* se elige la opción *Functions* y posteriormente *Random*. Nótese que este paso debe realizarse para cada variable dependiente. Dentro de los ajustes para esta función se modifican los valores para *Mean* = u_0 y *Range* = $0.1u_0$, donde u_0 define al punto fijo de la dinámica. Por ejemplo, en el caso del Brusselator los puntos fijos son $(u_0, v_0) = (A, B/A)$, por lo que deben añadirse a la primer y segunda funciones aleatorias, respectivamente.
10. El siguiente paso consiste en definir la geometría, por lo que se da click derecho en *Geometry* dentro de *Component 1* para elegir *Interval*. En los ajustes para el intervalo, se configura el apartado *Right endpoint* con el valor del dominio en el que se trabaja, definido previamente en los parámetros. Una vez asignado se da click en *Build All Objects*.
11. Ahora se define el modelo. Se procede a seleccionar *Coefficient Form PDE 1* dentro de *Coefficient Form PDE (c)* y se introduce la matriz de difusión en el apartado *Diffusion Coefficient*. Las ecuaciones del modelo son definidas en la sección *Source Term* (nótese que las variables que deben manejarse en COMSOL son $u1$ y $u2$).
12. Una vez definido el modelo, se describen las condiciones de contorno al dar click derecho en *Coefficient Form PDE (c)* y seleccionar *Periodic Condition*. Dentro de *Periodic Condition 1*, en *Boundary Selection*, se activan los puntos 1 y 2 al dar click en cada uno de los puntos que aparecen en los extremos de la línea del gráfico (*Graphics*).
13. El siguiente paso consiste en definir las condiciones iniciales. Para ello, al dar click en *Initial Values 1* se escriben en los campos *Initial value for u1* e *Initial value for u2*.
14. Posteriormente, debe elegirse la opción *Mesh* y configurarla como *Extremely fine* en las opciones de *Element size*. Después de esto se da click en el botón *Build All*.
15. Ahora, al elegir el apartado *Study*, se selecciona *Step1: Time Dependent* y se modifican los tiempos. En el campo de *Times* es necesario definir un rango de tiempo, por lo que al dar click en el botón *Range* se establece el tiempo de inicio, el tamaño del paso y el tiempo final. En ambos modelos el tiempo es inicializado en cero, mientras que el tamaño del paso y el tiempo final $tmax$ se definen en la lista de

parámetros como $tmax/pasos$ y $tmax$ respectivamente, donde $pasos$ es el número de pasos a simular.

16. Finalmente, en la sección de *Results* se selecciona *Data Sets* con click derecho y se elige *Cut Line 2D*. En el campo de *Point 2* para x se introduce el tamaño del dominio y se da click en *Plot*.
17. Al dar click derecho en *Results* se elige *2D Plot Group* y como *Data Set* se selecciona *None* de la lista desplegable. Después se da click derecho en *2D Plot Group 1* y se agrega *Surface*. En este apartado se asigna a *Expression* $u1$.
18. Una vez configurados los pasos anteriores, se selecciona *Compute* dentro de *Study* para iniciar con la simulación.

TEOREMA DE ROUTH-HURWITZ

El teorema de Routh-Hurwitz es un criterio importante que determina las condiciones necesarias y suficientes para que todas las raíces del polinomio característico permanezcan en la mitad izquierda del plano complejo [55]. Es decir, a través de este teorema es posible deducir la estabilidad de las raíces en un sistema dinámico. Considérese el polinomio:

$$P(\lambda) = \lambda^n + a_1\lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1}\lambda + a_n \quad (\text{C.1})$$

donde los coeficientes a_i son constantes reales, $i = 1, \dots, n$ define las n matrices de Hurwitz usando los coeficientes a_i del polinomio característico:

$$H_1 = (a_1), \quad H_2 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 \\ a_3 & a_2 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

o bien,

$$H_n = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 & 0 & \cdots & 0 \\ a_5 & a_4 & a_3 & a_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & a_n \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

donde $a_j = 0$ si $j > n$. Entonces, todas las raíces del polinomio $P(\lambda)$ son negativas o tienen parte real negativa si, y sólo si, los determinantes de todas las matrices de Hurwitz son positivos:

$$\det H_j > 0, \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{C.4})$$

Cuando $n=2$, el criterio Routh-Hurwitz es simplificado a $\det H_1 = a_1 > 0$, y:

$$\det H_2 = \det \begin{pmatrix} a_1 & 1 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix} = a_1 a_2 > 0 \quad (\text{C.5})$$

o equivalentemente $a_1 > 0$ y $a_2 > 0$.

Demostración. (Para $n = 2$).

El polinomio característico para el caso $n = 2$ es:

$$P(\lambda) = \lambda^2 + a_1\lambda + a_2 = 0 \tag{C.6}$$

Entonces, los eigenvalores satisfacen:

$$\lambda_{1,2} = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_2}}{2} \tag{C.7}$$

Supóngase que a_1 y a_2 son positivos. Claramente, si ambas raíces son reales, ambas son negativas, y si son complejos conjugados entonces ambos tienen parte real negativa.

Para probar lo contrario supóngase que las raíces son negativas o que tienen parte real negativa. Entonces se deduce que $a_1 > 0$. Si las raíces son complejos conjugados, $0 < a_1^2 < 4a_2$, lo cual implica que a_2 también es positivo. Si las raíces son reales, entonces debido a que ambas son negativas resulta que $a_2 > 0$.

□

Una condición necesaria, mas no suficiente, para que las raíces del polinomio $P(\lambda)$ permanezcan en la mitad izquierda del plano complejo, es que los coeficientes de $P(\lambda)$ sean estrictamente positivos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Fideler. *Restoring the Soul of the World: Our Living Bond with Nature's Intelligence*. Inner Traditions/Bear, 2014. ISBN: 9781620553602. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=UmAoDwAAQBAJ>.
- [2] D. A. W. Thompson. *On Growth and Form*. Blurb, Incorporated, 2018. ISBN: 9781388420444. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=kUFjDwAAQBAJ>.
- [3] A. Turing. "The Chemical Basis of Morphogenesis". En: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B*. 237.641 (1952), págs. 37-72. DOI: <https://doi.org/10.1098/rstb.1952.0012>.
- [4] I. Lengyel & I. R. Epstein. "A chemical approach to designing Turing patterns in reaction-diffusion systems." En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 89.9 (1992), págs. 3977-3979. ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.89.9.3977. URL: <https://www.pnas.org/content/89/9/3977>.
- [5] S. L. Judd & M. Silber. "Simple and superlattice Turing patterns in reaction-diffusion systems: bifurcation, bistability, and parameter collapse". En: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 136.1 (2000), págs. 45-65. ISSN: 0167-2789. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2789\(99\)00154-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2789(99)00154-2). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167278999001542>.
- [6] L. Yang & M. Dolnik & A. M. Zhabotinsky & I. R. Epstein. "Oscillatory clusters in a model of the photosensitive Belousov-Zhabotinsky reaction system with global feedback". En: *Phys. Rev. E* 62 (5 nov. de 2000), págs. 6414-6420. DOI: 10.1103/PhysRevE.62.6414. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.62.6414>.
- [7] K. R. Mecke. "Morphological characterization of patterns in reaction-diffusion systems". En: *Phys. Rev. E* 53 (5 mayo de 1996), págs. 4794-4800. DOI: 10.1103/PhysRevE.53.4794. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.53.4794>.

-
- [8] T. Bánsági & V. K. Vanag & I. R. Epstein. “Tomography of Reaction-Diffusion Microemulsions Reveals Three-Dimensional Turing Patterns”. En: *Science* 331.6022 (2011), págs. 1309-1312. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1200815. URL: <https://science.sciencemag.org/content/331/6022/1309>.
- [9] E. Dulos & J. Boissonade & J. J. Perraud & B. Rudovics & P. De Kepper. “Chemical morphogenesis: Turing patterns in an experimental chemical system”. En: 249.61 (1996), págs. 249-261. DOI: 10.1007/BF00046531. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/8953211/>.
- [10] V. Petrov & S. Metens & P. Borckmans & G. Dewel & K. Showalter. “Tracking Unstable Turing Patterns through Mixed-Mode Spatiotemporal Chaos”. En: *Phys. Rev. Lett.* 75 (15 oct. de 1995), págs. 2895-2898. DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.2895. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.2895>.
- [11] A. E. Bugrim & M. Dolnik & A. M. Zhabotinsky & I. R. Epstein. “Heterogeneous Sources of Target Patterns in Reaction-Diffusion Systems”. En: *The Journal of Physical Chemistry* 100.49 (1996), págs. 19017-19022. DOI: 10.1021/jp961603t. URL: <https://doi.org/10.1021/jp961603t>.
- [12] I. Bose & I. Chaudhuri. “Effect of randomness and anisotropy on Turing patterns in reaction-diffusion systems”. En: *Phys. Rev. E* 55 (5 mayo de 1997), págs. 5291-5296. DOI: 10.1103/PhysRevE.55.5291. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.55.5291>.
- [13] I. Kondepudi D. & Prigogine. *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*. CourseSmart. Wiley, 2014. ISBN: 9781118698709. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=SPU8BQAAQBAJ>.
- [14] B. Peña & C. Pérez-García. “Stability of Turing patterns in the Brusselator model”. En: *Phys. Rev. E* 64 (5 oct. de 2001), pág. 056213. DOI: 10.1103/PhysRevE.64.056213. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.056213>.
- [15] R. Peng & M. Wang. “Pattern formation in the Brusselator system”. En: *Journal of Mathematical Analysis and Applications* 309.1 (2005), págs. 151-166. ISSN: 0022-247X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmaa.2004.12.026>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022247X04010546>.
- [16] T. Biancalani & D. Fanelli & F. Di Patti. “Stochastic Turing patterns in the Brusselator model”. En: *Phys. Rev. E* 81 (4 abr. de 2010), pág. 046215. DOI: 10.1103/PhysRevE.81.046215. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.81.046215>.
- [17] G. Gambino & M. C. Lombardo & M. Sammartino & V. Sciacca. “Turing pattern formation in the Brusselator system with nonlinear diffusion”. En: *Phys. Rev. E* 88 (4 oct. de 2013), pág. 042925. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.042925. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.042925>.

-
- [18] O. P. Yadav & R. Jiwari. “A finite element approach to capture Turing patterns of autocatalytic Brusselator model”. En: *J Math Chem* 57 (2019), págs. 769-789. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10910-018-0982-6>.
- [19] H. Mahara & T. Yamaguchi & M. Shimomura. “Entropy production in a two-dimensional reversible Gray-Scott system”. En: *Chaos* 15 (2005), págs. 047508. DOI: 10.1063/1.2140303.
- [20] Gianmaria Falasco, Riccardo Rao y Massimiliano Esposito. “Information Thermodynamics of Turing Patterns”. En: *Phys. Rev. Lett.* 121 (10 sep. de 2018), págs. 108301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.108301. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.108301>.
- [21] H. Mahara & T. Yamaguchi. “Entropy balance in distributed reversible Gray-Scott model”. En: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 239.11 (2010), págs. 729-734. ISSN: 0167-2789. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physd.2010.02.001>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167278910000448>.
- [22] J. D. Murray. *Mathematical Biology II: Spatial Models and Biomedical Applications*. Interdisciplinary Applied Mathematics. Springer New York, 2011. ISBN: 9780387952284. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=Dk8pFkP2cKYC>.
- [23] Eberhard Bodenschatz, Werner Pesch y Guenter Ahlers. “Recent Developments in Rayleigh-Bénard Convection”. En: *Annual Review of Fluid Mechanics* 32.1 (2000), págs. 709-778. DOI: 10.1146/annurev.fluid.32.1.709. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.32.1.709>.
- [24] B. Castaing & G. Gunaratne & F. Heslot L. Kadanoff & A. Libchaber & S. Thomee & X.Z Wu & S. Zaleski & G. Zanetti. “Scaling of hard thermal turbulence in Rayleigh-Bénard convection”. En: *Journal of Fluid Mechanics* 204 (1989), págs. 1-30. DOI: 10.1017/S0022112089001643.
- [25] G. Ahlers & S. Grossmann & D. Lohse. “Heat transfer and large scale dynamics in turbulent Rayleigh-Bénard convection”. En: *Rev. Mod. Phys.* 81 (2 abr. de 2009), págs. 503-537. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.503. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.503>.
- [26] X. Shan. “Simulation of Rayleigh-Bénard convection using a lattice Boltzmann method”. En: *Phys. Rev. E* 55 (3 mar. de 1997), págs. 2780-2788. DOI: 10.1103/PhysRevE.55.2780. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.55.2780>.
- [27] T. H. Solomon & J. P. Gollub. “Chaotic particle transport in time-dependent Rayleigh-Bénard convection”. En: *Phys. Rev. A* 38 (12 dic. de 1988), págs. 6280-6286. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.6280. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.6280>.

- [28] T. Yanagita & K. Kaneko. “Rayleigh-Bénard convection patterns, chaos, spatio-temporal chaos and turbulence”. En: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 82.3 (1995), págs. 288-313. ISSN: 0167-2789. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(94\)00233-G](https://doi.org/10.1016/0167-2789(94)00233-G). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727899400233G>.
- [29] S. W. Morris & E. Bodenschatz & D. S. Cannell & G. Ahlers. “Spiral defect chaos in large aspect ratio Rayleigh-Bénard convection”. En: *Phys. Rev. Lett.* 71 (13 sep. de 1993), págs. 2026-2029. DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.2026. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.2026>.
- [30] M. Golubitsky & J.W. Swift & E. Knobloch. “Symmetries and pattern selection in Rayleigh-Bénard convection”. En: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 10.3 (1984), págs. 249-276. ISSN: 0167-2789. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(84\)90179-9](https://doi.org/10.1016/0167-2789(84)90179-9). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167278984901799>.
- [31] A .V. Getling. *Rayleigh-benard Convection: Structures And Dynamics*. Advanced Series In Nonlinear Dynamics. World Scientific Publishing Company, 1998. ISBN: 9789814498975. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=BPnsCgAAQBAJ>.
- [32] P. Smith. *El caos*. Ediciones Akal, 2006. ISBN: 9788446025641. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=hmhXJ040Am0C>.
- [33] L. T. Wille. *New Directions in Statistical Physics: Econophysics, Bioinformatics, and Pattern Recognition*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783662089682. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=Z5jsCAAQBAJ>.
- [34] M. L. Bruschi. *Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems*. Elsevier Science, 2015. ISBN: 9780081001127. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=5sicBAAAQBAJ>.
- [35] J.G. Wijmans & R.W. Baker. “The solution-diffusion model: a review”. En: *Journal of Membrane Science* 107.1 (1995), págs. 1-21. ISSN: 0376-7388. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-I). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037673889500102I>.
- [36] D. B. Turner. “A Diffusion Model for an Urban Area”. En: *Journal of Applied Meteorology* 3.1 (feb. de 1964), págs. 83-91. ISSN: 0021-8952. DOI: 10.1175/1520-0450(1964)003<0083:ADMFAU>2.0.CO;2. URL: [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1964\)003%3C0083:ADMFAU%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1964)003%3C0083:ADMFAU%3E2.0.CO;2).
- [37] G. Lebon & D. Jou. *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics: Foundations, Applications, Frontiers*. SpringerLink: Springer e-Books. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN: 9783540742524. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=oN9PprnxKncC>.

-
- [38] H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985. ISBN: 9780471862567. URL: https://books.google.com.mx/books?id=m%5C_39DwAAQBAJ.
- [39] S. R. De Groot & P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2013. ISBN: 9780486153506. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=mfFyG9jfaMYC>.
- [40] Y. Demirel. *Nonequilibrium Thermodynamics: Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems*. Elsevier Science, 2007. ISBN: 9780080551364. URL: https://books.google.com.mx/books?id=PbS%5C_moKY-nYC.
- [41] E. A. McGehee & E. Peacock-López. “Turing patterns in a modified Lotka–Volterra model”. En: *Physics Letters A* 342.1 (2005), págs. 90-98. ISSN: 0375-9601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.04.098>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960105007231>.
- [42] C.G. Chakrabarti & K. Ghosh. “Non-equilibrium thermodynamics of ecosystems: Entropic analysis of stability and diversity”. En: *Ecological Modelling* 220.17 (2009), págs. 1950-1956. ISSN: 0304-3800. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2009.04.055>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380009003202>.
- [43] A. Ledesma-Durán & E. A. Ortiz-Durán & J. L. Aragón & I. Santamaría-Holek. “Eckhaus selection: The mechanism of pattern persistence in a reaction-diffusion system”. En: *Phys. Rev. E* 102 (3 2020). DOI: 10.1103/PhysRevE.102.032214. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.102.032214>.
- [44] A. Ledesma-Durán & J. L. Aragón. “Spatio-temporal secondary instabilities near the Turing-Hopf bifurcation”. En: *Scientific Reports* 9 (2019).
- [45] A. Ledesma-Durán & E. A. Ortiz-Durán & J. L. Aragón & I. Santamaría-Holek. “Eckhaus selection: The mechanism of pattern persistence in a reaction-diffusion system”. En: *Phys. Rev. E* 102 (3 sep. de 2020), pág. 032214. DOI: 10.1103/PhysRevE.102.032214. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.102.032214>.
- [46] M. Hitoshi & T. Yamaguchi. “Calculation of the Entropy Balance Equation in a Non-equilibrium Reaction-diffusion System”. En: *Entropy* 12 (dic. de 2010). DOI: 10.3390/e12122436.
- [47] P. Arcuri & J. D. Murray. “Pattern sensitivity to boundary and initial conditions in reaction-diffusion models”. En: *J. Math. Biology* 24 (1986), págs. 141-165. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00275996>.
- [48] K. Yoshimura & S. Ito. “Information Geometric Inequalities of Chemical Thermodynamics”. En: (2020).

- [49] J. D. Murray & E. A. Stanley & D. L. Brown. “On the spatial spread of rabies among foxes”. En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences* 229.1255 (1986), págs. 111-150. DOI: 10.1098/rspb.1986.0078. URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspb.1986.0078>.
- [50] E. Holmes & M. A. Lewis & J. Banks & D. Veit. “Partial Differential Equations in Ecology: Spatial Interactions and Population Dynamics”. En: *Ecology* 75 (ene. de 1994), págs. 17-29. DOI: 10.2307/1939378.
- [51] M. A. J. Chaplain. “Reaction–Diffusion prepatterning and its potential role in tumour invasion”. En: *Journal of Biological Systems* 03.04 (1995), págs. 929-936. DOI: 10.1142/S0218339095000824. URL: <https://doi.org/10.1142/S0218339095000824>.
- [52] E. Chiavazzo & M. Isaia & S. Mammola & E. Lepore & L. Ventola & P. Asinari & N. Pugno. “Cave spiders choose optimal environmental factors with respect to the generated entropy when laying their cocoon”. En: *Scientific Reports* 5 (ene. de 2015), pág. 7611. DOI: 10.1038/srep07611.
- [53] D. Thanos & W. Li & A. Provata. “Entropic fluctuations in DNA sequences”. En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 493 (2018), págs. 444-457. ISSN: 0378-4371. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.11.119>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437117312037>.
- [54] E. M. Stein & R. Shakarchi. *Fourier Analysis: An Introduction*. Princeton lectures in analysis. Princeton University Press, 2011. ISBN: 9781400831234. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=FA0c24bTfGkC>.
- [55] N. S. Nise. *Control Systems Engineering, Sixth*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2011. ISBN: 9781118138168. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=34zmCQAAQBAJ>.
- [56] Leonardo Silva-Dias y Alejandro Lopez-Castillo. “Turing patterns modulation by chemical gradient in isothermal and non-isothermal conditions”. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (14 2020), págs. 7507-7515. DOI: 10.1039/D0CP00650E. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP00650E>.
- [57] C. S. Helrich. *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN: 9783540854180. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=oU5DICY1DEAC>.
- [58] D. Sherwood & P. Dalby. *Modern Thermodynamics for Chemists and Biochemists*. Oxford University Press, 2018. ISBN: 9780198782957. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=eGZaDwAAQBAJ>.
- [59] C. J. Adkins & C. J. Adkins. *Equilibrium Thermodynamics*. Cambridge University Press, 1983. ISBN: 9780521274562. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=FW40z48TWwQC>.

-
- [60] E. P. Gyftopoulos & G. P. Beretta. *Thermodynamics: Foundations and Applications*. Dover Civil and Mechanical Engineering. Dover Publications, 2012. ISBN: 9780486135182. URL: https://books.google.com.mx/books?id=9%5C_uTbhw5eDIC.
- [61] I. Tosun. *Thermodynamics: Principles And Applications*. World Scientific Publishing Company, 2015. ISBN: 9789814696951. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=0kc8DQAAQBAJ>.
- [62] A. B. Pippard. *Elements of Classical Thermodynamics: For Advanced Students of Physics*. Cambridge University Press, 1964. ISBN: 9780521091015. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=GVhaSQ7eBQoC>.
- [63] Y. V. C. Rao. *Chemical Engineering Thermodynamics*. Universities Press (India), 1997. ISBN: 9788173710483. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=Gj109MA9edUC>.
- [64] A. Kleidon & R. D. Lorenz. *Non-equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy: Life, Earth, and Beyond*. Understanding Complex Systems. Springer Berlin Heidelberg, 2004. ISBN: 9783540224952. URL: https://books.google.com.mx/books?id=YRjfuEP%5C_QycC.
- [65] M. Lakshmanan & S. Rajaseekar. *Nonlinear Dynamics: Integrability, Chaos and Patterns*. Advanced Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 9783642556883. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=GOPtCAAQBAJ>.
- [66] D. P. Feldman. *Chaos and Dynamical Systems*. Primers in Complex Systems. Princeton University Press, 2019. ISBN: 9780691189390. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=X4eJDwAAQBAJ>.
- [67] S. H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics and Chaos: With Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering*. Studies in Nonlinearity. Avalon Publishing, 2014. ISBN: 9780813349114. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=JDQGAwAAQBAJ>.
- [68] P. N. V. Tu. *Dynamical Systems: An Introduction with Applications in Economics and Biology*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783662027790. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=sGbwCAAQBAJ>.
- [69] C. G. Chakrabarti & S. Ghosh & S. Bhadra. “Non-equilibrium thermodynamics of Lotka-Volterra ecosystems: Stability and evolution”. En: *Journal of Biological Physics* 21.4 (1995), págs. 273-284. ISSN: 0092-0606. DOI: 10.1007/BF00700629.
- [70] Y. Kuramoto. *Chemical Oscillations, Waves, and Turbulence*. Springer Series in Synergetics. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 9783642696893. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=tcTyCAAQBAJ>.

-
- [71] R. C. Dewar & C. H. Lineweaver & R. K. Niven & K. Regenauer-Lieb. *Beyond the Second Law: Entropy Production and Non-equilibrium Systems*. Understanding Complex Systems. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642401541. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=xF65BQAAQBAJ>.
- [72] D. W. Rogers. *Concise Physical Chemistry*. Wiley, 2011. ISBN: 9781118102237. URL: https://books.google.com.mx/books?id=5-%5C_rdyVkpAC.
- [73] H. Lee. *Materials Thermodynamics: With Emphasis On Chemical Approach (With Cd-rom)*. World Scientific Publishing Company, 2012. ISBN: 9789813108257. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=6x48DQAAQBAJ>.
- [74] N. W. Tschoegl. *Fundamentals of Equilibrium and Steady-State Thermodynamics*. Elsevier Science, 2000. ISBN: 9780080532110. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=dbJ-iIbVy3MC>.
- [75] J. L. Aragón & C. Varea & R. A. Barrio & P. K. Maini. “Spatial patterning in modified Turing systems: Application to pigmentation patterns on marine fish”. En: *Forma* 13.3 (1998), págs. 213-221.