

Inestabilidades de Turing en Sistemas de Reacción–Difusión

Memoria presentada por
Dña. Begoña Peña Pellicer
para optar al grado de
Doctor en Física.



DPTO. FÍSICA Y MATEMÁTICA APLICADA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE NAVARRA

Universidad de Navarra, E-31080 Pamplona, Navarra

Tesis doctoral de la Facultad de Ciencias
Universidad de Navarra, Pamplona (Spain)
Begoña Peña Pellicer (bego@fisica.unav.es)
(<http://fisica.unav.es/~bego/>)
Inestabilidades de Turing en sistemas de reacción-difusión
Pamplona, 2002.

Este documento ha sido elaborado con PDF \LaTeX , Versión 3.14.

Inestabilidades de Turing en sistemas de reacción–difusión

Memoria presentada por
Dña. Begoña Peña Pellicer
para optar al grado de doctor en Física

Junio 2002

Dpto. de Física y Matemática Aplicada,
Facultad de Ciencias, Universidad de Navarra,
E-31080 Pamplona, España

D. Carlos Pérez García, Catedrático del Departamento de Física y Matemática Aplicada de la Universidad de Navarra

CERTIFICA: que la presente Memoria, “Inestabilidades de Turing en sistemas de reacción–difusión” ha sido realizada bajo mi dirección en el Departamento de Física y Matemática Aplicada de la Universidad de Navarra por Dña. Begoña Peña Pellicer.

Para que conste, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo la presente certificación en Pamplona, el treinta de mayo de dos mil dos.

Fdo.: Carlos Pérez García

A mi hermana



Las tres edades (detalle).
Gustav Klimt

Agradecimientos

Son muchas las personas que han contribuido de una forma u otra a la realización de esta tesis, sin las cuales ésta nunca habría sido posible. En primer lugar, quiero agradecer a Carlos Pérez la confianza que ha depositado en mí, y la inestimable ayuda que me ha prestado; sin duda, este trabajo no podría haberse desarrollado sin su continua dirección y sus útiles consejos. También a Hector Mancini, que siempre me ha apoyado y me ha animado en los momentos difíciles.

Igualmente quiero dar las gracias a Blas Echebarria por iniciarme en este mundo de la *Dinámica no lineal* durante mi primer año aquí y por ayudarme ahora, con gran paciencia y buen criterio, en la redacción de esta memoria.

También a Michael Bestehorn por invitarme a realizar diversas estancias en la Universidad de Cottbus, durante las cuales he aprendido nuevas técnicas y he realizado gran parte de esta tesis.

También quisiera dar las gracias a Alberto Pérez, Adolfo Sanz y David Gómez por la reciente colaboración, que me ha dado la oportunidad de ver un poco más de cerca los experimentos que motivan esta tesis. También les quiero agradecer el anticipo de algunas imágenes de experimentos, aún sin publicar.

A Javier Burguete por ayudarme en mi lucha con los ordenadores y por estar siempre dispuesto a responder a mis preguntas.

A todos los miembros del departamento agradezco sus ánimos y su ayuda constante: Wenceslao González, Diego Maza, Angel Garcimartín, Diego Valladares, Pedro Elizalde, Marijose Collados, Pilar Ayúcar, Sergio Ardanza, Jean Bragard, Stefano Boccaletti, Fernando Varela, Carmen Palacios, Emilio Díaz, Antonio Peláez, M. Jesús Chasco ...

A los doctorandos me une la complicidad de muchos ratos de lucha, risas y desesperación: María Luisa Ramón, Andrea Vallone, Sergio Casa-

do, Miguel Angel Pelacho, Santiago Madruga, Cecilia Wolluschek, Angela Bernardini, Iker Zuriguel, Montserrat Miranda, Carolina Mendoza...

A la Asociación de Amigos de la Universidad de Navarra les debo las becas que he disfrutado de 1997 a 2002 y a la Caja de Ahorros de Pamplona la beca que me concedió durante el curso 98-99. También a la Universidad de Cottbus y a la fundación *Deutscher Akademischer Austauschdienst* (DAAD) por el apoyo económico durante mis estancias en Alemania.

El agradecimiento más especial lo merece mi familia y mis amigos, que han “sufrido” demasiado cerca el desarrollo de esta tesis, pero que siempre me han animado a continuar (sobre todo a terminar) y siempre han estado cuando más les necesitaba. Finalmente, quiero agradecer muy especialmente a Kai Neuffer, no sólo las técnicas informáticas que me ha enseñado y que me han sido muy útiles para la realización de la tesis, sino sobre todo su amistad y mucho más de lo que se podría decir con palabras.

*Es preciso tener un
caos dentro de sí,
para poder dar a luz
una estrella fugaz.*



Nietzsche
Así habló Zaratustra

Prólogo

La formación espontánea de estructuras es tan habitual a nuestro alrededor que apenas nos sorprende. Basta observar un poco la naturaleza para darnos cuenta de que se manifiesta en muy diversas situaciones y formas: en las dunas en los desiertos, en las tormentas tropicales en forma espiral, en las rayas de las cebras o en las manchas hexagonales de los leopardos,... Resulta evidente que los procesos microscópicos que dan lugar a uno u otro fenómeno son completamente distintos, puesto que su naturaleza lo es. Sin embargo, estas estructuras comparten los mismos principios: se dan en sistemas fuertemente no lineales que reciben un aporte continuo de energía y/o materia, es decir, se encuentran fuera del equilibrio. Del mismo modo que los seres vivos se mantienen gracias al aporte de alimentos, las dunas se forman por la acción del viento; y mientras que los fuertes gradientes de presión y temperatura en la atmósfera dan lugar a las tormentas tropicales, en ciertas etapas de la morfogénesis los gradientes de concentración de morfogenes específicos producen la diferenciación celular, la formación de los tejidos o los variados dibujos de la piel de muchos animales.

No resulta fácil encontrar descripciones teóricas de estos comportamientos, sobre todo por la idea, profundamente arraigada, de que las principales características de los fenómenos naturales se deben a procesos lineales, es decir, que el todo es igual a la suma de las partes. Por ejemplo, en física y matemáticas se suponía que los efectos no lineales tan solo producían pequeñas correcciones al comportamiento lineal. Fue a principios del siglo XX cuando H. Poincaré [1908] advirtió que no sólo producían correcciones cuantitativas, sino que eran responsables de cambios cualitativos en las soluciones. Su forma de pensar se centraba, no tanto en el cálculo de las trayectorias, como en el concepto de estabilidad, que A.M. Lyapunov desarrollaría años más tarde. También advirtió que la sensibilidad a las condiciones iniciales podía conducir a la impredecibilidad de las trayectorias,

aún tratándose de sistemas deterministas. Hubo que esperar a que Lorenz [1963] mostrara el ejemplo más conocido de *caos* en un modelo simplificado para describir la formación de rollos de convección en la atmósfera.

El estudio unificado de los sistemas no lineales fuera de equilibrio comenzó en los años cincuenta, gracias al desarrollo de la *Termodinámica de Procesos Irreversibles* [Glansdorff & Prigogine, 1971; Nicolis & Prigogine, 1977] y de la *Sinergética* [Haken, 1977]. De acuerdo con estas descripciones, mientras que en los sistemas de equilibrio cualquier fluctuación se atenúa exponencialmente, el forzado externo de algún parámetro (un flujo de materia o la imposición de un gradiente, por ejemplo) puede dar lugar a estados completamente diferentes de los de equilibrio. El concepto fundamental es el de *inestabilidad* (o *bifurcación* en términos matemáticos), por la cual el crecimiento de perturbaciones infinitesimales da lugar a un nuevo estado determinado por la dinámica no lineal.

Para ilustrarlo, consideremos un sistema de reactivos uniformemente distribuidos. Si se encuentra aislado, el estado de equilibrio viene dado por la ley de acción de masas $\frac{\prod_i C_i}{\prod_j C_j} = cte$, donde el numerador y el denominador son el producto de las concentraciones de los productos y los reactivos, respectivamente. Si por el contrario el sistema se mantiene fuera del equilibrio mediante un flujo continuo de reactivos, el resultado puede sorprendernos. Cerca del equilibrio termodinámico la respuesta es lineal con el forzado externo, alcanzándose un estado estacionario y homogéneo que cumple una ley similar a la de acción de masas, donde la constante ahora depende de la “distancia” al equilibrio: es la solución de la rama termodinámica. Sin embargo, cuando se aparta suficientemente del equilibrio aparecen nuevas ramas de soluciones, asociadas a roturas espontáneas de las simetrías temporal y/o espacial que dan lugar a estados oscilatorios o distribuciones inhomogéneas de algunas especies químicas. Si se sigue aumentando el forzado, los nuevos estados pueden sufrir a su vez nuevas inestabilidades secundarias, terciarias, etc, hasta alcanzar, en muchas ocasiones, un estado caótico o turbulento.

El primer estudio sistemático de estructuras fuera del equilibrio se realizó en un sistema convectivo [Bénard, 1900]: se calentaba por debajo una fina capa aceite y se observaba que, por encima de un cierto valor umbral, comenzaba la convección del fluido organizada en celdas hexagonales. Desde entonces, un número creciente de experimentos y modelos teóricos han revelado una gran cantidad de fenómenos no lineales en muy diversas áreas

de la ciencia: Química (espirales en la reacción de Belousov–Zhabotinky, reacciones oscilantes, formación de estructuras espaciales, etc) [Kapral & Showalter, 1995], Biología (relojes biológicos, morfogénesis, dinámica de poblaciones, propagación de enfermedades, etc) [Goldbeter, 1997; Epstein & Pojman, 1998], Economía y, por supuesto, Física (semiconductores, láseres, cosmología) [Haken, 1987; Cross & Hohenberg, 1993]. En los últimos años se han desarrollado nuevos métodos y teorías para analizarlos de forma general, tales como la teoría de sistemas dinámicos y la de perturbaciones [Haken, 1987; Cross & Hohenberg, 1993].

Estructuras similares a las que observó Bénard [1900] se han obtenido en otros muchos sistemas (láseres, ferrofluidos, electroconvección, etc). En los sistemas químicos surgen de la llamada *inestabilidad de Turing*, propuesta inicialmente por A. Turing [1952] para explicar la morfogénesis. Dicha inestabilidad consiste en la formación de un estado –estacionario u oscilante– gracias a la competición entre una activación local y una inhibición de largo alcance. Se caracterizan por tener una longitud de onda intrínseca, a diferencia de lo que sucede, por ejemplo, en los sistemas hidrodinámicos, en los que depende de la geometría del experimento.

El prototipo para estudiar la formación de patrones estacionarios de Turing ha sido la reacción *clorito-iodito-ácido malónico* (CIMA) y su variante la *dióxido de cloro-iodito-ácido malónico* (CDIMA), en la que se han obtenido patrones de bandas, hexágonos, triángulos, modos mixtos con ondas, etc [Kapral & Showalter, 1995; De Wit, 1999]. Más recientemente se ha confirmado la inestabilidad de Turing en otros sistemas experimentales asociada a mecanismos de muy distinta naturaleza: durante la polimerización de acrilamida en presencia del azul de metileno y de sulfito (PA–MBO) [Watzl & Münster, 1995; Steinbock *et al.*, 1999; Fecher *et al.*, 1999], en un sistema de electrodeposición [Mazouz & Krischer, 2000; Li *et al.*, 2001] o en una microemulsión de la reacción de Belousov–Zhabotinsky con el aerosol OT (*sodium bis(2-ethyl-hexyl)sulfosuccinate*) [Vanag & Epstein, 2001b, 2002]. En este último sistema se han observado además patrones oscilatorios del tipo ondas estacionarias¹ en forma de bandas y hexágonos. También se han observado ondas de tipo Turing en sistemas de *catálisis heterogénea*, en las que el catalizador –normalmente un cristal sólido– se encuentra en

¹Por ondas estacionarias entendemos lo que en literatura inglesa se conoce como *standing waves*, mientras que llamaremos estructuras o patrones estacionarios a las estructuras espaciales que no presentan periodicidad temporal.

fase distinta a la de los reactivos. El ejemplo más representativo es la oxidación de monóxido de carbono (CO) catalizada en una superficie de platino [Jakubith *et al.*, 1990].

Esta tesis es una contribución al análisis teórico de las inestabilidades de Turing. Está constituida por dos partes en las que nos centraremos en sendos modelos de reacción-difusión para estudiar la formación de estructuras de características similares a las que se observan en dos sistemas experimentales: los patrones estacionarios de la reacción CIMA y las ondas estacionarias y viajeras de la oxidación de CO en un catalizador de platino. Siguiendo la notación más habitual, se asociará el término inestabilidad de Turing al caso estacionario e *inestabilidad de Onda* al oscilatorio, a la vez que llamaremos *patrones de Turing* a las estructuras que se forman en ambos casos. Para discutir la competición entre las diferentes estructuras y explicar la que el sistema selecciona finalmente, se utilizarán métodos numéricos, cuyos resultados se compararán con los que predicen las llamadas ecuaciones de amplitud, que dan la evolución de los principales modos inestables. A continuación explicamos cómo se ha organizado la tesis.

En la Introducción (Capítulo 1) repasamos brevemente los sistemas experimentales en los que se han observado patrones de tipo Turing y explicamos cualitativamente el mecanismo de la inestabilidad. Además se introducen los métodos básicos que se utilizan para analizar los sistemas de reacción-difusión.

La Parte I está motivada por la observación de estructuras estacionarias de Turing en la reacción CIMA. En el Capítulo 2 explicamos los resultados más relevantes obtenidos experimentalmente y los trabajos teóricos previos. Abordamos el análisis teórico basándonos en el Bruselator, un modelo sencillo de reacción-difusión, que permite comprender muchos de los resultados experimentales y al que se pueden aplicar los métodos analíticos y numéricos que se utilizan habitualmente en el contexto de sistemas fuera del equilibrio. Más concretamente, aplicamos el formalismo de las ecuaciones de amplitud y de fase en los Capítulos 3 y 4, respectivamente. Ponemos especial énfasis en el papel de las modulaciones espaciales en la estabilidad y la competición de las soluciones, completando de esta forma los trabajos realizados anteriormente por diversos autores. Para finalizar esta primera parte exponemos las conclusiones en el Capítulo 5.

En la Parte II estudiamos las estructuras de Turing dependientes del tiempo. Con esta finalidad proponemos en el Capítulo 6 un nuevo modelo

químico que presenta la inestabilidad de Onda, poco tratada en la literatura. Su comportamiento cerca de un punto de codimensión-2 con la inestabilidad de Hopf presenta similitud con el de la oxidación de CO catalizada en una superficie de platino. En el Capítulo 7 mostramos las simulaciones uni y bidimensionales del modelo y se comparan con los resultados del análisis de Floquet. El análisis de Fourier de las simulaciones pone de manifiesto que las ondas estacionarias se dan por la interacción de dos modos inestables ($k = 0$ y $k \neq 0$), de manera análoga a lo que sucede en los experimentos. Para esclarecer los mecanismos subyacentes en esta dinámica se realiza un análisis débilmente no lineal en el Capítulo 8. Se calculan los coeficientes de las ecuaciones de amplitud, que permiten analizar la competición de las diferentes estructuras y predecir, en gran medida, el comportamiento del sistema. En el Capítulo 9 se discuten los principales resultados obtenidos de este modelo.

Finalmente, las conclusiones y las cuestiones abiertas para futuras investigaciones se presentan en la Parte III.

Índice General

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 1 |
| 1.1 | Inestabilidad de Turing | 1 |
| 1.2 | Sistemas de reacción–difusión | 5 |
| I | Estructuras estacionarias de Turing | 11 |
| 2 | La reacción CIMA y su modelización | 13 |
| 2.1 | Resultados experimentales | 13 |
| 2.2 | Trabajos teóricos previos | 16 |
| 2.3 | El Brusselator | 17 |
| 2.3.1 | Análisis del problema lineal | 19 |
| 2.3.2 | Ecuación lineal de amplitud | 23 |
| 2.4 | Conclusiones | 26 |
| 3 | Formalismo de amplitud | 27 |
| 3.1 | Método de las múltiples escalas | 27 |
| 3.2 | Ecuaciones de amplitud | 29 |
| 3.2.1 | Solución de bandas | 30 |
| 3.2.2 | Simetría hexagonal | 32 |
| 3.3 | Competición bandas–hexágonos | 37 |
| 3.3.1 | Estabilidad de las bandas | 37 |
| 3.3.2 | Estabilidad de los hexágonos | 40 |
| 3.3.3 | Diagramas de estabilidad | 42 |
| 3.3.4 | Comparación con las simulaciones numéricas | 45 |
| 3.4 | ¿Modos mixtos, rombos o hexágonos distorsionados? | 48 |
| 3.5 | Conclusiones | 55 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 4 | Dinámica de la fase | 57 |
| 4.1 | Inestabilidades de bandas | 58 |
| 4.1.1 | Comparación con experimentos y simulaciones . . . | 60 |
| 4.1.2 | Curva de Eckhaus | 61 |
| 4.1.3 | Curva zig-zag | 64 |
| 4.2 | Fase de los hexágonos | 67 |
| 4.2.1 | Comparación con las simulaciones numéricas | 73 |
| 4.3 | Fase de los hexágonos distorsionados | 79 |
| 4.4 | Conclusiones | 83 |
| 5 | Conclusiones | 85 |
| | | |
| II | Patrones de Turing dependientes del tiempo | 89 |
| | | |
| 6 | Modelo químico | 91 |
| 6.1 | Oxidación de CO catalizada en Pt(110) | 92 |
| 6.2 | Trabajos teóricos previos | 96 |
| 6.3 | Modelo teórico | 98 |
| 6.3.1 | Análisis lineal | 100 |
| 6.4 | Comportamiento temporal | 102 |
| 6.5 | Conclusiones | 107 |
| | | |
| 7 | Simulaciones numéricas del modelo | 109 |
| 7.1 | Caso unidimensional | 109 |
| 7.2 | Análisis de Floquet | 115 |
| 7.2.1 | Cálculo de los exponentes de Floquet | 117 |
| 7.3 | Simulaciones bidimensionales | 121 |
| 7.4 | Conclusiones | 126 |
| | | |
| 8 | Interacción Onda–Hopf | 127 |
| 8.1 | Bifurcaciones de Onda y de Hopf | 128 |
| 8.1.1 | Inestabilidad de Hopf | 129 |
| 8.1.2 | Inestabilidad de Onda | 131 |
| 8.2 | Interacción Hopf–Onda | 135 |
| 8.2.1 | Estabilidad de las soluciones | 139 |
| 8.2.2 | Discusión del caso bidimensional | 143 |
| 8.3 | Discusión | 144 |

| | |
|---|------------|
| 9 Conclusiones | 145 |
| III Discusión y cuestiones abiertas | 149 |
| 10 Cuestiones abiertas | 151 |
| IV Apéndices | 153 |
| A Análisis lineal de un punto fijo | 155 |
| A.1 Problema lineal | 155 |
| A.2 Teoría de Routh–Hurwitz | 156 |
| A.3 Sistemas de reacción–difusión de dos variables | 158 |
| A.4 Sistemas de reacción–difusión de tres variables | 161 |
| B Cálculo de las ecuaciones de amplitud | 163 |
| B.1 Modelo Bruselator | 163 |
| B.1.1 Caso de bandas ($1D$) | 164 |
| B.1.2 Caso hexagonal | 167 |
| B.2 Modelo teórico para la bifurcación de Onda | 172 |
| B.2.1 Bifurcaciones de Onda y de Hopf | 172 |
| B.2.2 Interacción Hopf-Onda | 177 |
| C Ecuaciones de fase | 181 |
| C.1 Hexágonos achatados | 181 |
| Bibliografía | 185 |

Índice de Figuras

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Mecanismos de la inestabilidad de Turing | 2 |
| 1.2 | Patrones experimentales en la reacción PA-MBO | 3 |
| 1.3 | Ondas estacionarias durante la oxidación de <i>CO</i> catalizada por <i>Pt(110)</i> | 4 |
| 2.1 | Esquema experimental utilizado en la reacción CIMA | 14 |
| 2.2 | Patrones de Turing en la reacción CIMA | 15 |
| 2.3 | Modelo reactivo del Bruselator | 17 |
| 2.4 | Curva marginal y banda de modos inestables | 21 |
| 2.5 | Curvas marginales para las bifurcaciones de Turing y de Hopf | 22 |
| 2.6 | Codimensión-2 de las inestabilidades de Turing y Hopf | 22 |
| 2.7 | Parámetro de crecimiento cerca del punto crítico | 23 |
| 2.8 | Aproximación de la curva marginal y de la tasa de crecimiento cerca del punto crítico | 25 |
| 3.1 | Bifurcaciones supercrítica y subcrítica | 30 |
| 3.2 | Dominio de números de onda que intervienen en la modulación espacial de un patrón bidimensional de bandas | 31 |
| 3.3 | Hexágonos de fase 0 y π en la reacción CIMA | 34 |
| 3.4 | Hexágonos <i>up</i> y <i>down</i> en convección de Rayleigh-Bénard | 35 |
| 3.5 | Vectores unitarios en las direcciones paralela y perpendicular al vector de onda | 36 |
| 3.6 | Coefficientes α_1 y α_2 en función de η | 37 |
| 3.7 | Límites de estabilidad de las estructuras de Turing con $k = k_c$ en el Bruselator | 39 |
| 3.8 | Diagramas de bifurcación para $k = k_c$ en varios casos del Bruselator | 43 |
| 3.9 | Patrones de Turing en un reactor con alimentación en forma de rampa | 44 |
| 3.10 | Diagramas de estabilidad para bandas y hexágonos | 46 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.11 | <i>Black-eyes</i> en el Bruselator | 47 |
| 3.12 | Hexágonos distorsionados en la reacción CDIMA | 48 |
| 3.13 | Diagramas de Fourier de hexágonos con distorsiones rectangulares y de cizalladura | 49 |
| 3.14 | Estabilidad de los hexágonos distorsionados experimentales | 50 |
| 3.15 | Diagrama de estabilidad (μ, μ_2) de los hexágonos distorsionados para $g = 1, h = 2, v = 1$ y $\alpha_i = 0$ | 51 |
| 3.16 | Diagrama de estabilidad en función de la distorsión δ de los hexágonos | 52 |
| 3.17 | Diagramas de estabilidad correspondientes a la Fig. 3.16 en función del ángulo de distorsión, $\Delta\Theta$ | 53 |
| 3.18 | Diagramas $(\Delta\Theta, \mu)$ para el Bruselator | 54 |
| 4.1 | Inestabilidades de Eckhaus y de zig-zag para bandas | 59 |
| 4.2 | Inestabilidades de bandas calculadas numéricamente para el Bruselator | 60 |
| 4.3 | Evolución temporal de patrones de bandas con números de onda mucho menores que el propio del sistema | 62 |
| 4.4 | Inestabilidades de bandas con un $k > k_{opt}$ en la reacción CDIMA | 63 |
| 4.5 | Estado final de bandas con $k \lesssim k_{opt}$ | 65 |
| 4.6 | Inestabilidad de bandas con $k > k_{opt}$ | 66 |
| 4.7 | Inestabilidad de zig-zag en la reacción CDIMA | 67 |
| 4.8 | Direcciones de invarianza traslacional en los hexágonos | 69 |
| 4.9 | Distorsiones canónicas en el espacio de Fourier | 72 |
| 4.10 | Simulación numérica del Bruselator con condiciones iniciales aleatorias | 74 |
| 4.11 | Regiones de estabilidad ampliadas para H_π , bandas y H_0 | 75 |
| 4.12 | Números de onda seleccionados al variar B gradualmente | 76 |
| 4.13 | Soluciones numéricas al variar B gradualmente | 77 |
| 4.14 | Estructura de bandas en zig-zag en la reacción CIMA | 78 |
| 4.15 | Inestabilidad de fase de los hexágonos distorsionados | 82 |
| 4.16 | Diagrama de estabilidad para los hexágonos distorsionados obtenido por Gunaratne <i>et al.</i> [1994] | 82 |
| 4.17 | Estabilidad frente a perturbaciones de fase de los hexágonos distorsionados para el Bruselator | 83 |
| 6.1 | Patrones durante la oxidación de CO catalizada por Pt(110) | 94 |
| 6.2 | Configuraciones de la superficie de Pt(110) | 95 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.3 | Esquema de reacción asociado al modelo teórico | 98 |
| 6.4 | Curvas marginales | 101 |
| 6.5 | Umbral lineales de las inestabilidades de Hopf y de Onda | 103 |
| 6.6 | Frecuencia y número de onda calculado con el análisis lineal | 103 |
| 6.7 | Sección de Poincaré con algunos atractores para $A = 3.0$ | 104 |
| 6.8 | Diagrama de bifurcaciones para $A = 3.0$ | 105 |
| 6.9 | Ruta al caos por duplicación de periodo en la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ | 106 |
| 6.10 | Ciclo límite anarmónico para $A = 0.5$ y $B = 1.3$ | 107 |
| 7.1 | Resultados de las simulaciones numéricas unidimensionales | 110 |
| 7.2 | Oscilaciones por encima de la inestabilidad de Hopf | 111 |
| 7.3 | Onda viajera obtenida para $A = 1.5$ y $B = 1.6$ | 112 |
| 7.4 | Onda estacionaria modulada (MSW) por un modo $k = 0$ para $A = 2.0$ y $B = 3.4$ | 112 |
| 7.5 | Formación de una MSW a partir de una oscilación homogénea durante la oxidación de CO en $Pt(110)$ ($\Delta t \simeq 20sg$) [Oertzen <i>et al.</i> , 2000]. | 112 |
| 7.6 | Comparación del periodo de las simulaciones numéricas con el de los ciclos límite del modelo sin difusión | 113 |
| 7.7 | Dinámica caótica para $A = 1.5$ y $B = 3.4$ | 114 |
| 7.8 | Exponentes de Floquet para $A = 3.0$ al aumentar B | 118 |
| 7.9 | Duplicación de la longitud de onda en las ondas estacionarias del modelo teórico | 119 |
| 7.10 | Duplicación de la longitud de onda de las ondas estacionarias durante la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ | 120 |
| 7.11 | Comparación de los resultados del análisis de Floquet con las simulaciones numéricas | 121 |
| 7.12 | Diagrama de soluciones numéricas bidimensionales | 122 |
| 7.13 | Espirales obtenidas en el modelo teórico | 123 |
| 7.14 | Formación de ondas viajeras y espirales | 123 |
| 7.15 | Comparación de los resultados del análisis de Floquet con las simulaciones numéricas 2D | 124 |
| 7.16 | Ondas estacionarias bidimensionales para $A = 3.0$ | 125 |
| 8.1 | Amplitud de las oscilaciones homogéneas | 131 |
| 8.2 | Coefficientes de las ecuaciones de amplitud para las ondas | 132 |
| 8.3 | Amplitud de las ondas viajeras | 134 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 8.4 | Inestabilidad de las oscilaciones homogéneas frente a perturbaciones de tipo onda estacionaria | 140 |
| 8.5 | Curva de inestabilidad del modo cero frente perturbaciones de número de onda finito para $k = k_c + q$ ($A = 2.2$). | 141 |
| 8.6 | Amplitud de las ondas estacionarias moduladas en $A = A_c$ | 142 |
| B.1 | Modos resonantes del caso hexagonal | 169 |

Capítulo 1

Introducción

1.1 Inestabilidad de Turing

Durante las últimas décadas, la investigación de sistemas químicos fuera del equilibrio ha sufrido un sorprendente desarrollo experimental que ha conducido al descubrimiento de una gran cantidad de comportamientos espacio-temporales [Kapral & Showalter, 1995; Epstein & Showalter, 1996]: duplicación de puntos, flores químicas, antiespirales, antitargets, etc. A esto hay que añadir estructuras en forma de bandas o hexágonos, que constituyen la confirmación experimental de la *inestabilidad de Turing*, largo tiempo considerada como un artificio matemático. Aunque ya sugerida por Rashevsky [1938], fue Turing [1952] quien demostró que el acoplamiento entre la difusión y la reacción puede provocar que de un sistema de reactivos uniformemente distribuidos surja un nuevo estado periódico en el espacio, conocido como *estructura o patrón de Turing*. Dado que su longitud de onda es independiente de la geometría del experimento, se propuso como mecanismo para explicar la morfogénesis, por la cual las células que inicialmente son idénticas, se especializan por la presencia de ciertos morfogenes, formando diferentes tejidos. Además, en los últimos años se están buscando nuevas reacciones con las que encontrar aplicaciones industriales a estos fenómenos. Pero antes de explicar los sistemas concretos en los que se da la inestabilidad de Turing, veamos cualitativamente cómo puede aparecer un estado inhomogéneo en un sistema de reacción-difusión.

Consideremos un sistema químico en el que intervienen dos especies principales: una activadora, involucrada en un proceso de autocatálisis, y

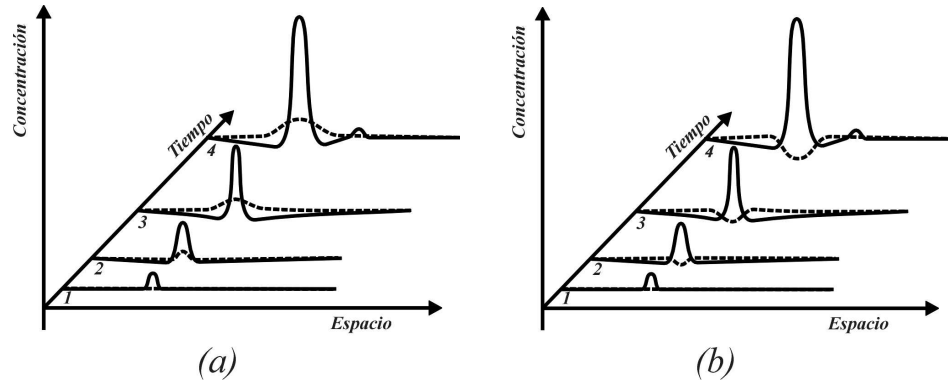


Figura 1.1: Mecanismos de la inestabilidad de Turing. En trazo continuo se ha representado la concentración del activador y en discontinuo la de la especie que controla la inhibición. (a) Modelo activador–inhibidor (adaptación de la Fig. 1.1 en la Ref. [De Wit, 1993]). (b) Modelo de agotamiento del sustrato.

otra responsable de su saturación. Si el primero genera como producto su propio inhibidor (sistemas de tipo *activador-inhibidor*) una fluctuación local puede iniciar el crecimiento de las concentraciones de ambas especies a través del bucle de autocatálisis (Fig. 1.1a). Podría pensarse que la difusión, lejos de mantener dicha inhomogeneidad, tendería a suavizarla hasta hacerla desaparecer. Pero ¿qué sucede si las velocidades de difusión son muy diferentes? Si el inhibidor difunde más rápidamente que el activador se forma una región en torno al máximo en la que, por ser predominante la inhibición, se tienen mínimos locales de la especie autocatalítica. Si la alimentación del sistema es adecuada, las inhomogeneidades que aparecen de esta manera se mantienen y se ordenan formando una estructura periódica. Si por el contrario la saturación se produce por el *agotamiento del sustrato* (sustancia consumida durante la autocatálisis, pero no producida por el activador) el mecanismo es ligeramente distinto (Fig. 1.1b): si una fluctuación estimula el bucle autocatalítico se forma un máximo de activador y un mínimo de sustrato. La situación sólo se mantiene si la difusión del sustrato es suficientemente rápida para alimentar la autocatálisis en la inhomogeneidad.

En cualquier caso, para que se produzca una inestabilidad de Turing, es preciso que compitan dos mecanismos contrapuestos: uno de activación –por ejemplo, la autocatálisis– y otro de saturación, mediante una especie

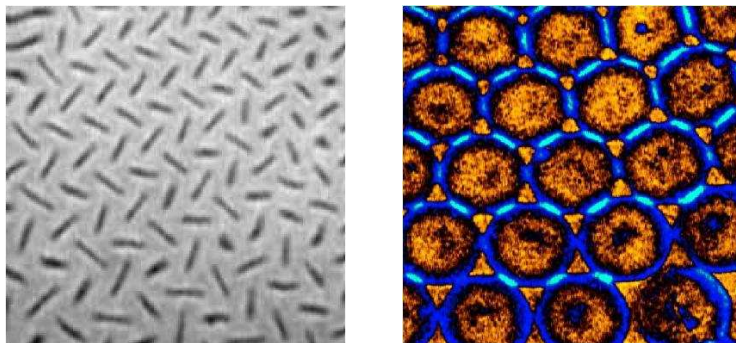


Figura 1.2: Estructuras experimentales observadas en la reacción PA-MBO. (a) *Chevrons* (área $1.4 \times 1.4 \text{cm}^2$). (b) Estructura hexagonal ($\sim 0.9 \times 0.9 \text{cm}^2$). [S.C. Müller, <http://www.uni-magdeburg.de/abp/>].

que difunda mucho más rápidamente que el activador. Esta última condición es la que mayores problemas ha ocasionado a la hora de conseguir una confirmación experimental clara, ya que los coeficientes de difusión de las especies habituales son casi iguales en disolución líquida. Para soslayar esta dificultad se han utilizado geles que modifican la movilidad de alguna de las especies y que además impiden los movimientos convectivos. Gracias al desarrollo de esta técnica experimental en reactores abiertos, la inestabilidad de Turing pudo finalmente demostrarse en un sistema isoterma en fase líquida: la reacción CIMA [Castets *et al.*, 1990]. Controlando la distancia al equilibrio con el flujo de reactivos, se han obtenido diferentes patrones estacionarios, como bandas, hexágonos, *black-eyes* o triángulos, de los que se han descrito las propiedades básicas con modelos simples de reacción-difusión [Kapral & Showalter, 1995; De Wit, 1999]. En el próximo capítulo describiremos con mayor detalle esta reacción y los resultados experimentales.

Una reacción que presenta un comportamiento parecido es la polimerización de la acrilamida en presencia del azul de metileno y de sulfito (sistema PA-MBO). Aunque algunos autores [Kurin-Csörgei *et al.*, 1998] sugerían una inestabilidad hidrodinámica (convección de Rayleigh-Bénard), parece haberse demostrado que la inestabilidad es de tipo Turing, ya que la longitud de onda de los patrones es intrínseca [Steinbock *et al.*, 1999; Fecher *et al.*, 1999]. Se ha propuesto además un modelo de reacción fenomenológico que es compatible con la inestabilidad de Turing y que predice la

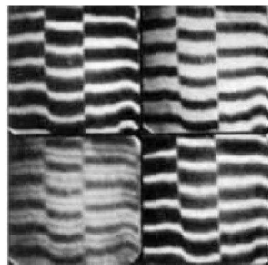


Figura 1.3: Evolución temporal de ondas estacionarias obtenidas durante la oxidación de CO catalizada por platino (tamaño $0.3 \times 0.3mm^2$).

longitud de onda medida experimentalmente. El control de las estructuras con luz o por la aplicación de un campo eléctrico [Watzl & Münster, 1998; Watzl *et al.*, 1999] le dan un atractivo añadido: puesto que el patrón queda “congelado” en el gel, este mecanismo podría utilizarse para la fabricación de materiales con una estructura impuesta.

K. Krischer y colaboradores han demostrado la formación de estructuras de tipo Turing en un sistema de electrodeposición, en el que el acoplamiento espacial se debe a las corrientes inducidas por la aplicación de un campo eléctrico, en lugar de a la simple difusión [Mazouz & Krischer, 2001]. Es un mecanismo más general que también cumple las condiciones de Turing [Mazouz & Krischer, 2000] y que puede servir de base de interesantes aplicaciones en la industria (fabricación de electrodos estructurados para el desarrollo de biosensores, por ejemplo) o para describir algunos procesos biológicos que se dan en presencia de un campo eléctrico (por ejemplo, en las membranas celulares).

Más recientemente se ha realizado un experimento con la reacción de Belousov–Zhabotinsky en forma de microemulsión en agua con el tensioactivo AOT (*sodium bis(2-ethyl-hexyl)sulfosuccinate*). Variando la fracción de volumen de las gotas se han obtenido diferentes patrones estacionarios de hexágonos y bandas, ondas estacionarias y viajeras y también dos estructuras nunca antes observadas en ningún sistema fuera de equilibrio: anti-espírales y anti-*targets*, en los que las ondas viajan hacia el punto que origina la perturbación [Vanag & Epstein, 2001a,b, 2002].

También se han observado ondas viajeras y estacionarias de tipo Turing en el contexto de catálisis heterogénea, un extenso grupo de reacciones químicas que tienen lugar gracias a un catalizador -normalmente, un cristal sólido-, en fase distinta a la de los reactivos (gaseosos o en disolución). Este tipo de reacciones son de gran interés para la industria, ya que intervienen en la síntesis de al menos el 70% de las sustancias químicas y tienen gran

importancia en el control de la contaminación, lo que ha motivado una extensa investigación en este campo. Entre este tipo de reacciones destaca la oxidación de monóxido de carbono (CO) catalizada por una superficie de platino. En ella la difusión molecular y el acoplamiento global a través del gas producen la formación de diversos patrones: espirales, ondas viajeras y estacionarias, etc (Fig.1.3). En la Parte II de la tesis proponemos un modelo químico para analizar la inestabilidad de Onda y para discutir el mecanismo por el que se forman este tipo de estructuras.

Finalmente, debemos señalar que la inestabilidad de Turing no es exclusiva de los sistemas químicos. Puede darse, por ejemplo, en sistemas descritos por ecuaciones de reacción-difusión, sin importar la naturaleza del proceso. Así pues, puede esperarse en física de semiconductores [Nieder-nostheide *et al.*, 1994; Ammelt *et al.*, 1997; Meixner *et al.*, 1997; Just *et al.*, 2001; Schöll, 2001], en óptica no lineal [Tlidi *et al.*, 1997] o en materiales irradiados con partículas o con luz [Walgraef, 1997].

1.2 Sistemas de reacción–difusión

Los sistemas fuera de equilibrio se describen matemáticamente con ecuaciones diferenciales no lineales, que dan la evolución espacio-temporal de las variables dinámicas. Para los sistemas químicos que estudiaremos en esta tesis supondremos que el único acople espacial se debe a la difusión lineal, de manera que se rigen por ecuaciones de tipo reacción-difusión:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \mathbf{D} \nabla^2 \mathbf{C} + \mathbf{f}(\mathbf{C}; \mathbf{x}, t; \lambda). \quad (1.1)$$

Las componentes del vector \mathbf{f} son funciones no lineales de las concentraciones, C_i , que incluyen la cinética de reacción; la matriz \mathbf{D} , normalmente diagonal, contiene los coeficientes de difusión; y λ es un conjunto de parámetros.

Este tipo de sistemas presenta en general un comportamiento muy complejo que normalmente no puede tratarse analíticamente. Sin embargo, es posible obtener información sobre sus soluciones aproximadas o asintóticas cuando una solución conocida del sistema sufre una inestabilidad al variar uno de los parámetros. En estas condiciones se puede conocer el comportamiento cerca del umbral mediante técnicas perturbativas débilmente no lineales [Haken, 1987; Manneville, 1990; Cross & Hohenberg, 1993].

Problema lineal. Para que el sistema sufra una inestabilidad se precisan, al menos, dos variables dinámicas asociadas a mecanismos contrapuestos: uno de activación y otro de inhibición. El tipo de inestabilidad que tiene lugar al cambiar algún parámetro, se determina mediante un análisis lineal de perturbaciones alrededor del estado básico: $\mathbf{C} = \mathbf{C}_0 + \mathbf{c}$. Para un sistema del tipo (1.1) tiene la forma general:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = L\mathbf{c} + D\nabla^2 \mathbf{c} \quad (1.2)$$

donde L es la matriz jacobiana con $L_{ij} = \partial f_i / \partial x_j$. Dada una solución de la forma $\mathbf{c} = \mathbf{u}_0 e^{\sigma_k t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, si al variar un parámetro de control, λ , se tiene que $\Re(\sigma_k) > 0$ el estado básico sufre una de las siguientes inestabilidades para un cierto $\lambda = \lambda_c$ [Turing, 1952] (véanse los detalles en el Apéndice A):

- *Inestabilidad de Hopf homogénea:* cuando un par de autovalores complejos conjugados asociados al modo $k = 0$ atraviesa el eje imaginario se rompe la simetría temporal del estado de referencia, apareciendo un estado oscilatorio con frecuencia $\omega_0 = \Im(\sigma_0(\lambda = \lambda_c))$. Las condiciones para que tenga lugar son intrínsecas de la reacción y totalmente independientes de la difusión.
- *Inestabilidad estacionaria de Turing:* se produce cuando un autovalor real asociado a un número de onda finito, k_c , cambia de signo. En tal caso, se rompe la simetría espacial, dando lugar a un estado estacionario periódico en el espacio. En general, esta inestabilidad está asociada al cambio de signo del determinante del problema lineal (1.2). Esta condición para el caso de un sistema de dos variables equivale a la presencia de una especie autocatalítica con coeficiente de difusión menor que el de la especie que controla la inhibición.
- *Inestabilidad oscilatoria de Turing o de Onda:* rompe tanto la simetría espacial como la temporal, y se forma una estructura de número de onda finito, k_c , y frecuencia $\omega_c = \Im(\sigma_{k_c}(\lambda = \lambda_c))$. Sólo tiene lugar en sistemas de al menos tres variables dinámicas y las condiciones necesarias son menos intuitivas que para los casos anteriores.

Cabe señalar que los sistemas de reacción-difusión que sufren alguna inestabilidad de Turing, presentan siempre la de Hopf para otras regiones de parámetros. Por esta razón no cabe esperar estructuras de Turing en reacciones no oscilantes.

Análisis débilmente no lineal. El análisis lineal proporciona el umbral de la inestabilidad, el número de onda y la frecuencia del patrón que se forma, pero no determina la solución que el sistema elige, ya que en general no es única. En el caso de una inestabilidad de Hopf es posible, por ejemplo, la formación de espirales o una oscilación homogénea; para la inestabilidad de Turing pueden aparecer patrones estacionarios en forma de bandas, hexágonos, zig-zags, etc; y cerca de una inestabilidad de Onda surgen ondas viajeras y estacionarias, *targets* o espirales.

El comportamiento cerca de la inestabilidad se puede estudiar con métodos débilmente no lineales, ya que la dinámica cerca del umbral está dominada por unos pocos modos, denominados *activos* o *críticos*. Su evolución está regida por las llamadas *ecuaciones de amplitud*, que dependen de la simetría de la nueva solución, de ahí su carácter general [Cross & Hohenberg, 1993]. De ellas se puede analizar la competición entre las posibles soluciones y predecir en muchos casos la estructura seleccionada.

En primer lugar debemos reducir al máximo el número de grados de libertad del sistema, para lo cual debemos diferenciar los *modos activos*, A, de los *modos pasivos*, P. Estos últimos pueden aparecer en la solución asintótica pero sólo como fruto de las interacciones no lineales de los modos activos.

En un **sistema pequeño** –cuya dimensión característica es del mismo orden que la longitud de onda de la estructura que aparece–, el espectro del operador lineal es discreto, de manera que su degeneración es finita y está asociada a las propiedades de simetría del reactor. La distinción entre modos activos y pasivos es clara: los modos marginalmente inestables (con $\Re(\sigma) \sim 0$) pertenecen al primer grupo y los modos amortiguados ($\Re(\sigma) < 0$) constituyen el segundo. En este caso el teorema de la *variedad central* asegura que la dinámica del modelo inicial puede describirse mediante las ecuaciones de amplitud, que dan la evolución de los modos activos [Newell *et al.*, 1993]. Para ilustrar esta reducción representamos las ecuaciones para los modos en la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sigma_1 A + f_1(A, P), \\ \frac{dP}{dt} &= \sigma_2 P + f_2(A, P), \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde $\tau_1 = 1/\sigma_1 \ll \tau_2 = |1/\sigma_2|$ son los tiempos característicos de evolución de esos modos. Para fluctuaciones con tasa del orden de σ_1 , las

variaciones $|dP/dt| \sim \sigma_1 P$ son despreciables frente a $\sigma_2 P$, lo que significa que los modos pasivos siguen la dinámica de los modos activos de forma prácticamente instantánea y se pueden eliminar adiabáticamente expresando sus amplitudes en función de las de los modos activos:

$$P \simeq \frac{-1}{\sigma_2} f_2(A, P) \implies P = g(A). \quad (1.4)$$

Las amplitudes de los modos activos representan los grados de libertad del sistema y evolucionan en la llamada *variedad central* de acuerdo con ecuaciones de la forma:

$$\frac{dA}{dt} = \sigma_1 A + F(A). \quad (1.5)$$

Estas amplitudes son los *parámetros de orden*, ya que son un indicador del grado de orden en la estructura que se forma.

En un **sistema extenso e isótropo** como el que nos ocupa, la degeneración del espectro se debe a dos causas. Por un lado, la invarianza rotacional hace que el vector de onda adopte cualquier orientación. De esta forma el número, N , de modos que contribuyen a la solución final depende de la dimensión del espacio: será $N = 1$ en el caso unidimensional, un continuo en dos dimensiones o un continuo con dos parámetros en el caso tridimensional. Sin embargo, aunque estudiaremos estructuras en el plano, nos limitaremos a las estructuras regulares observadas experimentalmente: $N = 1$ para bandas y $N = 3$ para hexágonos.

Por otro lado, el espectro es ahora continuo y por tanto hay toda una banda de modos inestables que constituyen una variedad central de dimensión infinita. El problema se resuelve tomando como parámetros de orden las envolventes de las amplitudes de los modos críticos, que se rigen por las llamadas *ecuaciones de amplitud* o de *Ginzburg-Landau*:

$$\boxed{\tau[\partial_t A - (\mathbf{v}_g \cdot \nabla)A] = \epsilon(1 + ia)A + \xi_0^2(1 + ib)\nabla^2 A - g(1 + ic)|A|^2 A} \quad (1.6)$$

$A = A(\mathbf{r}, t)$ representa la amplitud compleja de una solución aproximada del sistema (1.1), dada por:

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}_0 + \mathbf{c}_1(Ae^{i(\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r} - \omega_c t)} + c.c.) \quad (1.7)$$

donde \mathbf{c}_1 representa un autovector del problema lineal (1.2) con $\Re(\sigma) = 0$ asociado a (k_c, ω_c) y *c.c.* indica el complejo conjugado. Las amplitudes evolucionan en escalas de espacio y tiempo mucho más lentas que las naturales

de la nueva solución (asociadas a ω_c y k_c). El módulo de A da cuenta de la amplitud de la nueva solución, en tanto que su fase está asociada a la rotura de la simetría traslacional. Están asociadas a escalas temporales muy diferentes, ya que mientras la amplitud evoluciona con tiempos característicos del orden del inverso de la distancia al umbral ($1/\epsilon$), la fase evoluciona mucho más lentamente [Cross & Hohenberg, 1993].

La importancia de estas ecuaciones radica en su carácter universal, ya que describen multitud de fenómenos de muy distinta naturaleza: desde transiciones de fase a ondas no lineales, desde superconductividad a cuerdas en teoría de campos; y por supuesto, sistemas fuera del equilibrio, como es nuestro caso. Su forma depende de la simetría de la solución, mientras que las propiedades microscópicas del sistema particular sólo intervienen en los coeficientes. A ella se han dedicado diversos trabajos, entre los que destacamos [Hecke *et al.*, 1999; Aranson & Kramer, 2002] (y sus referencias).

Para derivar las ecuaciones de amplitud se utilizan diferentes métodos perturbativos. Los más comunes son el método de *Galerkin–Eckhaus* y el de las *múltiples escalas*. El primero consiste básicamente en el método de eliminación adiabática que hemos explicado en la página anterior (se puede encontrar información más detallada sobre este método en las Refs. [Manneville, 1990] y [Echebarria, 1998]). En el método de las múltiples escalas se desarrollan las soluciones cerca del umbral y los operadores diferenciales en serie de potencias de un parámetro pequeño, ϵ , que mide la distancia al umbral. De esta forma, se separan las distintas escalas espacio–temporales obteniéndose las ecuaciones de amplitud de las *condiciones de resolubilidad* a cada orden en ϵ . Este es el método utilizado en esta tesis por tener una interpretación más clara, que se explicará con detalle en el Capítulo 3.

Como explicamos en el Prólogo vamos a estudiar dos modelos diferentes asociados a las inestabilidades de Turing y de Onda, respectivamente: comenzaremos con el Bruselator en la Parte I y analizaremos un modelo de tres variables en la Parte II.

Parte I

**Estructuras estacionarias de
Turing**

Capítulo 2

La reacción CIMA y su modelización

En esta primera parte nos centramos en el análisis de la inestabilidad de Turing que da lugar a patrones estacionarios en la reacción CIMA. En primer lugar resumimos brevemente las principales características del sistema experimental y los resultados más importantes obtenidos en ella. En la Sección 2.3 presentamos el modelo con el que se discutirá la selección y competición de las estructuras de Turing, el Bruselator, y realizaremos un análisis lineal para comprender el comportamiento básico del sistema.

2.1 Resultados experimentales

La primera evidencia de estructuras de Turing en un sistema homogéneo e isoterma se debe al grupo de P. De Kepper [Castets *et al.*, 1990], casi 40 años después de que Turing [1952] predijera este tipo de comportamiento en sistemas de reacción-difusión. Este importante resultado experimental fue posible gracias al desarrollo de reactores continuamente alimentados y no agitados en los que se eliminaban los movimientos convectivos mediante un gel (véase, por ejemplo, [Kapral & Showalter, 1995] o el artículo de revisión de [De Wit, 1999]). Con las nuevas técnicas experimentales pudieron descubrirse muchas reacciones oscilantes, diseñadas sistemáticamente a partir de sistemas biestables utilizando el método intuitivo implementado por Boissonade & De Kepper [1980]. Una de estas reacciones fue la reacción *chlorito-iodito-ácido malónico* (CIMA), que fue objeto de múltiples

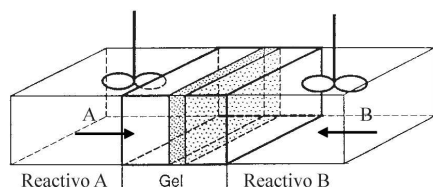


Figura 2.1: Esquema experimental de un reactor de dos cámaras (adaptado de [Rudovics *et al.*, 1996]).

experimentos con el fin de confirmar experimentalmente la idea de Turing.

Se trata de una reacción de reducción–oxidación que consiste básicamente en la oxidación del iodo por el cloro, complicada por la iodación del ácido malónico. Los reactivos iniciales son los iones I^- y ClO_2^- , el ácido malónico y el ácido sulfúrico [Boissonade *et al.*, 1995]. Algún tiempo después Epstein *et al.* [1992] observaron estructuras similares en una variante, la reacción *dióxido de cloro-iodito-ácido malónico* (CDIMA), que de hecho constituye el corazón de la CIMA, ya que se inyectan directamente los productos intermedios I_2 y ClO_2 . Ambos sistemas presentan el atractivo añadido de ser reacciones fotosensibles, lo que permite imponer condiciones iniciales en el reactor y controlar la formación de las estructuras de Turing [Horváth *et al.*, 1999; Peña *et al.*, 2002]. La reacción CDIMA tiene la ventaja de involucrar procesos de reacción más claros, hecho que permitió reducir el mecanismo a un modelo de dos ecuaciones bastante cercano al experimento [Lengyel *et al.*, 1990; Lengyel & Epstein, 1991].

La idea subyacente en los montajes experimentales es la siguiente: el reactor propiamente dicho es un bloque de hidrogel en contacto con uno o varios depósitos químicos continuamente renovados, que alimentan el sistema y mantienen separados los reactivos (Fig. 2.1). Aunque no es imprescindible su presencia [Agladze *et al.*, 1992], suele utilizarse un gel transparente e inerte (poliacrilamida o agarosa, normalmente) en el que los reactivos son un poco solubles para facilitar su difusión, al cual se añade un indicador de color, que permite visualizar las estructuras. Normalmente se usa un polisacárido de cadena larga (almidón) cuyo coeficiente de difusión es menor en más de un orden de magnitud que el correspondiente al resto de las especies químicas. El indicador es fundamental, no sólo para visualizarlos, sino para la propia formación de los patrones de Turing [Lengyel *et al.*, 1990], ya que por un lado elimina los efectos parásitos de convección y por otro disminuye notablemente la difusividad del activador, al formar con él un compuesto que es propiamente el que cambia de color [Lee *et al.*, 1992]: el

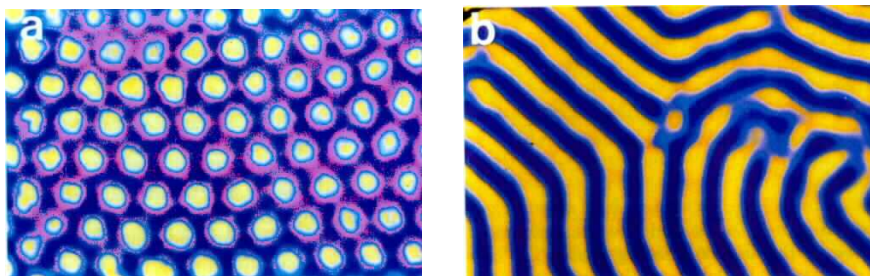


Figura 2.2: Patrones de Turing observados experimentalmente en la reacción CIMA ($\lambda \sim 0.2mm$). El color azul corresponde a regiones de alta concentración de I^- (activador), mientras que el amarillo indica los mínimos [De Kepper *et al.*, 1994].

estado reducido (complejo almidón- I^-/I_2) adquiere un color azul oscuro, mientras que el estado oxidado es de un amarillo claro.

A diferencia de otros geles más inertes, como la agarosa, la *poliacrilamida* juega un papel similar al del almidón disminuyendo la movilidad del activador. De esta forma, incluso en ausencia de almidón, es posible la formación de estructuras de Turing [Lee *et al.*, 1992; Noszticzius *et al.*, 1992].

Inicialmente se construyeron reactores de dos cámaras (Fig. 2.1), en los que se establecían gradientes en las concentraciones. Las estructuras de Turing se formaban en una estrecha capa perpendicular a éstos en la que se daban las condiciones adecuadas [Castets *et al.*, 1990; Ouyang & Swinney, 1991a]. Más recientemente, Swinney y colaboradores desarrollaron un reactor en el cual los reactivos son inyectados en una misma cámara, en la que se mezclan mediante agitadores magnéticos [Vigil *et al.*, 1992]. Con este sistema, además de eliminar los gradientes, se pueden utilizar geles mucho más finos, asegurando que las estructuras que se forman son bidimensionales.

El desarrollo de estas técnicas experimentales ha permitido la observación de una gran variedad de fenómenos en las reacciones CIMA y CDIMA [Kapral & Showalter, 1995; De Wit, 1999]. En primer lugar, se corroboró la predicción teórica de hexágonos subcríticos cerca del umbral, seguidos de bandas al disminuir la concentración de ácido malónico, $[MA]$ (Fig. 2.2). Además la biestabilidad de estas dos estructuras para ciertos flujos de reactivos se ha demostrado por la histéresis que conlleva. Si se disminuye toda-

vía más la concentración $[MA]$, los hexágonos pueden aparecer como fase reentrante [Ouyang *et al.*, 1992; Dulos *et al.*, 1996]. También se han observado simetrías más interesantes, bien forzadas por las condiciones iniciales o por las de contorno, como hexágonos no equiláteros o bandas en zig-zag, [Ouyang & Swinney, 1991a; Gunaratne *et al.*, 1994; Ouyang & Swinney, 1995]; o bien por el crecimiento de armónicos resonantes que dan lugar a triángulos [Rudovics *et al.*, 1996] y *black-eyes* lejos del umbral de Turing [Gunaratne *et al.*, 1994; Zhou *et al.*, 2002].

Por otro lado, se ha estudiado la dinámica compleja cerca del punto de codimension-2, donde las inestabilidades de Turing y de Hopf interactúan [Perraud *et al.*, 1992, 1993]. Se ha demostrado que en estas condiciones aparecen fenómenos de intermitencia y turbulencia, así como modos mixtos (por ejemplo, un patrón de hexágonos superpuesto a ondas viajeras o un punto estacionario de Turing asociado al centro de una espiral) [De Kepper *et al.*, 1994; Rudovics *et al.*, 1996].

Además, la reacción CIMA constituye el primer sistema químico en el que se ha observado la transición a la turbulencia mediada por defectos [Ouyang & Swinney, 1991b] (el desorden espacial se alcanza por el aumento en el número de defectos). Hasta entonces tan solo se habían observado situaciones en que las estructuras son coherentes espacialmente pero temporalmente caóticas.

2.2 Trabajos teóricos previos

Para estudiar tales fenómenos experimentales se han propuesto diversos modelos de reacción-difusión [De Wit, 1993; Dufiet, 1994; Kapral & Showalter, 1995]. El más sencillo es el de Swift-Hohenberg, –utilizado habitualmente en el estudio de inestabilidades convectivas [Cross & Hohenberg, 1993]–, con el que Gunaratne *et al.* [1994] explicaron ciertos aspectos de las estructuras de Turing.

Dufiet [1994] estudió el modelo matemático de *Schnackenberg* y un modelo formal (variante del *FitzHugh-Nagumo*), que reproducen las características más elementales de la formación de estructuras bidimensionales, así como las inestabilidades de fase [Dufiet & Boissonade, 1991, 1992].

El modelo de *Lengyel-Epstein* es sin duda el más cercano a la reacción CDIMA y por ello permite comparaciones cuantitativas [Lengyel & Epstein, 1991; Ouyang & Swinney, 1995; Rudovics *et al.*, 1999]. Se han investigado

numéricamente diversos fenómenos como la competición de hexágonos y bandas [Jensen *et al.*, 1993], la estabilidad de estructuras localizadas [Jensen *et al.*, 1994] o la interacción Turing-Hopf [Jensen *et al.*, 1994, 1996; Mosekilde *et al.*, 1998]. Sin embargo, la complejidad del modelo no permite cálculos analíticos, que siempre resultan útiles para comprender la dinámica.

En esta parte de la tesis nos centraremos en el modelo *Bruselator*, estudiado por diversos autores por su sencillez y por presentar un comportamiento similar al de las reacciones CIMA y CDIMA [De Wit, 1993, 1999; Boissonade *et al.*, 1995]. Nuestro propósito es analizar el papel que juegan las **modulaciones espaciales** sobre ciertos aspectos de la dinámica aún sin aclarar, como la discrepancia entre los umbrales analíticos y numéricos [De Wit, 1993], en la dinámica de la fase y en la estabilidad de hexágonos no equiláteros, observados en los experimentos.

2.3 El Bruselator

En 1968 Prigogine & Lefever [1968] propusieron el Bruselator como modelo sencillo, pero representativo, de los sistemas de reacción-difusión que sufren las inestabilidades de Turing y de Hopf. En él se ha estudiado la competición de hexágonos y bandas, en particular los *hexágonos reentrantes* observados en las reacciones CIMA y CDIMA, y se ha analizado la interacción Turing-Hopf [De Wit *et al.*, 1993, 1996]. A diferencia de otros modelos más realistas, el Bruselator puede estudiarse analíticamente, dando una visión más clara de los mecanismos de inestabilidad. Aunque no está asociado a ninguna reacción real, se basa en el esquema de la Fig. 2.3:

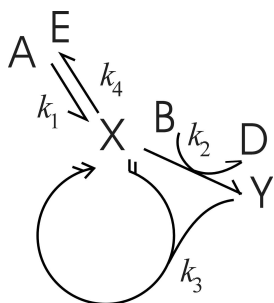
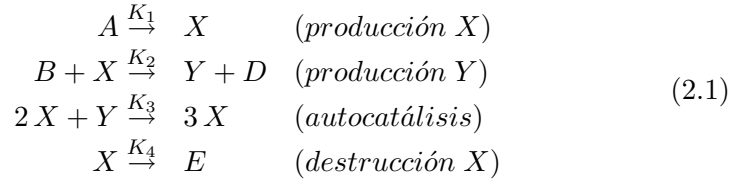


Figura 2.3: Esquema de reacción asociado al modelo Bruselator. El número de ramas en la punta de las flechas indica la cantidad producida, mientras que en el final representan la cantidad consumida.



Haciendo una analogía con el sistema experimental, A y B serían los reactivos iniciales, X e Y las especies intermedias cuyas concentraciones forman las estructuras espacio-temporales y E y D productos que no intervienen en la formación de los patrones y que se retiran continuamente. El paso tri-molecular es poco realista, pero resulta imprescindible, ya que con reacciones uni o bimoleculares no se puede tener siquiera un ciclo límite [Nicolis & Prigogine, 1977].

La evolución de cada especie viene descrita por las ecuaciones:

$$\begin{aligned}
\partial_\tau[A] &= -K_1[A] + \tilde{D}_A \tilde{\nabla}^2[A] \\
\partial_\tau[B] &= -K_2[B][X] + \tilde{D}_B \tilde{\nabla}^2[B] \\
\partial_\tau[X] &= K_1[A] - K_2[B][X] + K_3[X]^2[Y] - K_4[X] + \tilde{D}_X \tilde{\nabla}^2[X] \\
\partial_\tau[Y] &= K_2[B][X] - K_3[X]^2[Y] + \tilde{D}_Y \tilde{\nabla}^2[Y]
\end{aligned}$$

donde K_i son las constantes cinéticas de reacción en cada paso y \tilde{D}_α es el coeficiente de difusión de la especie α . Tomaremos como variables adimensionales:

$$t = K_4\tau, \quad \nabla^2 = \frac{\tilde{D}_X}{K_4} \tilde{\nabla}^2.$$

Puesto que X e Y son las variables dinámicas que nos interesan, eliminamos las constantes de reacción en las dos últimas ecuaciones renormalizando las concentraciones en la forma:

$$\begin{aligned}
A &= \left(\frac{K_1^2 K_3}{K_4^3} \right)^{1/2} [A], & B &= \frac{K_2}{K_4} [B], \\
X &= \left(\frac{K_3}{K_4} \right)^{1/2} [X], & Y &= \left(\frac{K_3}{K_4} \right)^{1/2} [Y].
\end{aligned} \tag{2.2}$$

El sistema de ecuaciones para estas nuevas variables en función de paráme-

tres adimensionales queda:

$$\begin{aligned}\partial_t A &= -K_A A + D_A \nabla^2 A \\ \partial_t B &= -K_B B X + D_B \nabla^2 B \\ \partial_t X &= A - (B+1)X + X^2 Y + \nabla^2 X \\ \partial_t Y &= B X - X^2 Y + D \nabla^2 Y\end{aligned}$$

donde las constantes son:

$$\begin{aligned}D_{A,B} &= \frac{\tilde{D}_{A,B}}{\tilde{D}_X}, & D &= \frac{\tilde{D}_Y}{\tilde{D}_X}, \\ K_A &= \frac{K_1}{K_4}, & K_B^2 &= \frac{K_2^2}{K_3 K_4}.\end{aligned}$$

Las concentraciones de reactivos y de productos se suponen controlados externamente, de manera que permanecen constantes en espacio y tiempo. La dinámica se describe con un sistema de dos ecuaciones diferenciales:

$$\boxed{\begin{aligned}\partial_t X &= A - (B+1)X + X^2 Y + \nabla^2 X \\ \partial_t Y &= B X - X^2 Y + D \nabla^2 Y\end{aligned}} \quad (2.3)$$

2.3.1 Análisis del problema lineal

El sistema de ecuaciones (2.3) tiene 3 parámetros independientes A , B y D , de los cuales elegimos como parámetro de control la concentración re-normalizada B . Un sencillo estudio del problema lineal (véase el Apéndice A) demuestra que el estado estacionario y homogéneo dado por $\mathbf{u}_s = (X_s, Y_s) = (A, B/A)$, puede sufrir una inestabilidad de Turing o de Hopf, dependiendo de los valores de los parámetros [De Wit, 1993]. La estabilidad lineal del estado de base se analiza perturbándolo ligeramente, $(X, Y) = (X_s + x, Y_s + y)$. La evolución de las perturbaciones viene dada por:

$$\begin{aligned}\partial_t x &= (B-1)x + A^2 y + \frac{B}{A} x^2 + 2Axy + x^2 y + \nabla^2 x \\ \partial_t y &= -Bx - A^2 y - \frac{B}{A} x^2 - 2Axy - x^2 y + D \nabla^2 y.\end{aligned} \quad (2.4)$$

Nótese que este modelo es del tipo activador-agotamiento del sustrato, ya que los coeficientes cruzados del problema lineal tienen distinto signo. Esto

hace que las concentraciones de X e Y estén desfasadas en π en las estructuras espacio-temporales.

De forma más compacta el problema para las perturbaciones puede expresarse como:

$$\partial_t \mathbf{u} = \mathcal{L} \mathbf{u} + \begin{pmatrix} B \\ A \end{pmatrix} x^2 + 2Axy + x^2y \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

donde $\mathbf{u} = (x, y)^T$ es el vector de perturbaciones y \mathcal{L} es el operador lineal del sistema (2.4). Las soluciones de la parte lineal, $\partial_t \mathbf{u} = \mathcal{L} \mathbf{u}$, son ondas planas del tipo $\mathbf{u}_k = \mathbf{u}_0 e^{\sigma_k t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, donde σ_k es el autovalor correspondiente al modo de número de onda k . La condición de solución no trivial viene dada por la ecuación característica, $\det(\mathcal{L} - \sigma_k I) = 0$, que en forma explícita es: $\sigma_k^2 - \sigma_k \tau + \Delta = 0$. La *relación de dispersión* en función de la traza, τ , y del determinante, Δ , de la matriz lineal es:

$$\sigma_k = \frac{\tau \pm \sqrt{\tau^2 - 4\Delta}}{2}. \quad (2.6)$$

El estado estacionario y uniforme se desestabiliza cuando la parte real de uno de los autovalores se hace positiva para algún número de onda. La condición $\Re(\sigma) = 0$ determina la llamada *curva marginal*, $B = B(k)$, que da el valor del parámetro de control para el cual cada modo k empieza a crecer. El mínimo de esta curva es el punto crítico, (k_c, B_c) , en el que tiene lugar la inestabilidad primaria. Podemos distinguir dos casos:

Raíces complejas conjugadas: bifurcación de Hopf

Cuando las raíces de la Eq. (2.6) son complejas conjugadas, la curva marginal viene dada por la condición $\Re(\sigma) = 0$, equivalente a anular el coeficiente de σ de la relación de dispersión:

$$\tau = 0 \implies \boxed{B^H = 1 + A^2 + (1 + D)k^2} \quad (2.7)$$

El punto crítico es: $(B_c^H, k_c) = (1 + A^2, 0)$ (corresponde a la condición (A.20) encontrada para un sistema general en el Apéndice A).

Cuando $B = B_c$ el estado estacionario y homogéneo deja de ser estable en favor de un estado oscilante de frecuencia: $\sigma = iA$. Se dice entonces que el sistema sufre una *bifurcación de Hopf*.

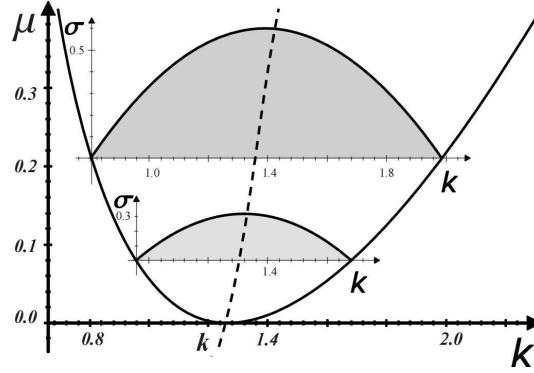


Figura 2.4: Curva marginal y banda de modos inestables para diferentes valores de la supercriticalidad $\mu = (B - B_c)/B_c$ ($A\eta = 1.59$).

Raíces reales: bifurcación de Turing

La inestabilidad se produce cuando una de las raíces de la ecuación característica se anula, o lo que es lo mismo, cuando el término independiente se hace cero. La curva marginal viene dada por:

$$\Delta = 0 \implies B^T = \frac{1}{Dk^2} [A^2 + k^2(A^2 + D) + Dk^4] \quad (2.8)$$

El mínimo de esta curva corresponde al punto crítico, dado por:

$$B_c^T = (1 + A\eta)^2, \quad k_c^2 = A\eta \quad (2.9)$$

donde hemos definido el parámetro $\eta \equiv \sqrt{1/D}$. (Estos valores están dados por la condición (A.17)). En la Fig. 2.4 se ha representado la curva marginal y la tasa de crecimiento para distintos valores del parámetro de control. El rango de números de onda con $\Re(\sigma_k) > 0$ es precisamente el que queda por encima de la curva marginal. En esta misma gráfica se aprecia que el máximo, asociado al modo más inestable, se desplaza hacia números de onda crecientes. En la reacción CIMA sucede lo mismo cuando se disminuye la concentración $[MA]$ (equivale al aumento de μ) [Ouyang & Swinney, 1995].

Si $B_c^T < B_c^H$ el nuevo estado es una estructura de Turing descrita a orden lineal por una superposición de los *modos críticos*, definidos como los

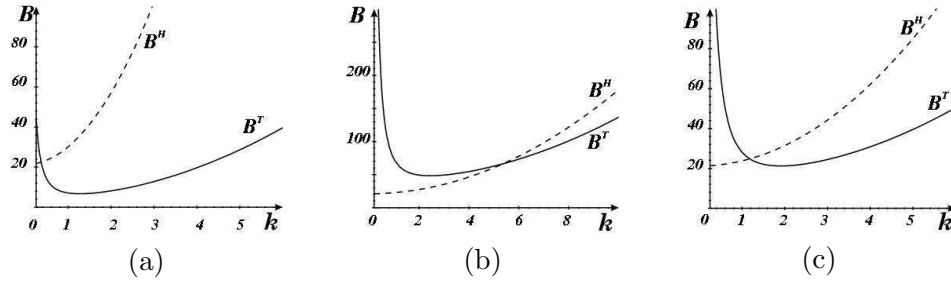


Figura 2.5: Curvas marginales para las bifurcaciones de Turing y de Hopf, en los diferentes casos: (a) inestabilidad de Turing ($B_c^H > B_c^T$); (b) inestabilidad de Hopf ($B_c^H < B_c^T$); (c) punto de codimensión-2 ($B_c^H = B_c^T$).

autovectores del problema lineal en el punto crítico con autovalor cero:

$$\mathbf{u}_1 = \sum_{j=1}^N \mathbf{u}_0 (W_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + c.c.), \quad \text{con} \quad |\mathbf{k}_j| = k_c = \sqrt{A\eta} \quad (2.10)$$

donde $\mathbf{u}_0 = (1, -\eta(1 + A\eta)/A)^T$ es el autovector de $\mathcal{L}(k = k_c)$. Para un sistema isótropo el problema está degenerado, ya que debido a la simetría rotacional son posibles todas las orientaciones del vector de ondas. La selección del patrón final depende de las interacciones no lineales que analizaremos en el próximo capítulo mediante el cálculo de las ecuaciones para las amplitudes de los modos críticos.

El tipo de bifurcación que sufre el sistema dependerá del valor de los parámetros [De Wit, 1993]. En la Fig. 2.5 se muestran las curvas marginales de cada bifurcación para diferentes casos. En particular las dos

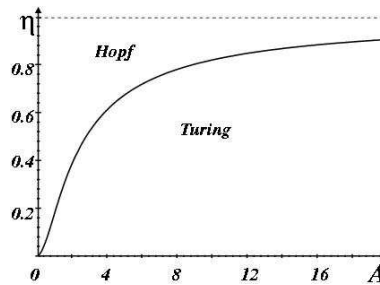


Figura 2.6: Curva en que ambas bifurcaciones se producen a la vez (Ec. (2.11)).

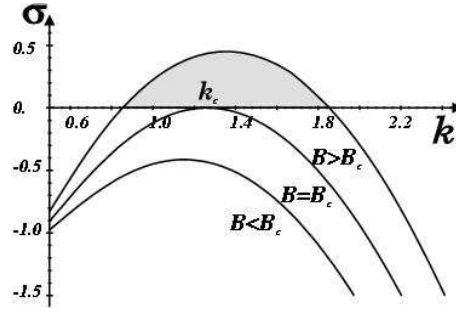


Figura 2.7: Tasa de crecimiento para diferentes valores del parámetro de control B . Por encima del punto crítico existe una banda de números de onda con $\sigma > 0$.

inestabilidades se producen a la vez cuando $B_c^H = B_c^T$, es decir, si:

$$\eta = \frac{\sqrt{1 + A^2} - 1}{A}. \quad (2.11)$$

Esta curva, representada en la Fig. 2.6, divide en dos al espacio de parámetros: por encima de ella se produce la bifurcación de Hopf y por debajo se tiene el *espacio de Turing*, que permanece por debajo de $\eta = 1$, es decir, que el inhibidor ha de difundir siempre más rápidamente que el activador.

A. De Wit [1993] realizó un estudio detallado del punto de codimensión 2. A través de las ecuaciones de amplitud para los modos acoplados de Hopf y de Turing demostró la estabilidad de un modo mixto que conecta los modos puros. Por otro lado, de la simulación numérica del modelo se obtienen soluciones localizadas, frentes estacionarios y caos. En lo que sigue no analizaremos este caso, sino que nos centraremos en la inestabilidad de Turing, lejos de la interacción con la bifurcación de Hopf.

2.3.2 Ecuación lineal de amplitud

A la degeneración propia de la isotropía espacial hay que añadir que, en un sistema extenso como el nuestro, existe toda una banda de modos marginalmente estables alrededor del número de onda crítico con tasas de crecimiento próximas a cero (Fig. 2.7). Por tanto, incluso en un caso unidimensional, debemos considerar como solución un paquete de ondas en la forma:

$$\mathbf{u} = \int_{k \in \Delta k} \mathbf{u}(k) e^{ikx} dk \simeq \mathbf{u}_0 \int_{k \in \Delta k} a(k; x, t) e^{\sigma(k)t} e^{i(k-k_c)x} e^{ik_c x} dk$$

donde \mathbf{u}_0 es el modo crítico y Δk el rango de valores con $\sigma > 0$. Definimos la envolvente de las amplitudes como:

$$A(x, t) = \int_{k \in \Delta k} a(k; x, t) e^{\sigma(k)t} e^{i(k-k_c)x} dk \quad (2.12)$$

cuya evolución viene dada por la llamada *ecuación de amplitud*:

$$\partial_t A(x, t) = \int_{k \in \Delta k} \sigma(k) a(k; x, t) e^{\sigma(k)t} e^{i(k-k_c)x} dk. \quad (2.13)$$

La derivada temporal se calcula a partir de un desarrollo de Taylor de la tasa de crecimiento alrededor de (B_c, k_c) :

$$\begin{aligned} \sigma(B, k) &\simeq \sigma(B_c, k_c) + \left. \frac{\partial \sigma}{\partial k} \right|_{k_c, B_c} (k - k_c) + \left. \frac{\partial \sigma}{\partial B} \right|_{k_c, B_c} (B - B_c) \\ &+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial k^2} \right|_{k_c, B_c} (k - k_c)^2 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial B^2} \right|_{k_c, B_c} (B - B_c)^2 \\ &+ \left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial B \partial k} \right|_{k_c, B_c} (B - B_c)(k - k_c) + \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde $\sigma(B_c, k_c) = 0$ (condición de bifurcación) y $\partial \sigma / \partial k|_{k_c, B_c} = 0$ (por ser el punto crítico un máximo de σ). Para ser coherentes en este desarrollo debemos conocer la relación entre $(B - B_c)$ y $(k - k_c)$ cuando $\sigma = 0$, que se halla a partir de un desarrollo análogo de la curva marginal (2.8):

$$B \simeq B_c + \left. \frac{\partial B}{\partial k} \right|_{k_c} (k - k_c) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 B}{\partial k^2} \right|_{k_c} (k - k_c)^2 + \dots$$

(La primera derivada es cero en el punto crítico, por ser éste un mínimo de la curva marginal.) Podemos quedarnos con una aproximación al orden cuadrático ya que, como se aprecia en la Fig. 2.8a, ambas curvas coinciden suficientemente cerca del punto de bifurcación. Por tanto:

$$B - B_c \simeq \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 B}{\partial k^2} \right|_{k_c} (k - k_c)^2 = 4(k - k_c)^2 \quad (2.15)$$

que sustituida en la Ec. (2.14), nos da la curva de dispersión hasta orden $(k - k_c)^2$ (Fig. 2.8b):

$$\sigma(B, k) \simeq \sigma_0 [\mu - \xi_0^2 (k - k_c)^2] \quad (2.16)$$

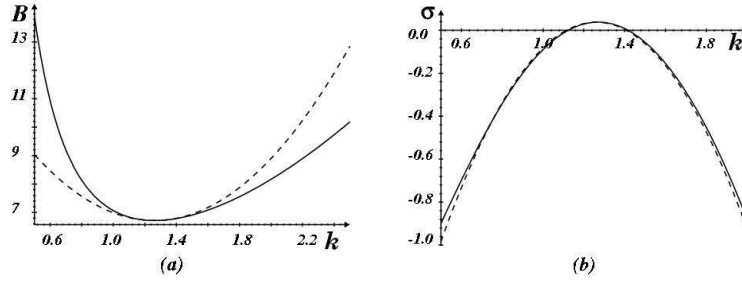


Figura 2.8: (a) Curva marginal $B = B(k)$ y su aproximación dada por (2.15) en línea discontinua. Se ve que ambas coinciden cerca del punto crítico. (b) Curva de dispersión $\sigma = \sigma(k)$ y la aproximación (2.16).

donde se ha definido:

$$\sigma_0 = B_c \left. \frac{\partial \sigma}{\partial B} \right|_{k_c, B_c}, \quad \xi_0^2 = \frac{-1}{2\sigma_0} \left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial k^2} \right|_{k_c, B_c}, \quad \mu = \frac{B - B_c}{B_c}.$$

El cálculo directo de ξ_0^2 resulta bastante complicado, pero puede hacerse fácilmente con la condición marginal $\sigma = 0$, ya que se tiene:

$$\mu = \xi_0^2 (k - k_c)^2 \implies B - B_c = B_c \xi_0^2 (k - k_c)^2.$$

Utilizando la Ec. (2.15) obtenemos la expresión para ξ_0^2 , la misma que con la forma completa de σ :

$$\xi_0^2 \simeq \frac{4}{(1 + A\eta)^2}.$$

La derivada temporal de la envolvente toma la forma:

$$\partial_t A(x, t) = \int_{k \in \Delta k} \sigma_0 [\mu - \xi_0^2 (k - k_c)^2] a(k) e^{\sigma(k)t} e^{i(k - k_c)x} dk. \quad (2.17)$$

Por otro lado se tiene que:

$$\partial_x^2 A(x, t) = - \int_{k \in \Delta k} a(k) e^{\sigma(k)t} (k - k_c)^2 e^{i(k - k_c)x} dk. \quad (2.18)$$

De estas dos relaciones se obtiene la ecuación de amplitud lineal:

$$\boxed{\tau_0 \partial_t A = \mu A + \xi_0^2 \partial_x^2 A} \quad (2.19)$$

donde se han definido los coeficientes: μ la supercriticalidad, τ_0 el tiempo característico de relajación de las perturbaciones (adimensionalizado por K_4^{-1}) y ξ_0^2 la longitud de correlación (adimensionalizada por $\sqrt{\tilde{D}_X/K_4}$), que nos da la longitud característica del alcance de las perturbaciones, cuyas expresiones analíticas son:

$$\mu = \frac{B - B_c}{B_c}, \quad \tau_0 = \frac{1 - \eta^2}{1 + A\eta}, \quad \xi_0^2 = \frac{4}{(1 + A\eta)^2}. \quad (2.20)$$

De este análisis se deduce que las escalas lentas de espacio y tiempo de la dinámica de amplitud son de distinto orden, ya que si los términos espaciales intervienen hasta un cierto orden, las temporales no intervienen hasta el siguiente:

$$\partial_\tau A \sim \partial_x^2 A. \quad (2.21)$$

(Podríamos haber deducido este mismo resultado a partir de la ecuación característica (2.16), ya que $\sigma_k \sim (k - k_c)^2$).

2.4 Conclusiones

En este capítulo se ha realizado un breve repaso del análisis lineal del modelo Brusselator, que utilizaremos en adelante para explicar la dinámica y la competición de las estructuras de Turing observadas en los experimentos. Se han determinado las condiciones en que tiene lugar la inestabilidad de Turing y se ha calculado el punto crítico y el umbral lineal [De Wit, 1993]. La tasa de crecimiento para los modos de Turing indica que el número de onda más inestable crece con el parámetro de control, de acuerdo con lo que sucede en la reacción CIMA.

Capítulo 3

Formalismo de amplitud

Cerca del umbral se ha obtenido la ecuación lineal que rige la evolución de las amplitudes de los modos marginales. Sin embargo, el problema es degenerado y el patrón seleccionado no está determinado de forma única por el análisis lineal, sino que depende de las condiciones de contorno, de inhomogeneidades en el medio y en cualquier caso de la competición no lineal entre los modos desestabilizantes.

En este capítulo completamos las ecuaciones de amplitud con términos no lineales utilizando el método perturbativo de *múltiples escalas*. Con estas ecuaciones se puede determinar la estabilidad relativa de las estructuras de Turing y predecir en gran medida el comportamiento cerca, e incluso relativamente lejos del umbral. La validez de los resultados analíticos se pondrá a prueba comparándolos con las simulaciones numéricas del Bruselator.

Discutiremos especialmente la importancia de las modulaciones espaciales, que hasta ahora no se habían tenido en cuenta en el contexto de sistemas de reacción–difusión.

3.1 Método de las múltiples escalas

Este método débilmente no lineal se basa en dos hechos fundamentales: la solución que aparece tras la inestabilidad se puede desarrollar en función de un parámetro pequeño relacionado con la distancia al umbral y las amplitudes de los modos que dominan la dinámica del sistema evolucionan en escalas lentas de espacio y tiempo. Expliquemos con más detalle cómo utilizar ésto para derivar las ecuaciones de amplitud (una excelente revisión

de este método puede encontrarse en la Ref. [Nicola, 2001]).

Dado un sistema de reacción–difusión general, el problema de perturbaciones en torno a un punto fijo es de la forma:

$$\partial_t \mathbf{u} = \mathcal{L}(\nabla^2; \lambda) \mathbf{u} + \mathbf{NL}(\mathbf{u})$$

donde \mathcal{L} y \mathbf{NL} representan los operadores lineal y no lineal, respectivamente, y λ son un conjunto de parámetros. En el punto de bifurcación, dado por $\lambda = \lambda_c$, aparece una nueva solución que se puede aproximar por un desarrollo perturbativo alrededor del estado básico:

$$\mathbf{u} = \epsilon \mathbf{u}_1 + \epsilon^2 \mathbf{u}_2 + \epsilon^3 \mathbf{u}_3 + \dots$$

El parámetro ϵ está relacionado con la distancia al umbral; en general, podemos suponer que $\epsilon \sim (B - B_c)^p$, donde p es un número entero o racional que se obtendrá con este análisis. En tal caso, podemos desarrollar el parámetro de control como: $\lambda = \lambda_c + \epsilon \lambda_1 + \epsilon^2 \lambda_2 + \dots$. Los vectores \mathbf{u}_i y λ_i también se determinarán *a posteriori*.

Por otro lado, separamos las escalas de espacio y tiempo, de acuerdo con desarrollos de la forma:

$$\begin{aligned} \partial_x &= \partial_{x_0} + \epsilon \partial_{x_1} + \epsilon^2 \partial_{x_2} + \dots \\ \partial_t &= \partial_{t_0} + \epsilon \partial_{t_1} + \epsilon^2 \partial_{t_2} + \dots \end{aligned}$$

donde t_0 y x_0 representan las escalas naturales de la nueva solución –ligadas a k_c y ω_c – y los órdenes superiores dan cuenta de las escalas lentas en las que varían las amplitudes de los modos críticos, de manera que las soluciones a primer orden vienen dadas por:

$$\mathbf{u}_1 = A(x_1, x_2, \dots; t_1, t_2, \dots) e^{i(k_c x_0 - \omega_c t_0)} + c.c. \quad (3.1)$$

El análisis lineal selecciona las lentas escalas espacio–temporales, ya que están ligadas por la relación de dispersión. Vimos en la Ec. (2.21) por ejemplo, que en el caso estacionario $\partial_t \sim \partial_x^2$ ($\partial_{x_1} A = 0$), mientras que en el caso de ondas viajeras (Capítulo 8) será necesario considerar $\partial_t \sim \partial_x$.

De acuerdo con todo esto, los operadores lineal y no lineal se desarrollan también en función de ϵ :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathcal{L}_0 + \epsilon \mathcal{L}_1 + \epsilon^2 \mathcal{L}_2 + \epsilon^3 \mathcal{L}_3 + \dots \\ \mathbf{NL}(\mathbf{u}) &= \epsilon^2 \mathbf{M}_2 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 + \epsilon^3 (\mathbf{M}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1) + \dots \end{aligned}$$

y se obtiene la siguiente jerarquía de ecuaciones lineales inhomogéneas:

$$\mathcal{O}(\epsilon) : \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)\mathbf{u}_1 = 0, \quad (3.2a)$$

$$\mathcal{O}(\epsilon^2) : \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)\mathbf{u}_2 = (\mathcal{L}_1 - \partial_{t_1})\mathbf{u}_1 + \mathbf{M}_2\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1, \quad (3.2b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\epsilon^3) : \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)\mathbf{u}_3 &= (\mathcal{L}_1 - \partial_{t_1})\mathbf{u}_2 + (\mathcal{L}_2 - \partial_{t_2})\mathbf{u}_1 \\ &+ \mathbf{M}_3\mathbf{u}_1\mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1. \end{aligned} \quad (3.2c)$$

La primera ecuación equivale al problema lineal, cuyas soluciones están dadas por (3.1). Las demás son ecuaciones inhomogéneas de la forma:

$$(\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)\mathbf{u}_i = \mathbf{I}_i(\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_{i-1}), \quad i = 2, 3, \dots \quad (3.3)$$

que se pueden resolver iterativamente. La dificultad estriba en que el operador $(\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)$ es singular, ya que tiene soluciones con autovalor cero (los modos críticos, precisamente). Para que el sistema tenga solución es necesario restringirnos al subespacio en que el problema es invertible, es decir, cuando $\mathbf{I}_i \perp \text{Ker}(L_0^+)$. En tal caso la inhomogeneidad ha de satisfacer lo que se conoce como *condición alternativa de Fredholm*, dada por:

$$\langle \mathbf{v} | \mathbf{I}_i \rangle = 0 \quad (3.4)$$

que no es más que la proyección sobre los autovectores críticos del problema adjunto, que se obtienen de:

$$(\mathcal{L}_0 - \partial_{t_0})^+ \bar{\mathbf{v}} = \mathbf{v}(\mathcal{L}_0 - \partial_{t_0}) = 0. \quad (3.5)$$

A partir de las condiciones alternativas de Fredholm a cada orden se puede reconstruir las ecuaciones diferenciales para las amplitudes.

3.2 Ecuaciones de amplitud

Para los propósitos de este capítulo, basta considerar las ecuaciones hasta orden $\mathcal{O}(\epsilon^3)$. Los términos que intervienen para cada solución pueden justificarse por argumentos de simetría, de manera que partimos de las ecuaciones de amplitud así deducidas y relegamos el cálculo de los coeficientes al Apéndice B. Debemos señalar únicamente, que de acuerdo con el análisis lineal el parámetro de control B , se desarrolla como:

$$B = B_c + \epsilon B_1 + \epsilon^2 B_2 + \dots \quad (3.6)$$

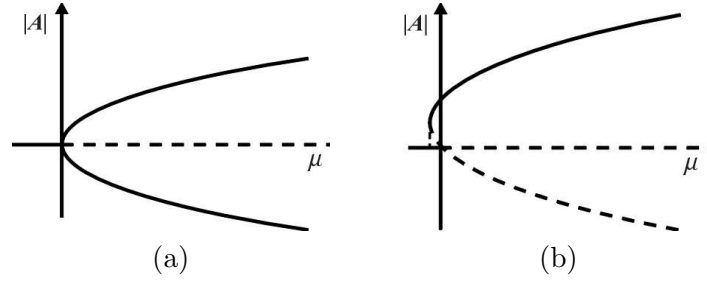


Figura 3.1: (a) Bifurcación supercrítica. (b) Bifurcación subcrítica. Las ramas en trazo continuo representan la amplitud de la solución estable.

y dado que $\partial_t \sim \partial_x^2$, las escalas espacio-temporales:

$$\partial_x = \partial_{x_0} + \epsilon \partial_{x_1} + \dots \quad (3.7)$$

$$\partial_t = \partial_{t_0} + \epsilon^2 \partial_{t_2} + \dots \quad (3.8)$$

3.2.1 Solución de bandas

Las bandas son estructuras básicamente unidimensionales, caracterizadas por una única amplitud, A_1 , que evoluciona de acuerdo con la ecuación¹:

$$\boxed{\tau_0 \partial_t A_1 = \mu A_1 - g |A_1|^2 A_1 + D^T \partial_x^2 A_1} \quad (3.9)$$

Los coeficientes D^T , τ_0 y μ coinciden con los del análisis lineal, como era de esperar, y se tiene además un término cúbico que cumple la condición de simetría $A_1 \rightarrow -A_1$. La expresión explícita de los coeficientes es (Apéndice B):

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \frac{1 - \eta^2}{1 + A\eta}, & \mu &= \frac{B - B_c}{B_c}, \\ g &= \frac{-8 + 38A\eta + 5A^2\eta^2 - 8A^3\eta^3}{9A^3\eta(1 + A\eta)}, & D^T &= \frac{4}{B_c}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

La ecuación de amplitud sin la difusión, $\tau_0 \partial_t A_1 = \mu A_1 - g |A_1|^2 A_1$, corresponde a la *forma normal* de una bifurcación *pitchfork* supercrítica (Fig. 3.1a). Por esta razón $B_1 = 0$ y las amplitudes son de orden $\mu^{1/2}$.

¹Para analizar inestabilidades transversales, como la inestabilidad de Zig-zag, o la competición con otras soluciones bidimensionales, deberemos tener en cuenta las dos direcciones espaciales, como se explicará al final de este apartado.

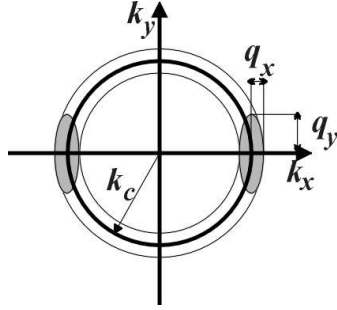


Figura 3.2: Dominio de vectores de onda que intervienen en la modulación espacial de un patrón bidimensional de bandas (adaptado de [Manneville, 1990]).

Si tomamos como solución $T = Re^{i\phi}$ y separamos las partes real e imaginaria, se tiene:

$$\partial_t R = \mu R - gR^3, \quad (3.11)$$

$$\partial_t \phi = 0 \implies \phi = cte. \quad (3.12)$$

La segunda ecuación indica que la fase es un modo marginal, de manera que la ecuación de amplitud queda invariante bajo una traslación de fase, equivalente a una traslación espacial $x \rightarrow x + \Delta x$. Esta simetría de la ecuación de amplitud se rompe para las soluciones en la dirección del vector de onda, ya que éstas sólo son invariantes bajo traslaciones con $\Delta x = 2\pi/k$.

Por otro lado, la ecuación para la amplitud R tiene dos soluciones estacionarias:

- $R_s = 0$, la solución estacionaria y homogénea que es estable cuando $\mu < 0$, es decir, por debajo del punto crítico;
- $R_B = \sqrt{\mu/g}$, solución no trivial, que es estable por encima del umbral.

La Ec. (3.9) rige la evolución espacio-temporal de la amplitud más allá del punto de bifurcación para cualquier sistema unidimensional que sufra una rotura de la simetría espacial. Sin embargo, en sistemas bidimensionales debemos tener en cuenta las modulaciones de la amplitud no sólo en la dirección del número de onda, sino también en la perpendicular a él si queremos analizar inestabilidades trasversales, como la de Zig-zag. La generalización de esta ecuación no es inmediata, ya que los operadores diferenciales dependen de distinta forma del parámetro ϵ según la orientación [Manneville, 1990]:

$$\partial_x = \partial_{x_0} + \epsilon \partial_X, \quad (3.13)$$

$$\partial_y = \partial_{y_0} + \epsilon^{1/2} \partial_Y. \quad (3.14)$$

Esto se debe a que si tomamos \hat{x} en la dirección del número de onda de las bandas, y lo perturbamos ligeramente en la forma $\mathbf{k} = (k_c + q_x)\hat{x} + q_y\hat{y}$ (Fig. 3.2), el operador laplaciano al orden más bajo queda:

$$-\nabla^2 \longrightarrow k^2 \simeq k_c^2 + 2q_x k_c + q_y^2. \quad (3.15)$$

Por tanto, $q_x \sim q_y^2$, es decir, que: $\partial_T A_1 \sim \partial_x^2 A_1 \sim \partial_y^4 A_1$.

Si realizamos un desarrollo análogo al del Apéndice B teniendo en cuenta la modulaciones de la amplitud en la dirección \hat{y} , se obtiene la Ec. (3.9) pero con el cambio $2\partial_{x_0}\partial_X \rightarrow 2\partial_{x_0}\partial_X + \partial_Y^2$, que es la *ecuación de Newell-Whitehead-Segel* (NWS) [Newell & Whitehead, 1969]:

$$\tau_0 \partial_t A_1 = \mu A_1 - g |A_1|^2 A_1 + D^T \left(\partial_X + \frac{1}{2ik_c} \partial_Y^2 \right)^2 A_1 \quad (3.16)$$

3.2.2 Simetría hexagonal

La solución hexagonal resulta de la superposición de tres modos con números de onda cercanos al crítico y que satisfacen la condición de resonancia $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{0}$, es decir, son tres sistemas de bandas a 120° :

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \sum_{j=1}^3 A_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + c.c. \quad (3.17)$$

Las ecuaciones de estos modos deben ser invariantes frente a reflexiones en el plano ($x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$) y bajo rotación en $2\pi/3$ ($A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow A_1$). La reflexión en el plano perpendicular a \mathbf{k}_1 impone que los coeficientes sean reales, mientras que la condición de cierre permite la resonancia con un término cuadrático. De acuerdo con estas simetrías, la forma normal es [De Wit, 1993; Verdasca *et al.*, 1992]:

$$\tau_0 \partial_t A_1 = \mu A_1 + v \bar{A}_2 \bar{A}_3 - g |A_1|^2 A_1 - h (|A_2|^2 + |A_3|^2) A_1.$$

Para estudiar las posibles inhomogeneidades han de incluirse, no sólo el término laplaciano, sino también ciertos términos cuadráticos que satisfacen la simetría hexagonal [Brand, 1989; Lauzeral *et al.*, 1993; Bragard, 1996; Echebarria & Pérez-García, 1998]. Las ecuaciones de amplitud completas

son²:

$$\begin{aligned}
 \tau_0 \partial_t A_1 &= \mu A_1 + v \bar{A}_2 \bar{A}_3 - g |A_1|^2 A_1 - h (|A_2|^2 + |A_3|^2) A_1 \\
 &+ i \beta_1 [\bar{A}_2 (\hat{n}_3 \cdot \nabla) \bar{A}_3 + \bar{A}_3 (\hat{n}_2 \cdot \nabla) \bar{A}_2] \\
 &+ i \beta_2 [\bar{A}_3 (\hat{n}_3 \cdot \nabla) \bar{A}_2 + \bar{A}_2 (\hat{n}_2 \cdot \nabla) \bar{A}_3] + D^T (\hat{n}_1 \cdot \nabla)^2 A_1
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

donde se han definido los vectores unitarios en las direcciones de los vectores de onda: $\hat{\mathbf{n}}_i = \mathbf{k}_i/k_i$. (Para las amplitudes A_2 y A_3 se obtienen las ecuaciones mediante la permutación cíclica de los subíndices).

Los coeficientes lineales y g son los mismos que para bandas. Los demás coeficientes, calculados en la Sección B.1.2, vienen dados por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 v &= 2 \frac{1 - A \eta}{A(1 + A \eta)} + 2 \frac{1}{A} \mu, & h &= \frac{-3 + 5 A \eta + 7 A^2 \eta^2 - 3 A^3 \eta^3}{A^3 \eta (1 + A \eta)}, \\
 \beta_1 &= \frac{4 k_c}{A B_c}, & \beta_2 &= \frac{-4 k_c \eta (1 - A \eta)}{A^2 [A^2 + \eta^2 (1 + A \eta)^2]}.
 \end{aligned}
 \tag{3.19}$$

Para que las amplitudes saturen a este orden es necesario que los coeficientes g y h sean positivos, ya que de lo contrario deberíamos llegar hasta órdenes superiores para conseguir su saturación y se produciría otro tipo de bifurcación. El coeficiente del término cuadrático, v , que rompe la simetría $A \rightarrow -A$, indica que $B_1 \neq 0$ y que, por tanto, la amplitud de los hexágonos es de orden μ .

Los términos espaciales estabilizan patrones hexagonales con números de onda distintos al crítico, y los cuadráticos además permiten ligeras distorsiones. Estos últimos tienen especial interés en el marco de la dinámica de fase, problema que será objeto de estudio en el siguiente capítulo. Se podría pensar que los términos espaciales no lineales son despreciables frente a los otros; sin embargo, en el caso del Bruselator los coeficientes β_1 y β_2 son del mismo orden que los demás coeficientes y no pueden despreciarse *a priori*.

Si nos olvidamos de momento de las modulaciones espaciales, al sustituir una solución de la forma $A_j = T_j e^{\phi_j}$ y separar la parte real de la imaginaria, se tiene [De Wit, 1993]:

²Nótese que ahora las escalas espaciales son las mismas en ambas direcciones $\partial_x \sim \partial_y$.

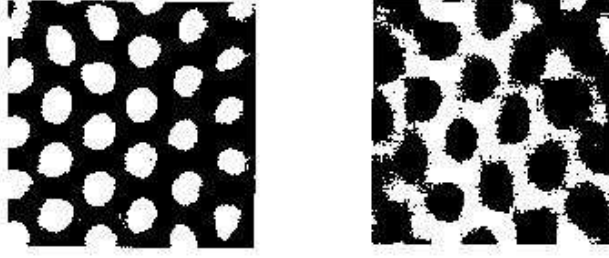


Figura 3.3: Hexágonos obtenidos en la reacción CIMA [Ouyang & Swinney, 1991a]. Las zonas oscuras corresponden a máximos en la concentración de activador, $[I^-]$, mientras que las más claras son mínimos. (a) H_π (b) H_0 .

Amplitud. Evolucionan de acuerdo con la ecuación:

$$\tau_0 \partial_t T_1 = \mu T_1 + |v| T_2 T_3 - g T_1^3 - h(T_2^2 + T_3^2) T_1,$$

cuyas soluciones son:

- Estado estacionario y homogéneo: $T_i = 0$.
- Bandas: $T_1 = \sqrt{\mu/g}$, $T_2 = T_3 = 0$.
- Modo mixto: $T_1 = |v|/(h-g)$, $T_2 = T_3 = \sqrt{(\mu - gT_1^2)/(g+h)}$ (siempre inestable en el Bruselator [De Wit, 1993]).
- Estructura hexagonal: $T_1 = T_2 = T_3 = H$. Se tienen dos soluciones estacionarias, $H = H_\pm$, que satisfacen:

$$\tau_0 \partial_t H = -H [(g+2h)H^2 - \mu - |v|] = -H(H - H_-)(H - H_+).$$

Esta ecuación es la forma normal de una bifurcación subcrítica, más difícil de tratar ya que el análisis se hace alrededor de amplitud nula cuando en realidad la amplitud pasa de cero a un valor finito, no forzosamente infinitesimal (véase Fig. 3.1b). Esto se debe al término cuadrático que aparece como consecuencia de que $B_1 \neq 0$ y que es el responsable de la mezcla de escalas en las ecuaciones de amplitud.

Si se tienen en cuenta los términos espaciales el problema admite como solución hexágonos ligeramente distorsionados, similares a los que se han

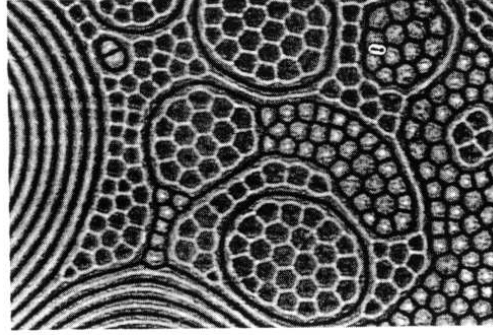


Figura 3.4: Coexistencia de hexágonos *up* y *down* (con flujo ascendente y descendente por el centro, equivalentes a los H_0 y H_π , respectivamente) lejos del umbral de convección Rayleigh–Bénard para $\epsilon = 3.4$ y $P = 4.5$ en condiciones Boussinesq [Assenheimer & Steinberg, 1996].

observado en diversos experimentos [Ouyang & Swinney, 1991a; Gunaratne *et al.*, 1994] y simulaciones [Malomed *et al.*, 1994]. En la Secciones. 3.4 y 4.3 estudiaremos su estabilidad en el marco de la dinámica de amplitud y fase, respectivamente.

Fase: A diferencia del caso de bandas, la fase de cada modo no es constante, sino que su evolución cumple la siguiente ligadura (y sus permutaciones cíclicas):

$$T_1 \tau_0 \partial_t \phi_1 = -v T_2 T_3 \text{sen} \Phi,$$

donde se ha definido la fase total $\Phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$, que relaja de acuerdo con la ecuación:

$$\tau_0 \partial_t \Phi = -v \frac{T_1^2 T_2^2 + T_1^2 T_3^2 + T_2^2 T_3^2}{T_1 T_2 T_3} \text{sen} \Phi. \quad (3.20)$$

De acuerdo con esta ligadura, la traslación de dos de los vectores de onda es libre, mientras que la evolución del tercero es tal que Φ relaja monótonamente hacia uno de los dos puntos fijos:

- si $v > 0$ la fase total relaja hacia cero y se tiene la solución $H = H_+ \equiv H_0 > 0$. Los máximos en la concentración de activador están en el centro de los hexágonos (Fig 3.3a), siendo análogos a los *hexágonos up* de convección, en los que el fluido asciende por el centro (Fig. 3.4).

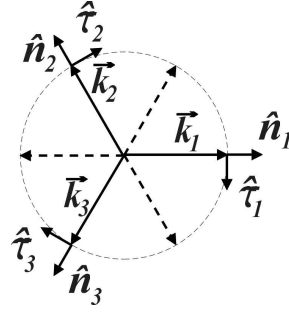


Figura 3.5: Representación de los vectores unitarios en las direcciones de los vectores de onda, \hat{n}_i , y en las direcciones ortogonales a cada uno, $\hat{\tau}_j$.

- si $v < 0$ la fase total es π y se tiene que: $H = H_- e^{i\pi/3} < 0$, que denotaremos H_π (Fig. 3.3b). Los mínimos de activador ocupan ahora la parte central del hexágono (equivalentes a los *hexógonos down*, en los que el fluido desciende por el centro).

En lo que sigue conviene expresar las derivadas espaciales en función de vectores asociados al modo sobre el que operan. Para ello introducimos una base de vectores, $\hat{\tau}_i$, ortogonales a cada dirección \hat{n}_i , tal como se definen en la Fig. 3.5. Sustituyendo en la Ec. (3.18) las relaciones:

$$\hat{n}_2 = -\frac{1}{2}\hat{n}_3 + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\tau}_3, \quad \hat{n}_3 = -\frac{1}{2}\hat{n}_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\tau}_2, \quad (3.21)$$

las ecuaciones de amplitud quedan:

$$\begin{aligned} \partial_t A_1 &= \mu A_1 + v \bar{A}_2 \bar{A}_3 - g |A_1|^2 A_1 - h (|A_2|^2 + |A_3|^2) A_1 \\ &+ i \alpha_1 [\bar{A}_2 \partial_{x_3} \bar{A}_3 + \bar{A}_3 \partial_{x_2} \bar{A}_2] \\ &+ i \alpha_2 [\bar{A}_2 \partial_{\tau_3} \bar{A}_3 - \bar{A}_3 \partial_{\tau_2} \bar{A}_2] + \partial_{x_1}^2 A_1 \end{aligned} \quad (3.22)$$

donde utilizamos la notación estándar para las derivadas direccionales: $(\hat{n}_i \cdot \nabla) \equiv \partial_{x_i}$ y hemos renormalizado el tiempo para eliminar τ_0 y el espacio para eliminar D^T . Sólo se modifican los coeficientes de los términos espaciales, que ahora son:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{D^T}} (\beta_1 - \frac{1}{2}\beta_2), \quad \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{D^T}} \frac{\sqrt{3}}{2} \beta_2. \quad (3.23)$$

Se han representado en la Fig. 3.6, donde puede verse que α_1 es siempre positivo, mientras que α_2 cambia de signo cuando $A\eta = 1$. Cuando $\alpha_2 = 0$, se tiene también que $v_0 = 0$ y por tanto $v \sim \mu$. Además hay que hacer notar que $\alpha_1 \gg |\alpha_2|$.

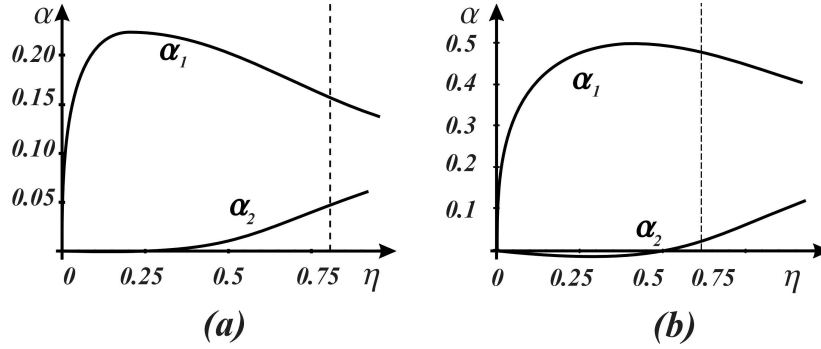


Figura 3.6: Coeficientes α_1 y α_2 en función de $A\eta$ para (a) $A = 4.5$, (b) $A = 2.0$. La línea discontinua indica el rango de validez de estos coeficientes, ya que a la derecha de ésta se produce antes la bifurcación de Hopf (recuérdese la Fig. 2.6).

3.3 Competición bandas–hexágonos

3.3.1 Estabilidad de las bandas

Para estudiar la estabilidad relativa de las bandas frente a los hexágonos consideramos una solución general³ de la Ec. (3.22) con un número de onda que difiere en q del crítico ($q = k - k_c$) y le añadimos pequeñas perturbaciones con la simetría hexagonal:

$$A_1 = S(1 + r_1)e^{iqx_1}, \quad A_2 = r_2e^{iqx_2}, \quad A_3 = r_3e^{iqx_3} \quad (3.24)$$

donde $S = \sqrt{(\mu - q^2)/g}$ es la amplitud de una solución de bandas de la Ec. (3.22) y $x_i = \vec{r} \cdot \hat{n}_i$. No consideramos una fase en la perturbación, ya que tan solo conduce a la invariancia traslacional en la dirección del vector de onda, como se obtuvo en la Ec. (3.12). Para no complicar los desarrollos vamos a considerar por ahora $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

³Las modulaciones en la dirección de \hat{y} , que para las bandas aparecían a través del término ∂_y^2 , son ahora de orden superior y no son necesarias para tratar la estabilidad relativa de las bandas frente a perturbaciones hexagonales. Será diferente cuando se analicen en el capítulo siguiente las inestabilidades de fase que sufre un patrón de bandas estable frente a perturbaciones de amplitud, en cuyo caso se partirá de la ecuación de NWS (3.16).

El problema lineal correspondiente es:

$$\begin{pmatrix} \dot{r}_1 \\ \dot{r}_2 \\ \dot{r}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2(\mu - q^2) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{g-h}{g}(\mu - q^2) & vS \\ 0 & vS & \frac{g-h}{g}(\mu - q^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Si suponemos un crecimiento exponencial de las perturbaciones, $r_i = a_i e^{\lambda t}$, las bandas permanecen estables cuando los autovalores son negativos:

$$\lambda_1 = -2(\mu - q^2) < 0, \quad (3.26)$$

$$\lambda_{\pm} = (g-h)S^2 \pm |v|S < 0. \quad (3.27)$$

Se ve claramente que si $g-h > 0$ las bandas son siempre inestables, puesto que $\lambda_+ > 0$ (equivale a la región $A\eta < 0.564$ de la Fig. 3.7). Nos centraremos en el caso más interesante en que $g-h < 0$, para el cual $\lambda_- < 0$. La primera condición para que las bandas sean estables es que $q^2 < \mu$. Por otro lado, la condición $\lambda_+ < 0$ que determina la curva de estabilidad de amplitud de las bandas frente a los hexágonos viene dada por:

$$\mu - q^2 > \frac{gv^2}{(g-h)^2} \implies v_1^2 \mu^2 + \left(2v_0v_1 - \frac{(g-h)^2}{g}\right) \mu + \frac{(g-h)^2}{g} q^2 + v_0^2 < 0 \quad (3.28)$$

cuyas raíces son:

$$\mu_{S\pm} = \frac{-\left(2v_0v_1 - \frac{(g-h)^2}{g}\right) \pm \sqrt{\left(2v_0v_1 - \frac{(g-h)^2}{g}\right)^2 - 4v_1^2 \left(\frac{(g-h)^2}{g} q^2 + v_0^2\right)}}{2v_1^2}. \quad (3.29)$$

Son reales si:

$$\frac{(g-h)^2}{g} > 4v_1(v_0 + v_1q^2). \quad (3.30)$$

Esto se cumple en el intervalo de q limitado por las raíces:

$$q_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{v_1}}, \quad \text{con} \quad \alpha = \frac{(g-h)^2}{4gv_1} - v_0. \quad (3.31)$$

En la Fig. 3.7 se muestran las curvas $\mu_{S\pm}$ en trazo continuo como función de $A\eta$. La zona rayada contenida entre ambas ramas corresponde a la zona

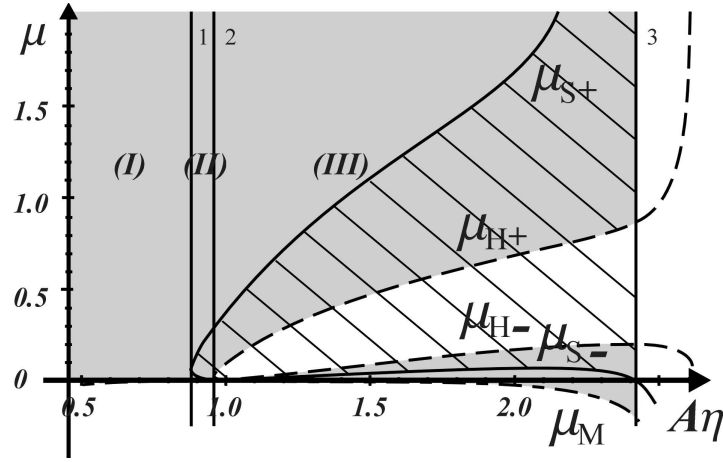


Figura 3.7: Umbrales de estabilidad en función de $A\eta$ para las estructuras de Turing tomando $k = k_c$. Las zonas sombreadas limitadas por μ_M y $\mu_{H\pm}$ representan las regiones donde los H_0 (gris claro) y los H_π (gris oscuro) son estables. La región rayada comprendida entre $\mu_{S\pm}$ corresponde a la de bandas estables (véase el texto).

de bandas estables⁴. Esas curvas son invariantes bajo reflexión $q \rightarrow -q$, y existen en el rango limitado por las raíces de la Ec. (3.31).

Hasta este punto hemos analizado la estabilidad de las bandas sin considerar los términos espaciales cuadráticos. Si se tienen en cuenta, el desarrollo es análogo cambiando $v_0 \rightarrow v_0 + 2\alpha_1 q$ (sólo afecta el término en α_1 por tomar perturbaciones de tipo compresión–dilatación). La nueva corrección rompe la simetría $q \rightarrow -q$. En particular la condición (3.31) queda:

$$q_{\pm} = \frac{-2\alpha_1 \pm \sqrt{4v_1^2 \left(v_0 - \frac{(g-h)^2}{4gv_1} \right)}}{2v_1^2}. \quad (3.32)$$

Como se demostrará en la sección siguiente, el término en α_1 modifica fuertemente los umbrales de las transiciones secundarias y el número de onda de las soluciones estables.

⁴En esta gráfica y siempre que hablemos de condiciones sobre $A\eta$ para estructuras de Turing, se sobrentiende que estamos por debajo de la curva (2.11).

3.3.2 Estabilidad de los hexágonos

Los hexágonos equiláteros con un número de onda $k = k_c + q$, vienen dados por:

$$A_1 = He^{iqx_1}, \quad A_2 = He^{iqx_2}, \quad A_3 = He^{iqx_3}. \quad (3.33)$$

De acuerdo con los resultados de la Sección 3.2.2 podemos tratar conjuntamente los hexágonos de fase 0 y π , cuyas amplitudes son:

$$H = H_{\pm} = \frac{|v| \pm \sqrt{v^2 + 4(g+2h)(\mu - q^2)}}{2(g+2h)} \quad (3.34)$$

(recordemos que suponemos por ahora $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ para simplificar los cálculos). Para ver en qué condiciones es estable, introducimos perturbaciones homogéneas $r = r(t)$ ($\partial_x r_i = 0$):

$$A_i = H(1 + r_i)e^{iqx_i}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Sustituyendo esta solución en la Ec. (3.22), el problema lineal queda:

$$\begin{pmatrix} \dot{r}_1 \\ \dot{r}_2 \\ \dot{r}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a & b \\ b & b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} a &= \mu - q^2 - (3g + 2h)H^2, \\ b &= |v|H - 2hH^2. \end{aligned}$$

Los autovalores de las soluciones $r_i = a_i e^{\sigma t}$ determinan las condiciones de estabilidad para los hexágonos:

$$u = (g - h)H^2 + |v|H > 0, \quad (3.35)$$

$$w = 2(g + 2h)H^2 - |v|H > 0. \quad (3.36)$$

El caso límite para la primera condición equivale a:

$$u = 0 \implies \mu_M - q^2 = \frac{-1}{4} \frac{v^2}{(g + 2h)}.$$

Dado que $v = v_0 + v_1\mu$, la expresión explícita es:

$$\begin{aligned} \mu_M &= \frac{-2(v_0v_1 + 2(g + 2h))}{2v_1^2} \\ &+ \frac{\sqrt{4(v_0v_1 + 2(g + 2h))^2 - 4v_1^2(v_0^2 - 4(g + 2h)q^2)}}{2v_1^2} \end{aligned} \quad (3.37)$$

que es la curva marginal, que conserva la simetría $q \rightarrow -q$. El mínimo de esta curva se encuentra ligeramente por debajo de $\mu = 0$, como corresponde a una bifurcación subcrítica. Por debajo de este valor de μ , los autovalores u y v son complejos con su parte real positiva, es decir, que los hexágonos son inestables.

Por otro lado, cuando $g - h > 0$ ($A\eta < 0.564$) siempre se satisface que $w > 0$ y por tanto los H_0 son siempre estables por encima del umbral (véase la Fig. 3.7). Por el contrario, si $g - h < 0$ sólo se cumple cuando:

$$\mu - q^2 < \frac{(2g+h)}{(g-h)^2} v^2 \implies v_1^2 \mu^2 + \left(2v_0 v_1 - \frac{(g-h)^2}{2g+h}\right) \mu + v_0^2 + \frac{(g-h)^2}{2g+h} q^2 > 0 \quad (3.38)$$

Las raíces de esta ecuación nos dan los límites del rango en el que los hexágonos son estables:

$$\mu_{H\pm} = \frac{-\left(2v_0 v_1 - \frac{(g-h)^2}{(2g+h)}\right) \pm \sqrt{\left(2v_0 v_1 - \frac{(g-h)^2}{(2g+h)}\right)^2 - 4v_1^2 \left(v_0^2 + \frac{(g-h)^2}{2g+h} q^2\right)}}{2v_1^2} \quad (3.39)$$

que son reales a condición de que:

$$\frac{(g-h)^2}{2g+h} > 4v_1(v_0 + v_1 q^2). \quad (3.40)$$

Esto se cumple entre los valores:

$$q_{\pm} = \sqrt{\frac{\beta}{v_1}}, \quad \text{donde} \quad \beta = \frac{(g-h)^2}{4v_1(2g+h)} - v_0. \quad (3.41)$$

Los límites μ_M y $\mu_{H\pm}$ se han representado en el diagrama de la Fig. 3.7 en trazo discontinuo. En la región coloreada en gris oscuro, comprendida entre la curva marginal μ_M y la rama inferior μ_{H-} , los hexágonos H_π son estables. La zona en gris claro, limitada por μ_M , μ_{H+} y μ_{H-} , corresponde a H_0 estables.

Si se tienen en cuenta los términos espaciales no lineales, el desarrollo es similar, cambiando $v_0 \rightarrow v_0 + 2\alpha_1 q$. Las curvas son fuertemente asimétricas, como veremos a continuación, y los umbrales sufren importantes correcciones.

3.3.3 Diagramas de estabilidad

Unificando las condiciones de estabilidad de hexágonos y bandas del apartado anterior podemos distinguir varias situaciones: si $A\eta < 0.564$ se tiene que $g - h > 0$ y la única solución estable son los hexágonos; si por el contrario $g - h < 0$ se tienen cuatro casos distintos esquematizados en la Fig. 3.8, en la que se han representado las amplitudes de bandas (S) y de hexágonos (H_π y H_0) en función del parámetro de control μ suponiendo $k = k_c$. En trazo continuo se denotan las soluciones estables y en discontinuo las inestables [De Wit, 1993].

Analizemos cada caso por separado (con $k = k_c$):

- Región I ($0.5642 < A\eta < 0.8793$): Por encima del umbral siempre se satisfacen las condiciones de estabilidad los hexágonos (H_0 por ser $v > 0$), mientras que las bandas son inestables ya que $\alpha < 0$ (Caso I de Fig. 3.8). Esta situación se da cuando los coeficientes de la ecuación de amplitud verifican:

$$\frac{(g - h)^2}{4g} < v_1 v_0. \quad (3.42)$$

- Región II ($0.8793 < A\eta < 0.9583$): Los hexágonos son siempre estables, y coexisten con las bandas en la región: $\mu_{S-} < \mu < \mu_{S+}$, ya que por ser $\alpha > 0$ estos límites son reales (Caso II de Fig. 3.8). Esto sucede si:

$$\frac{(g - h)^2}{4(2g + h)} < v_1 v_0 < \frac{(g - h)^2}{4g}. \quad (3.43)$$

- Región III ($0.9583 < A\eta < 2.418$): Las bandas son estables entre $\mu_{S-} < \mu < \mu_{S+}$, mientras que los hexágonos son inestables en la región dada por $\mu_{H-} < \mu < \mu_{H+}$ ($\beta > 0$). Existen dos regiones separadas de estabilidad, la segunda correspondiendo a los *hexágonos reentrantes*. Además, puesto que $\mu_{S-} < \mu_{H-} < \mu_{H+} < \mu_{S+}$, se tienen dos regiones de biestabilidad en la que se producen fenómenos de histéresis. Se cumple ahora:

$$v_1 v_0 < \frac{(g - h)^2}{4(2g + h)}. \quad (3.44)$$

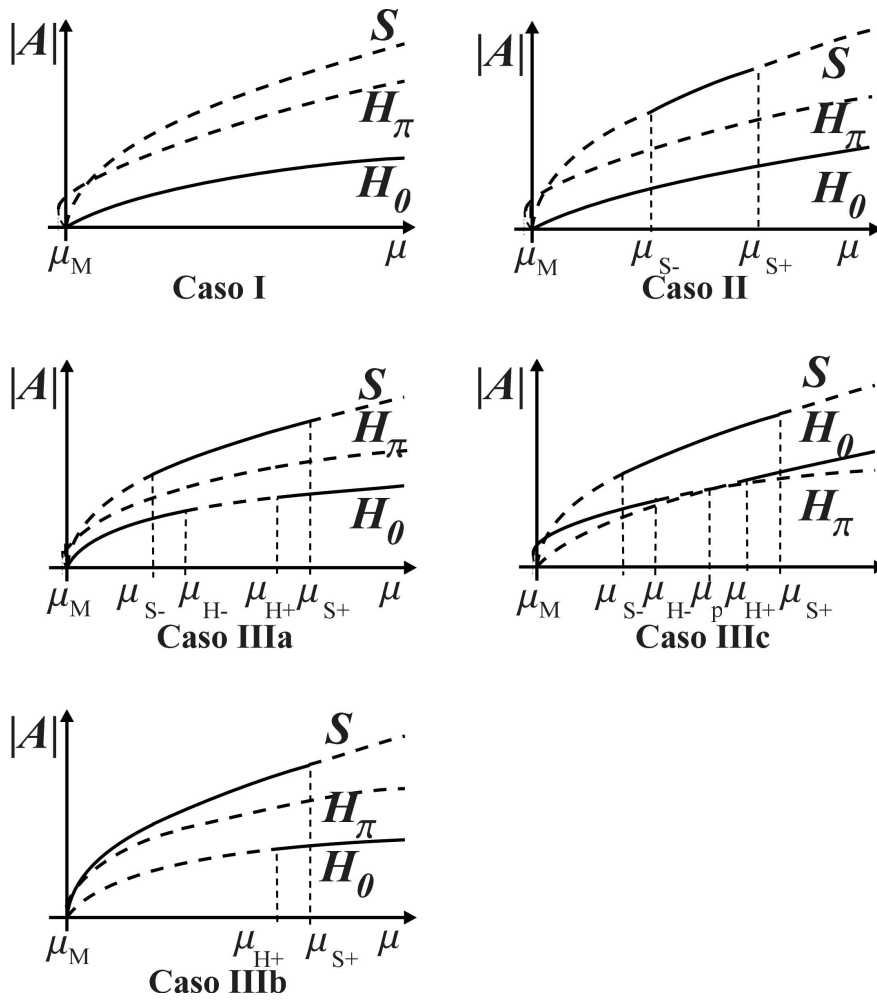


Figura 3.8: Diferentes casos del Brusselator. En línea continua se representa la amplitud de la solución estable: S indica bandas y H_0 y H_π hexágonos de fase 0 y π , respectivamente (véase el texto).

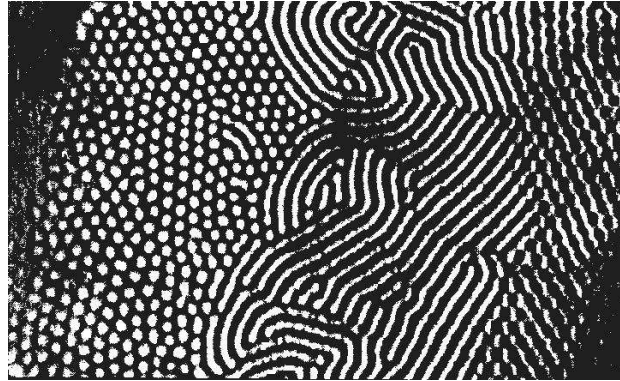


Figura 3.9: Patrones de Turing transitorios obtenidos en un reactor abierto con alimentación en forma de rampa [Dulos *et al.*, 1996]. Las zonas blancas corresponden a máximos en la concentración de activador (I^-). Al aumentar el parámetro de control de derecha a izquierda se tiene: el estado homogéneo, seguido de los hexágonos H_π , bandas y a la izquierda finalmente los reentrantes H_0 . Corresponde al Caso IIIc de la Fig. 3.8.

Dado que en este rango de parámetros v_0 cambia de signo en $A\eta = 1$, se distinguen tres situaciones:

- (a) $0.9583 < A\eta < 1$: el producto v_0v_1 es positivo, lo que significa que v , el parámetro responsable de la fase de los hexágonos, no cambia de signo, es decir, que los hexágonos reentrantes tienen la misma fase que en el umbral (H_0). Es el Caso IIIa de la Fig. 3.8.
- (b) Caso particular $A\eta = 1$ ($v_0 = 0$ y $\alpha_2 = 0$): Se tiene que $\mu_{H^-} = \mu_p = \mu_{S^-} = 0$. Los hexágonos son supercríticos, pero son las bandas las que aparecen de la inestabilidad primaria (Caso IIIb de la Fig. 3.8).
- (c) $1 < A\eta < 2.418$: $v_0v_1 < 0$, es decir, que existe un valor del parámetro de control, μ_p , para el que v cambia de signo (Caso IIIc de la Fig. 3.8). Puesto que se cumple que $\mu_{H^-} < \mu_p < \mu_{H^+}$, los hexágonos cerca del umbral tienen fase π , mientras que los reentrantes son H_0 .

Estos últimos casos se han observado experimentalmente en la reacción CIMA [Ouyang *et al.*, 1992; Dulos *et al.*, 1996]. En la fotografía de la Fig. 3.9 se muestra el patrón formado en un gel en forma de cuña, es decir,

inyectando los reactivos desde planos no paralelos entre sí. De esta forma el parámetro de control –concentración de uno de los reactivos–, varía gradualmente. La banda oscura de la derecha corresponde al estado estacionario y homogéneo, tras el cual aparecen los hexágonos H_π . En la región central se tienen las bandas y en la izquierda los hexágonos reentrantes H_0 .

Por el interés de este último caso, nos centraremos en él a partir de ahora. En los diagramas de la Fig. 3.10 se han representado con detalle las inestabilidades de amplitud para $A\eta = 1.59$, despreciando y conservando los términos espaciales cuadráticos. Se muestran las curvas de bandas, μ_S , en trazo discontinuo y los límites de hexágonos μ_H en trazo continuo (Ecs. (3.29) y (3.37),(3.39), respectivamente). Las bandas son estables en la región rayada, mientras que los hexágonos H_π y H_0 lo son en las zonas sombreadas en gris oscuro y claro, respectivamente. A diferencia de los casos habituales (hidrodinámica, por ejemplo) las curvas que limitan las transiciones secundarias son cerradas debido a la dependencia del término cuadrático v con el parámetro de control μ . Son simétricas cuando no se consideran los términos en α_i y su corte con el eje $q = 0$ coincide con el resultado obtenido en trabajos anteriores sin los términos espaciales no lineales [De Wit, 1993]. Queda patente el efecto de los nuevos términos: producen una fuerte asimetría en las curvas, de manera que se modifican fuertemente los umbrales de transición entre diferentes soluciones y los números de onda de las soluciones estables, respecto al diagrama simétrico.

3.3.4 Comparación con las simulaciones numéricas

Para comprobar la validez de estos resultados analíticos se ha integrado directamente el modelo (2.3) utilizando dos métodos diferentes: un método semi-implícito propuesto por Dufiet & Boissonade [1992] para sistemas de reacción-difusión y un método espectral para la parte inhomogénea y semi-implícito en el tiempo [Bestehorn, 1995]. En ambos casos se han considerado condiciones de contorno periódicas y se ha discretizado el espacio en matrices cuadradas de 128×128 y 256×256 puntos para comprobar que el tamaño no influye en el resultado de la integración. Las discretizaciones son del mismo orden para los dos métodos: $\Delta x \simeq 0.04$ y $\Delta t \simeq 0.02$ (unidades adimensionales).

Se han calculado los números de onda de las simulaciones con el método habitual de la transformada de Fourier. El valor de q representado en la Fig. 3.10, es el promedio sobre un número suficiente de simulaciones

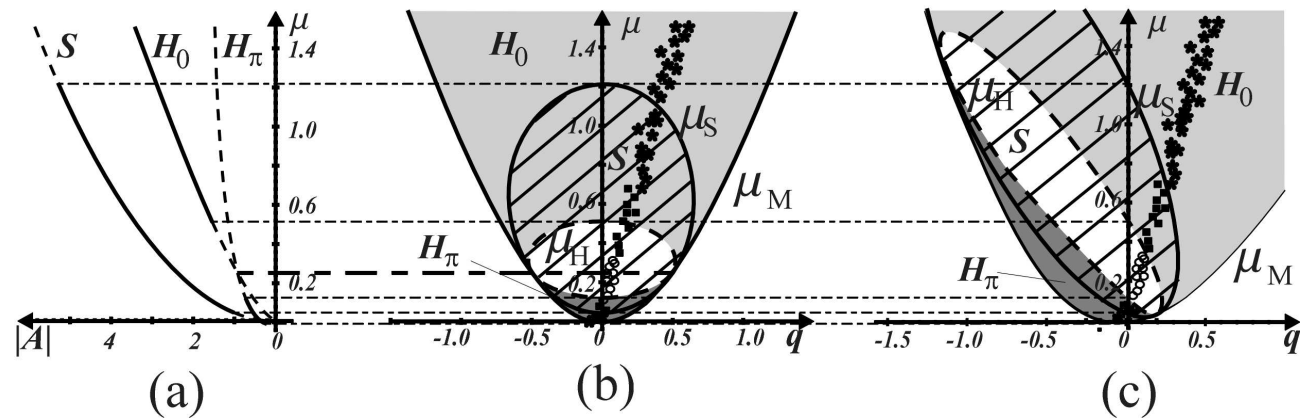


Figura 3.10: Diagramas de estabilidad para bandas y hexágonos para $A\eta = 1.59$: (a) para $k = k_c = 1.26$; (b) sin, (c) con los términos espaciales cuadráticos en función de la perturbación del número de onda $q = k - k_c$. Los símbolos indican el número de onda obtenido en las simulaciones: asterisco para los hexágonos, cuadrados para mezcla de bandas y hexágonos y círculos para bandas.

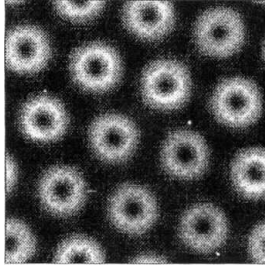


Figura 3.11: *Black-eyes* en el Brusselator (de [Borckmans *et al.*, 1995]).

(3-5 por cada malla) obtenidas a partir de condiciones iniciales aleatorias. Siguiendo la tendencia que indicaba la tasa de crecimiento lineal (gráfica 2.4) las soluciones presentan números de crecientes, hasta un 50% mayores que el crítico ($k_c = 1.26$) si μ es suficientemente grande.

Así pues, la asimetría debida a los términos espaciales cuadráticos es determinante para describir adecuadamente los resultados de las simulaciones, como queda patente en la Fig. 3.10: los resultados numéricos se ajustan perfectamente al diagrama hallado con dichos términos, mientras que los umbrales del diagrama simétrico no coinciden con las transiciones secundarias entre las diferentes soluciones⁵ [Peña & Pérez-García, 2000, 2001c]. La simetría de la solución asintóticamente estable está intrínsecamente ligada al número de onda de crecimiento más rápido (por ejemplo, para $\mu = 1.0$ las bandas con $k = k_c$ son también estables, sin embargo, puesto que los modos más inestables tienen un número de onda mayor, se seleccionan los hexágonos, que son la solución estable en ese rango de q).

Para la reacción CIMA se ha demostrado experimentalmente que el número de onda crece al disminuir la concentración $[MA]$, que es equivalente a aumentar μ en nuestro modelo [Ouyang & Swinney, 1995]. Por tanto, es de esperar que los resultados del Brusselator, derivados de esta dependencia, puedan aplicarse también al sistema experimental.

Para valores altos del parámetro de control surgen los llamados *black-eyes*, en los que los modos resonantes de módulo $k = \sqrt{3}|\mathbf{k}_i|$ también están presentes (Fig. 3.11). En este caso, el análisis de amplitud con sólo tres modos no es válido y sería necesario ampliar el análisis a seis modos.

⁵Si por el contrario el número de onda seleccionado por el sistema no depende del parámetro de control, como sucede por ejemplo en una ecuación de Swift-Hohenberg [Peña *et al.*, 2001], el efecto de los términos en α_i es irrelevante, ya que los números de onda de las simulaciones permanecen en torno al eje μ , cerca del cual las curvas de inestabilidad con y sin términos en α_i son muy parecidas.

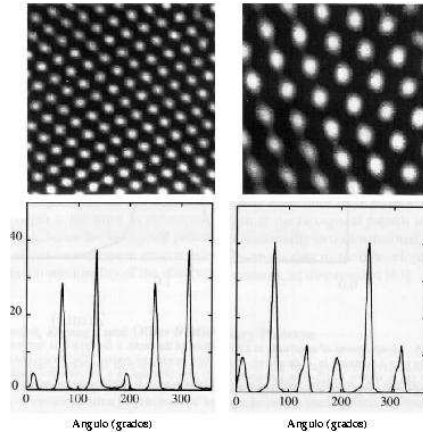


Figura 3.12: Hexágonos distorsionados asintóticamente estables en la reacción CDIMA imponiendo con luz el patrón inicial. En la parte inferior de cada foto se muestra su FFT (de [Ouyang & Swinney, 1995]).

3.4 ¿Modos mixtos, rombos o hexágonos distorsionados?

En algunos experimentos [Ouyang & Swinney, 1991a; Gunaratne *et al.*, 1994] se han observado patrones de simetría cuasi-hexagonal, en los que las amplitudes de los modos son diferentes. En las Figs. 3.12 de la Ref. [Ouyang & Swinney, 1995] se muestran dos ejemplos distintos: en el primero dos de los modos son mucho mayores que el tercero, mientras en el segundo ocurre lo contrario.

Podría tratarse de modos mixtos:

$$A_1 = \frac{|v|}{h-g}, \quad A_2 = A_3 = \left(\frac{\mu - gA_1^2}{g+h} \right)^{1/2} \quad (3.45)$$

que existen por encima del límite de estabilidad de las bandas ($\mu > \mu_S$), pero se ha demostrado que éstos son siempre inestables [De Wit, 1993]. Los patrones experimentales podrían deberse a efectos tridimensionales y ser el resultado de la superposición de dos patrones en capas diferentes del gel. Otra posibilidad, que creemos más acertada, es que podría tratarse de estados metaestables forzados por las condiciones de contorno o los efectos de *pinning*. En cualquier caso, estos fenómenos no entran dentro del presente

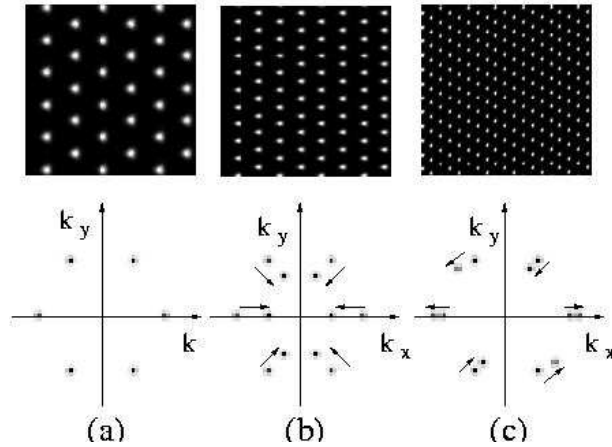


Figura 3.13: Ejemplos de hexágonos distorsionados en el espacio de Fourier. Los puntos negros corresponden a la solución de hexágonos equiláteros (a), que se deforman por (b) distorsiones rectangulares o (c) distorsiones de cizalladura.

análisis.

Algunos autores han llamado *rombos* a estos patrones, dando lugar a ciertos malentendidos. Es claro que no se trata de rombos propiamente dichos, sino de hexágonos distorsionados, ya que presentan tres picos en el espacio de Fourier con ángulos próximos a 60° . Se distinguen dos tipos de deformaciones posibles que preservan la condición de resonancia $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{0}$:

- las que rompen la simetría rotacional pero no la de reflexión, $|\mathbf{k}_1| \neq |\mathbf{k}_2| = |\mathbf{k}_3|$, dan lugar a hexágonos achatados (Fig. 3.13b);
- las que no presentan la simetría de rotación ni la de reflexión, $|\mathbf{k}_1| \neq |\mathbf{k}_2| \neq |\mathbf{k}_3|$, producen hexágonos con deformaciones de cizalladura (Fig. 3.13c).

Malomed *et al.* [1994] realizaron un estudio analítico de la estabilidad de los hexágonos no equiláteros en el marco general de las ecuaciones de amplitud. Por simplicidad analizaremos el caso particular dado por la transformación $(x, y) \rightarrow [x, (1 + \Delta)y]$, perteneciente al primer tipo de distorsiones. Compararemos este resultado con el que obtuvieron Gunaratne *et al.* [1994] a partir del cálculo numérico de los autovalores del problema lineal.

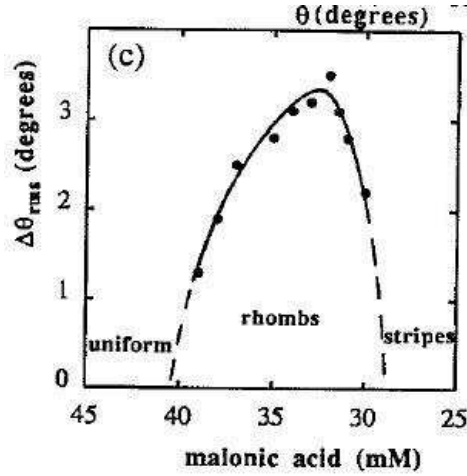


Figura 3.14: Angulos de los hexágonos distorsionados estables en la reacción CIMA [Gunaratne *et al.*, 1994].

El grupo de simetría para la transformación que estudiamos se reduce de \mathcal{D}_6 a \mathcal{D}_2 . La solución puede desarrollarse en una base hexagonal con amplitudes:

$$A_1 = P, \quad A_2 = Re^{i\delta y}, \quad A_3 = Se^{-i\delta y} \quad (3.46)$$

donde $\delta = \sqrt{3} \Delta/2$. Además, de acuerdo con los experimentos, sólo se tratan distorsiones rectangulares, es decir, aquellas en que dos de los tres modos sufren el mismo cambio en amplitud y longitud de onda ($S = R$). Tras introducir la expresión (3.46) en la Eq. (3.22) se tiene el sistema:

$$\mu P + v_1 R^2 - P(gP^2 + 2hR^2) = 0 \quad (3.47a)$$

$$\mu_2 + v_2 P - R^2(g + h) - hP^2 = 0 \quad (3.47b)$$

donde, siguiendo la notación utilizada por Malomed *et al.* [1994], hemos definido $\mu_2 = \mu - 3\delta^2/4$, $v_1 = v + \delta(\sqrt{3}\alpha_1 - \alpha_2)$ y $v_2 = v + \frac{1}{2}\delta(\sqrt{3}\alpha_1 + \alpha_2)$. De la Ec. (3.47b) se despeja la amplitud $R^2 = (\mu_2 + v_2 P - hP^2)/(g + h)$, y, al sustituirla en la primera, se obtiene una ecuación cúbica para P :

$$c_3 P^3 + c_2 P^2 + c_1 P + c_0 = 0 \quad (3.48)$$

con los coeficientes:

$$\begin{aligned} c_3 &= 2h^2 - g(g + h), & c_2 &= -h(v_1 + 2v_2), \\ c_1 &= \mu(g + h) + v_1 v_2 - 2h\mu_2, & c_0 &= \mu_2 v_1. \end{aligned}$$

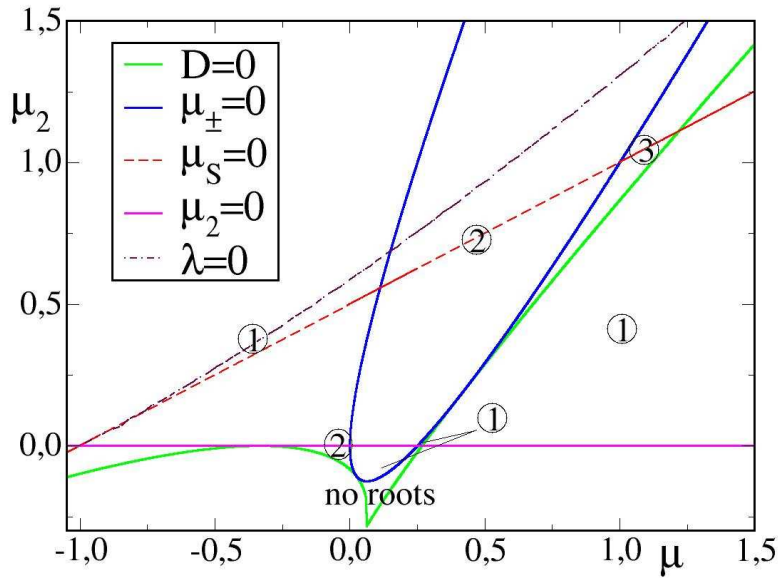


Figura 3.15: Regiones que representan las soluciones que existen y son estables frente a perturbaciones de amplitud para $g = 1$, $h = 2$, $v = 1$ y $\alpha_i = 0$ (cualitativamente similar a la del caso general obtenida por Malomed *et al.* [1994]).

La condición de discriminante nulo $D(\mu, \mu_2) = 0$ determina si la ecuación (3.48) tiene una (por debajo de la curva) o tres raíces reales, en tanto que el límite para que R sea real es $R = 0$, que se satisface en dos casos particulares: (a) $P = 0$, $\mu_2 = 0$ (bifurcación desde el estado básico) y (b) $P = \pm\sqrt{\mu/g}$, en $\mu_{\pm} = h\mu/g \mp v_2\sqrt{\mu/g}$ (bifurcación desde rollos). Estas últimas son las curvas magenta y azul, respectivamente, de la Fig. 3.15.

El número de soluciones en cada región de parámetros, indicado en la misma figura, está determinado por estas tres curvas. Se tienen tres soluciones (un modo mixto y dos hexágonos achatados, de los que sólo uno de ellos es estable) en la zona comprendida entre $D(\mu, \mu_2) = 0$ y $\mu_+ = 0$. Hay dos regiones con dos soluciones reales (hexágonos achatados): la primera limitada por $\mu_{\pm} = 0$ para $\mu_2 > 0$ y la segunda para $\mu_2 < 0$, $D(\mu, \mu_2) > 0$ y limitada por $\mu_- = 0$. Las regiones con una solución (modo mixto) son cuatro: por debajo de $D(\mu, \mu_2) = 0$ con $\mu_2 > 0$; a la izquierda de $\mu_- = 0$ con $\mu_2 > 0$; en la zona restringida por $\mu_2 < 0$ y por encima

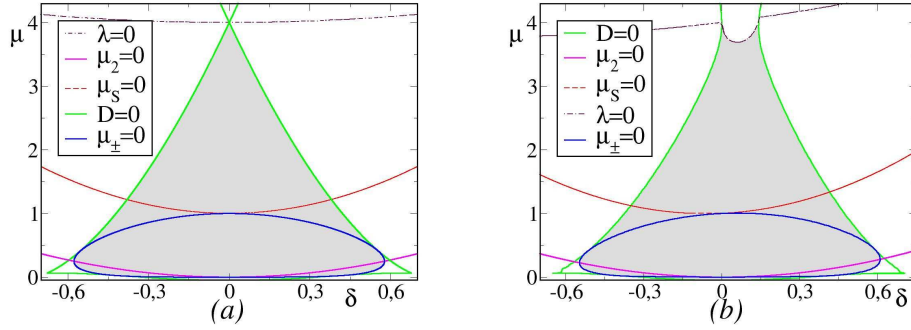


Figura 3.16: Regiones de estabilidad (sombreadas en gris) en función de la distorsión δ para los mismos parámetros de la Fig. 3.15: (a) considerando $\alpha_i = 0$; (b) para $\alpha_1 = 0.05$, $\alpha_2 = 0.1$.

de $\mu_{\pm} = 0$; y en una región muy pequeña de $\mu_2 > 0$ entre $D(\mu, \mu_2) = 0$ y $\mu_+ = 0$.

Para estudiar la estabilidad consideramos perturbaciones homogéneas ($\partial_x a_i = 0$):

$$\begin{aligned} A_1 &= (P + a_1), \\ A_2 &= (R + a_2)e^{i\delta y}, \\ A_3 &= (R + a_3)e^{-i\delta y}, \end{aligned}$$

que obedecen a un sistema lineal dado por una matriz simétrica, de autovalores reales:

$$\begin{aligned} \dot{a}_1 &= (\mu - 2hR^2 - 3gP^2)a_1 + R(v_1 - 2hP)(a_2 + a_3) \\ \dot{a}_2 &= [\mu_2 - h(P^2 + R^2) - 3gR^2]a_2 + (v_2R - 2hRP)a_1 + (v_2P - 2hR^2)a_3 \\ \dot{a}_3 &= [\mu_2 - h(P^2 + R^2) - 3gR^2]a_3 + (v_2R - 2hRP)a_1 + (v_2P - 2hR^2)a_2 \end{aligned}$$

Se pueden distinguir dos tipos de perturbaciones:

(i) perturbaciones simétricas: $a_2 = a_3 \neq a_1 \neq 0$. La condición de estabilidad frente a ellas coincide con las de existencia de las soluciones (P , R reales), y por tanto no dan ninguna condición adicional.

(ii) distorsiones antisimétricas: $a_1 = 0$, $a_2 = -a_3$, que se amortiguan por debajo de la curva en línea marrón discontinua (indicada como $\lambda = 0$) en la Fig. 3.15 y que se obtiene de:

$$\lambda \equiv \mu_2 - v_2P - (3g - h)R^2 - hP^2 = 0. \quad (3.50)$$

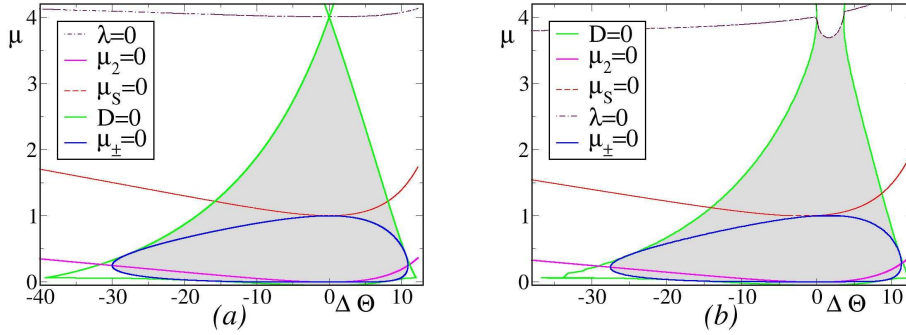


Figura 3.17: Diagramas de estabilidad correspondientes a la Fig. 3.16 en función del ángulo de distorsión, $\Delta\Theta$.

En el caso $\delta = 0$ una de las raíces es $P = R$, en cuyo caso se recupera el límite para los hexágonos equiláteros. La curva de estabilidad de las bandas (en trazo rojo discontinuo), dada por $\mu_S = \mu_2 - g[v_1v_2 + (h-g)\mu]/h(h-g)$, coincide con el resultado (3.28) cuando $\delta = 0$.

Estas curvas resultan más claras en función de la variación δ , tal como se muestra en las Figs. 3.16. Los hexágonos distorsionados son estables en la región sombreada, mientras las bandas lo son por encima de la curva roja [Peña & Pérez-García, 2001b]. Si se consideran los términos cuadráticos espaciales, –por ejemplo, $\alpha_1 = 0.05$, $\alpha_2 = 0.1$, en la Fig. 3.16b– las curvas dejan de ser simétricas, igual que sucedía para los hexágonos equiláteros. La inclinación hacia uno u otro cuadrante depende del signo de α_2 , mientras que la “magnitud” de la asimetría depende esencialmente de α_1 . En función del ángulo de distorsión, definido como:

$$\Delta\Theta = \arctg \frac{k_c \text{sen}(60^\circ) + \delta}{k_c \text{cos}(60^\circ)} \quad (3.51)$$

se obtienen las gráficas de la Fig. 3.17.

Para el caso del Brusselator, puesto que v depende del parámetro de control, las curvas son considerablemente más complicadas en el caso de los hexágonos reentrantes (para los demás casos los diagramas serían cualitativamente similares a los mostrados hasta ahora). En las Figs. 3.18 se muestran los diagramas $(\Delta\Theta, \mu)$ para $A\eta = 1.59$. Se han ampliado las zonas cercanas al umbral, donde las curvas son cualitativamente similares a las del ejemplo anterior [Peña & Pérez-García, 2001b]. Para valores altos

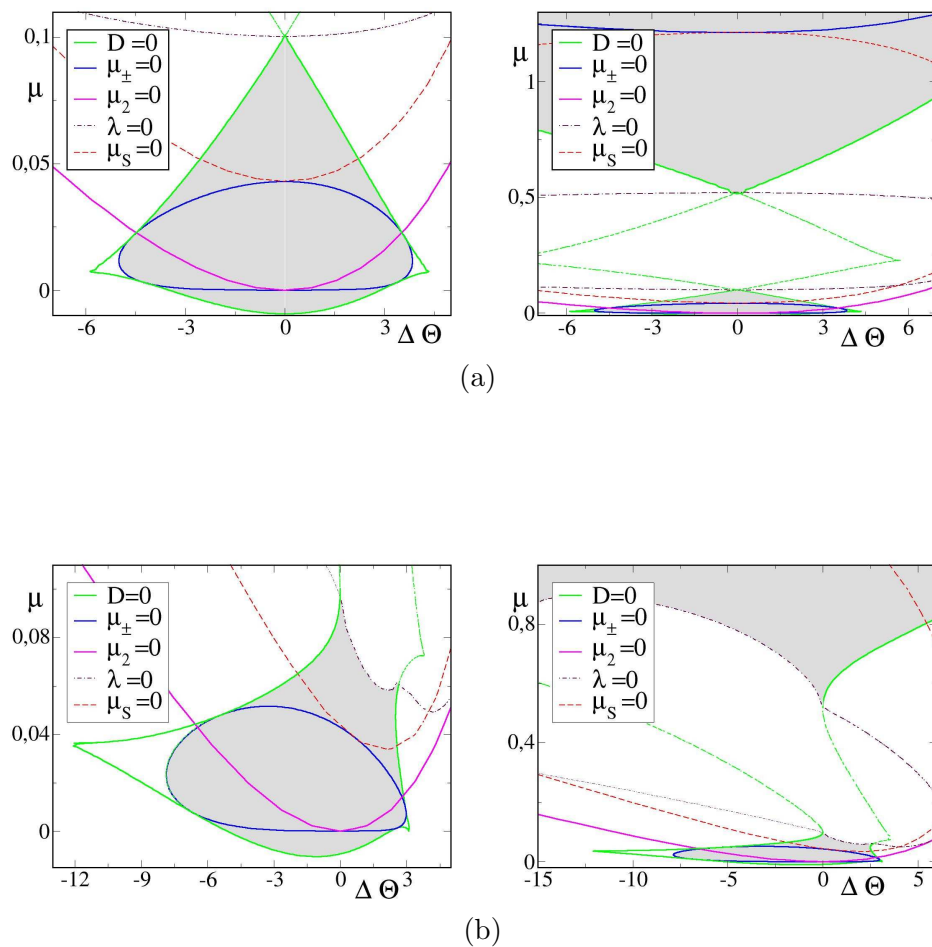


Figura 3.18: Distorsiones angulares de los hexágonos distorsionados estables para el Brusselator ($A\eta = 1.59$) en función de $\Delta\Theta$. (a) tomando $\alpha_i = 0$; (b) teniendo en cuenta que $\alpha_1 = 0.21$ y $\alpha_2 = -2.7 \cdot 10^{-3}$. En las figuras de la izquierda se ha ampliado la zona próxima al umbral.

de μ , debido al fenómeno de los hexágonos reentrantes, aparece de nuevo una segunda región de hexágonos distorsionados estables de fase total cero. Se ha utilizado la misma notación de colores para las curvas que antes. Las regiones sombreadas corresponden a hexágonos distorsionados de fase π y fase cero (cerca y lejos del umbral, respectivamente).

3.5 Conclusiones

En este capítulo hemos derivado las ecuaciones de amplitud incluyendo la modulación espacial de las amplitudes para bandas y hexágonos. Para estos últimos se han de incluir términos espaciales cuadráticos con simetría hexagonal, de carácter universal y discutidos recientemente en otros sistemas físicos, como convección de Rayleigh–Bénard [Brand, 1989] y de Bénard–Marangoni [Echebarria & Pérez-García, 1998, 2001].

Se ha estudiado la estabilidad relativa entre bandas y hexágonos, centrándonos en el caso de los *hexágonos reentrantes*. Las modulaciones espaciales modifican fuertemente los umbrales y las regiones de estabilidad de las soluciones. Las simulaciones se ajustan muy bien al diagrama de estabilidad analítico cuando se tienen en cuenta los términos espaciales cuadráticos [Peña & Pérez-García, 2000].

Por otro lado, se ha demostrado la estabilidad de hexágonos achataados para un caso particular de distorsión, similar al que se observa en los experimentos [Peña & Pérez-García, 2001b].

Capítulo 4

Dinámica de la fase

En el Capítulo 3 se ha discutido la estabilidad de una estructura de bandas o de hexágonos frente a perturbaciones homogéneas. Sin embargo, los patrones a menudo son sólo regulares a pequeña escala, mientras que a escalas espaciales mayores presentan *defectos, dislocaciones, fronteras de grano*, etc. En tal caso, el número de onda es un campo que varía lentamente, cuya evolución es en general muy difícil de analizar. La forma de las ecuaciones de fase se puede deducir por argumentos de simetría, ya que tienen carácter universal, y su validez no se restringe a las proximidades del umbral [Manneville, 1990; Cross & Hohenberg, 1993]. Sin embargo, para un problema como el que nos ocupa, no pueden derivarse directamente desde las ecuaciones del modelo, ni siquiera para pequeñas perturbaciones.

A pesar de ello, se puede obtener bastante información a partir de las ecuaciones de amplitud, ya que contienen la dinámica de la fase cerca del umbral. Teniendo en cuenta que la amplitud y la fase evolucionan con tiempos característicos muy diferentes [Cross & Hohenberg, 1993], típicamente del orden de $1/\epsilon$ y $1/|k - k_c|^2$, respectivamente, en este capítulo analizamos las distorsiones de gran longitud de onda, para las que $|k - k_c|^2 \ll \epsilon$. En este caso la amplitud, una vez alcanzada su saturación, es un modo esclavo de la fase que se puede eliminar adiabáticamente.

En primer lugar derivamos las ecuaciones lineales de difusión para la fase mediante un análisis de perturbaciones inhomogéneas en torno a las soluciones halladas en el capítulo anterior. A partir de estas ecuaciones se obtendrán las condiciones de estabilidad, que se contrastarán con las simulaciones numéricas del Bruselator y para el caso de bandas con experimentos realizados recientemente por el *Grupo de Física No Lineal* de

Santiago de Compostela, con el que colaboramos actualmente.

4.1 Inestabilidades de bandas

Las inestabilidades de fase de las bandas han sido extensamente analizadas en el marco de la ecuación de Newell-Whitehead-Segel [Newell & Whitehead, 1969] que obtuvimos en la Sección 3.2.1:

$$\partial_t A_1 = \mu A_1 - g|A_1|^2 A_1 + \left(\partial_X + \frac{1}{2ik_c} \partial_Y^2 \right)^2 A_1 \quad (4.1)$$

en la que se ha renormalizado el tiempo y el espacio para eliminar τ_0 y D^T .

La solución correspondiente a una estructura de bandas con un número de onda que difiere en q del crítico es: $A_1 = S e^{iqx}$, con $S = \sqrt{(\mu - q^2)/g}$. Perturbando esta solución con variaciones dependientes del espacio:

$$A_1 = (S + r') e^{i\phi'} e^{iqx} \simeq S(1 + r + i\phi) e^{iqx} \quad (4.2)$$

y separando la parte real de la imaginaria en la ecuación de amplitud, se tiene:

$$\begin{aligned} \partial_t r &= -2(\mu - q^2)r - 2q\partial_x\phi + \partial_x^2 r, \\ &+ \frac{q}{k_c} \partial_y^2 r + \frac{1}{k_c} \partial_x \partial_y^2 \phi - \frac{1}{4k_c} \partial_y^4 r \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\partial_t \phi = 2q\partial_x r + \partial_x^2 \phi - \frac{1}{k_c} \partial_x \partial_y^2 r - \frac{1}{4k_c} \partial_y^4 \phi. \quad (4.4)$$

Puesto que los tiempos de relajación de las perturbaciones de amplitud son mucho más cortos que los correspondientes a la fase (recuérdese de la Ec. (3.12) que son modos marginales), se puede aplicar la aproximación adiabática $\partial_t r = 0$, de manera que, una vez que las amplitudes saturan, su dinámica está esclavizada por la de la fase. Por otro lado, puede suponerse $\partial_x^2 r \sim 0$ (nos daría términos del orden de $\partial_x^3 \phi$) y lo mismo con todas las derivadas de r de orden superior ($\partial_x \partial_y^2 r \sim 0$, daría $\partial_x^2 \partial_y^2 \phi$). De la ecuación para la parte real (4.3) se tiene:

$$r = -\frac{q}{\mu - q^2} \partial_x \phi$$

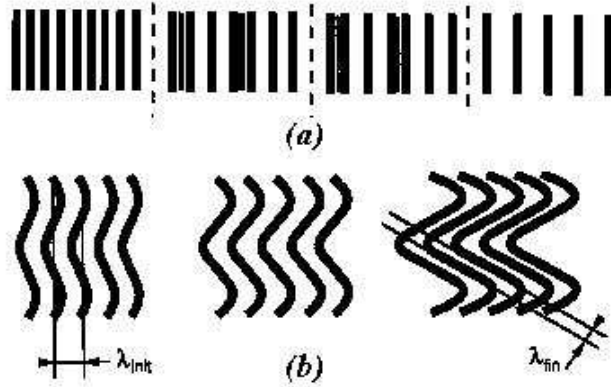


Figura 4.1: Inestabilidades de fase para un patrón de bandas (de la Ref. [Manneville, 1990]). (a) Inestabilidad de Eckhaus. (b) Inestabilidad zig-zag.

que, sustituida en la ecuación de la parte imaginaria (4.4), nos da:

$$\partial_t \phi = D_{\parallel} \partial_x^2 \phi + D_{\perp} \partial_y^2 \phi \quad (4.5)$$

Esta es una ecuación de difusión para la fase, obtenida por primera vez para la convección de Rayleigh-Bénard [Pomeau & Manneville, 1979], donde los coeficientes vienen dados por:

$$D_{\parallel} = \left(\frac{\mu - 3q^2}{\mu - q^2} \right), \quad D_{\perp} = \frac{q}{k_c}.$$

Para estudiar la estabilidad lineal se supone $\phi = e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} + \lambda t}$, y el problema simple de autovalores es:

$$\lambda \phi = -(D_{\parallel} Q_x^2 + D_{\perp} Q_y^2) \phi. \quad (4.6)$$

El sistema de bandas, por tanto es inestable cuando alguno de los coeficientes es negativo:

* *Inestabilidad de Eckhaus:* $Q_y = 0$, $D_{\parallel} < 0$. Tiene lugar para patrones con número de onda suficientemente lejanos del crítico ($q^2 > \mu/3$). En este caso aparecen o desaparecen las bandas necesarias para que el número de onda entre en el rango estable, como en el ejemplo de la Fig. 4.1a.

* *Inestabilidad de zig-zag:* $Q_x = 0$, $D_{\perp} < 0$. Se da cuando la longitud de onda es mayor que su valor crítico ($q < 0$); en este caso se produce una torsión en las bandas para aumentar el número de onda efectivo (Fig. 4.1b).

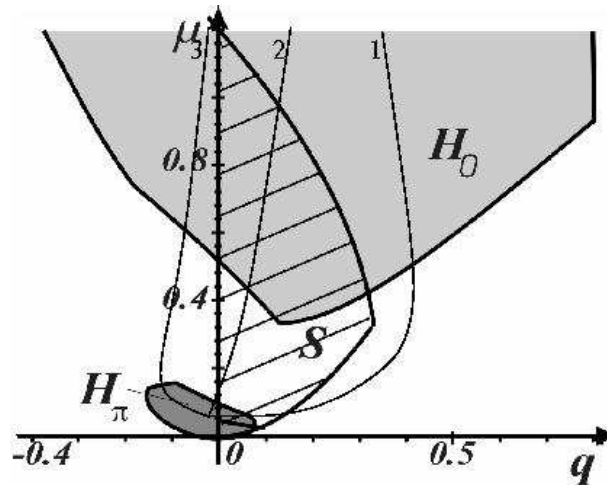


Figura 4.2: Inestabilidad de bandas calculadas numéricamente: Eckhaus a la derecha de la curva (1); zig-zag a la izquierda de (2); inestabilidad de patrones zig-zag a la izquierda de (3).

4.1.1 Comparación con experimentos y simulaciones

Para estudiar estas inestabilidades experimentalmente, se puede imponer un patrón inicial con luz, ya que las reacciones CIMA y CDIMA son fotosensibles. Recientemente se ha desarrollado esta técnica en un reactor de una sola cámara, utilizando polyvinil-alcohol como indicador de color, que hace al sistema mucho más fotosensible [Pérez-Muñuzuri & Gómez-Míguez, 2002]. Los patrones iniciales, impuestos mediante diapositivas, se controlan por ordenador, al igual que la toma de imágenes.

Desde el punto de vista numérico, se toma como condición inicial una solución de bandas compatible con las condiciones de contorno periódicas y con un número de onda variable, determinado por su distancia al crítico: $q = k - k_c$. Para cada valor de μ se ha considerado el mismo patrón, en el que se cambia el q inicial regulando convenientemente las dimensiones espaciales del sistema (básicamente se cambia el Δx de la integración). Las curvas obtenidas de esta forma se muestran en la Fig. 4.2 [Peña *et al.*, 2002], indicadas de 1 a 3, junto con las regiones de estabilidad para bandas (zona rayada) y hexágonos (zonas grises) calculadas analíticamente (inestabilidades de amplitud, ya discutidas en el capítulo anterior, y de fase, que para

el caso de hexágonos se explicarán en la Sección 4.2). A continuación se discute cada inestabilidad por separado y se comparan los resultados con los experimentos.

4.1.2 Curva de Eckhaus

La inestabilidad de Eckhaus, analizada extensamente en el marco de la ecuación de NWS [Eckhaus, 1965; Kramer & Zimmermann, 1985; Sakaguchi, 1991], tiene lugar para patrones de números de onda lejos del seleccionado por el sistema. En general, la ecuación lineal de fase (4.6) no describe adecuadamente la inestabilidad y es necesario considerar términos de orden superior [Manneville, 1990]:

$$\partial_t \phi = D_{||} \partial_x^2 \phi - D_4 \partial_x^4 \phi + g \partial_x [(\partial_x \phi)^2]. \quad (4.7)$$

Se ha probado que los coeficientes D_4 y g son negativos, de forma que la inestabilidad no satura y la descripción de la fase resulta incompleta [Sakaguchi, 1991]. La simulación numérica de la ecuación de NWS demuestra que los gradientes de la fase crecen fuertemente en ciertas regiones y la amplitud decrece hacia cero, dando lugar a la nucleación o aniquilación de pares de bandas a través de dislocaciones.

La situación puede ser diferente si el sistema presenta hexágonos, ya que en tal caso es posible que sufra una inestabilidad de amplitud a través de éstos antes de que se produzca la inestabilidad de Eckhaus. Para el Bruselator, se da esta situación, ya que si nos fijamos en la Fig. 4.1, por ejemplo en el rango de estabilidad de los H_0 , la inestabilidad de amplitud de bandas frente a éstos se produce para valores de q muchos menores que los que se produce la inestabilidad de Eckhaus. Si bien la región de bandas estables calculada analíticamente no coincide exactamente con la numérica, en ambas se aprecia la misma tendencia: el intervalo de números de onda estables decrece al aumentar μ . En la Fig. 4.3 mostramos ejemplos representativos del comportamiento del sistema a la derecha de la curva 1 de la Fig. 4.2 cuando se varía la distancia al umbral.

Para valores de μ en que sólo las bandas son estables (Fig. 4.3c), las dislocaciones debidas a la inestabilidad de Eckhaus reajustan el número de onda, alcanzándose finalmente un k próximo al óptimo. Por el contrario, si nos aproximamos a las regiones en que los hexágonos son estables podemos encontrar dos situaciones diferentes dependiendo de las condiciones iniciales: que las bandas desaparezcan en favor de un patrón hexagonal,

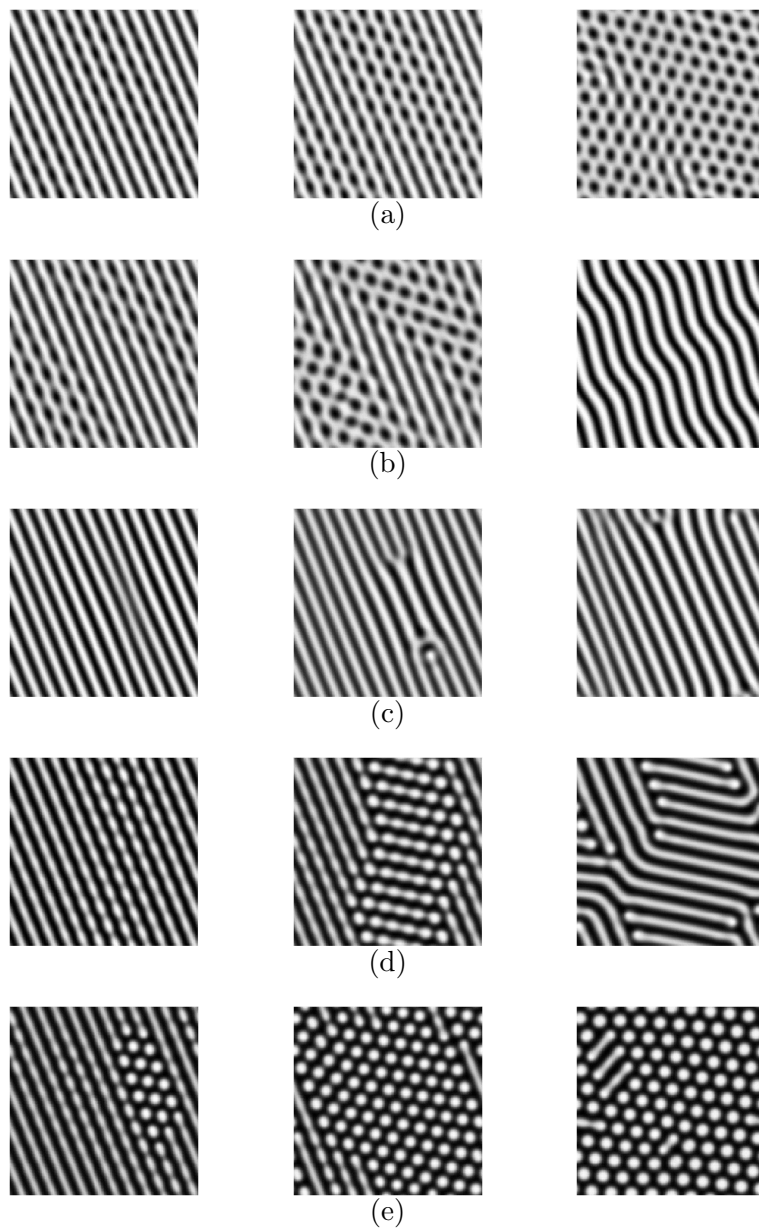


Figura 4.3: Evolución temporal de patrones de bandas con q a la derecha de la curva 1 representada en la Fig. 4.2. (a) Transición a H_π para $\mu = 0.05$, $q = 0.14$; (b) Hexágonos H_π transitorios para $\mu = 0.09$, $q = 0.26$; (c) Dislocaciones para $\mu = 0.15$, $q = 0.32$; (d) Hexágonos H_0 transitorios para $\mu = 0.35$, $q = 0.42$; (e) Transición a H_0 para $\mu = 0.55$, $q = 0.45$.

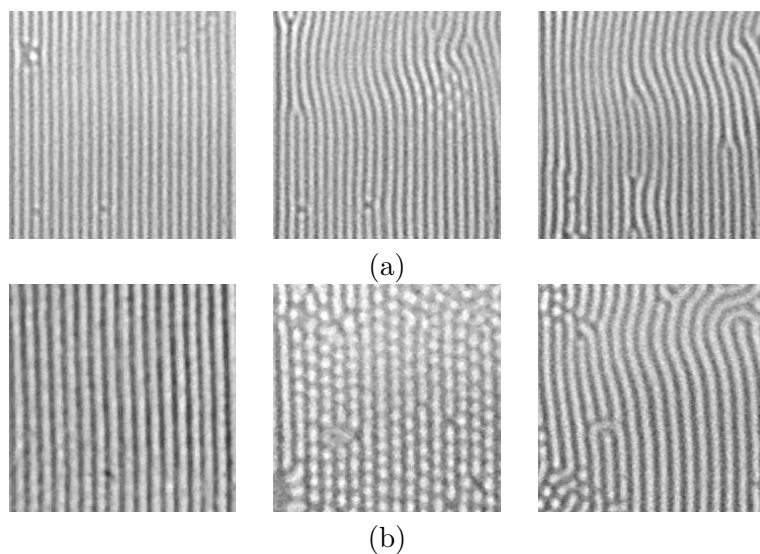


Figura 4.4: Inestabilidades de bandas con un $k > k_{opt}$ en la reacción CDIMA para $[I_2] = 0.45mM$ y $[MA] = 1.2mM$: (a) $[ClO_2] = 0.09mM$, (b) $[ClO_2] = 0.07mM$ (cortesía de Pérez–Muñuzuri & Gómez–Míguez [2002]).

como ocurre en las secuencias (a) y (e); o bien que en las regiones cercanas a la biestabilidad surjan hexágonos transitorios fuertemente distorsionados (casi rombos), que desaparecen tras incrementar la longitud de onda de las bandas (nótese en las secuencias (b) y (d) que el mecanismo es similar para H_0 y H_π) [Peña & Pérez-García, 2001a]. Este mecanismo de reajuste del número de onda se describió en el modelo formal utilizado por Boissonade *et al.* [1995], aunque no fue analizado con detalle.

La reacción CDIMA se comporta de forma muy parecida ante un patrón de bandas impuesto inicialmente con luz [Peña *et al.*, 2002]: en una región de parámetros suficientemente alejada de los hexágonos, las bandas sufren inestabilidades en ciertas regiones del reactor dando lugar a dislocaciones (Fig. 4.4a), mientras que para una situación próxima a la formación de hexágonos, éstos aparecen de forma transitoria, actuando de intermediarios en el cambio del número de onda (secuencia (b)). Estos resultados experimentales indican que el Bruselator puede ser de gran ayuda para comprender o incluso predecir, como ha ocurrido en este caso, el comportamiento de la reacción CDIMA, en particular sobre su dinámica de fase.

4.1.3 Curva zig-zag

En el marco de la ecuación de NWS, la inestabilidad de zig-zag se produce en patrones de bandas con una longitud de onda mayor que la intrínseca del sistema. Al orden más bajo su evolución lineal queda descrita por la Ec. (4.6), pero para incluir la saturación se han de añadir derivadas de orden superior y términos no lineales, que se pueden deducir por argumentos de simetría [Manneville, 1990]:

$$\partial_t \phi = \left[\frac{q}{k_c} + \frac{3}{2k_c} (\partial_x \phi)^2 \right] \partial_y^2 \phi - \frac{1}{4k_c} \partial_y^4 \phi. \quad (4.8)$$

Si se aplica la derivada ∂_y , se obtiene la llamada *ecuación de Cahn-Hilliard*, que describe la dinámica de la separación de fases en sistemas conservativos. Esta ecuación admite dos tipos de soluciones: ondas periódicas, siempre inestables [Kawasaki & Ohta, 1982], y *kinks* que conectan dos estados de fase opuesta. En esta descripción los patrones están formados por dominios de ‘zigs’ y ‘zags’ separados por fronteras de grano en las que las amplitudes no cambian apenas, la fase permanece constante y el vector de ondas cambia bruscamente de dirección. Los *kinks* compiten entre sí eliminándose unos a otros y los dominios son cada vez más grandes. Al ser los tiempos característicos de interacción del orden del inverso de la distancia que los separa, su dinámica se vuelve exponencialmente más lenta y pueden permanecer como estados marginalmente estables.

El límite de la inestabilidad de zig-zag, calculado mediante simulaciones del Bruselator, corresponde a la curva 2 de la Fig. 4.2. Dependiendo de la distancia a esta curva (siempre a su izquierda) se han obtenido diferentes regímenes, de acuerdo con la descripción presentada en el párrafo anterior [Peña & Pérez-García, 2001a]:

- En las proximidades de la curva 2 el patrón de bandas sufre tan solo una ondulación bastante regular. En el espacio de Fourier corresponde a una superposición de tres modos, principalmente: el modo inicial y dos modos simétricos respecto a él (Fig. 4.5a).
- Para valores iniciales de q suficientemente alejados de la curva 2, los patrones finales presentan un claro zig-zag, que además se vuelve irregular a medida que la condición inicial se aproxima a la curva 3 (ejemplo de la Fig. 4.5b). La dinámica de los diferentes dominios es lenta y compiten hasta que, finalmente, predomina un solo dominio.

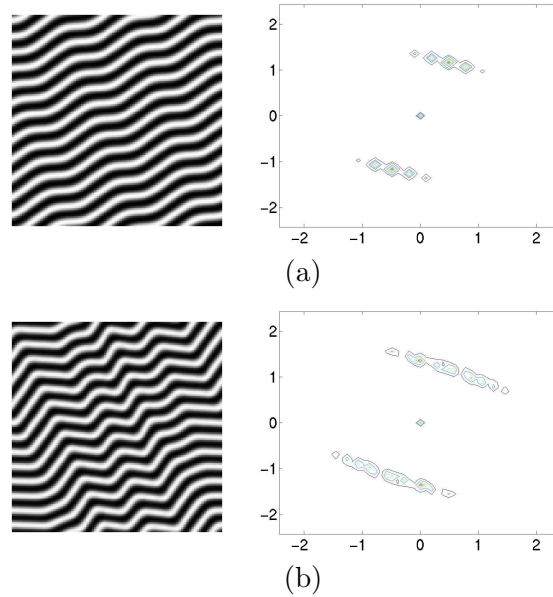


Figura 4.5: Estado asintóticamente estable para $\mu = 0.45$ tomando inicialmente un patrón de bandas con (a) $q = 0.04$; (b) $q = -0.05$. Nótese que nos hallamos entre las curvas 2 y 3 de la Fig. 4.2.

- Si se alcanza la línea 3, aparece rápidamente un fuerte rizado (véanse las etapas más tempranas de las secuencias de la Fig. 4.6), para sufrir posteriormente una inestabilidad que dependerá del valor fijado de μ . Igual que en el apartado anterior, si μ pertenece al intervalo central, en el que tan solo las bandas son posibles, se reajusta su longitud de onda mediante dislocaciones y reconexiones de las bandas (Fig. 4.6c). En las proximidades de hexágonos estables, éstos aparecen de forma transitoria para aumentar el número de onda (secuencias (b) y (d)) o bien quedan como patrón final si nos hallamos en la región biestable (casos (a) y (e)). De nuevo el mecanismo es simétrico para los dos tipos de hexágonos, incluso hay simetría en las dislocaciones que quedan en el patrón final (los máximos en (b) corresponden a los mínimos en (d) y viceversa).

En el sistema experimental también se ha observado esta dinámica imponiendo inicialmente un patrón de bandas con un número de onda su-

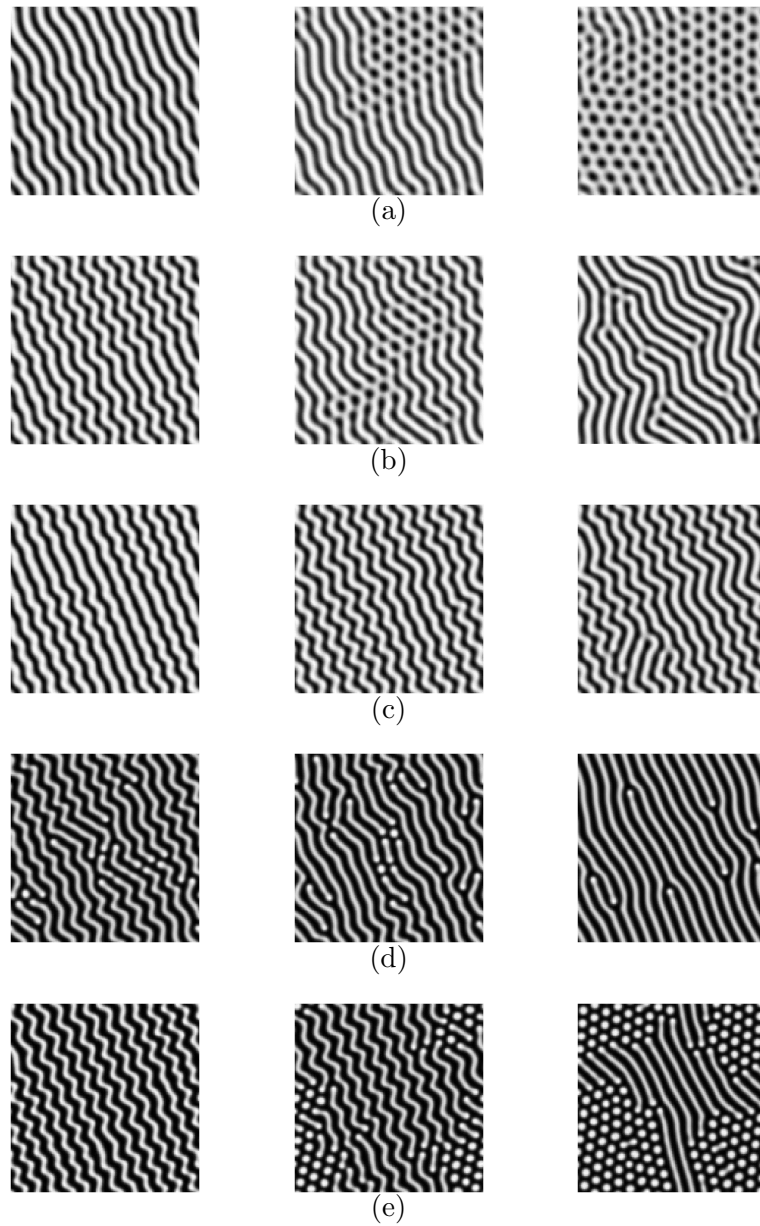


Figura 4.6: Evolución temporal para bandas a la izquierda de la curva 3 de la Fig. 4.2. (a) $\mu = 0.05$, $q = -0.07$; (b) $\mu = 0.10$, $q = -0.12$; (c) $\mu = 0.15$, $q = -0.13$; (d) $\mu = 0.65$, $q = -0.08$; (e) $\mu = 0.85$, $q = -0.08$.

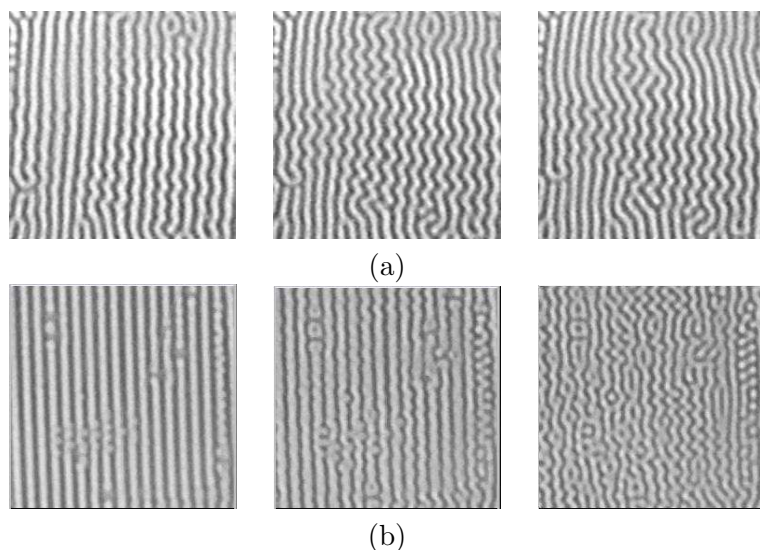


Figura 4.7: Inestabilidad de zig-zag en la reacción CDIMA imponiendo inicialmente un patrón de bandas de longitud de onda suficientemente grande para $[I_2] = 0.45mM$ y $[MA] = 1.2mM$: (a) $[ClO_2] = 0.09mM$, (b) $[ClO_2] = 0.07mM$ (cortesía de Pérez-Muñuzuri & Gómez-Míguez [2002]).

ficientemente pequeño [Pérez-Muñuzuri & Gómez-Míguez, 2002]. En la Fig. 4.7 se muestran las secuencias temporales para dos casos representativos: (a) se producen dislocaciones y reconexiones entre las bandas; (b) los hexágonos aparecen de forma transitoria para cambiar el número de onda [Peña *et al.*, 2002].

4.2 Fase de los hexágonos

La ecuación de la fase para hexágonos tardó bastante más en obtenerse que la de bandas. Inicialmente se discutió con argumentos de simetría [Zaleski, 1980; Caroli *et al.*, 1984] y más tarde se derivaron en el marco de las ecuaciones de amplitud sin los términos espaciales [Lauzeral *et al.*, 1993; Hoyle, 1995] y teniendo en cuenta las modulaciones del patrón [Echebarria, 1998].

A continuación aplicaremos los resultados conocidos sobre la fase de los hexágonos equiláteros al caso del Bruselator y en la sección siguiente los

extenderemos a los hexágonos distorsionados.

Comenzamos explicando detalladamente la relación entre la fase y las simetrías traslacionales en un patrón hexagonal y cómo se justifica la eliminación adiabática, tanto de las amplitudes como de la fase total. Para ello consideramos un patrón hexagonal dado por:

$$A_1 = He^{iq \cdot x_1}, \quad A_2 = He^{iq \cdot x_2}, \quad A_3 = He^{iq \cdot x_3} \quad (4.9)$$

donde:

$$H_{\pm} = \frac{|v + 2q\alpha_1| \pm \sqrt{(v + 2q\alpha_1)^2 + 4(g + 2h)(\mu - q^2)}}{2(g + 2h)}. \quad (4.10)$$

Tomando perturbaciones homogéneas de amplitud y fase:

$$A_j = H(1 + r_j + i\phi_j)e^{iqx_j}, \quad j = 1, 2, 3 \quad (4.11)$$

y separando la parte real de la imaginaria, el sistema de ecuaciones lineales para las perturbaciones resulta:

$$\begin{pmatrix} \dot{r}_1 \\ \dot{r}_2 \\ \dot{r}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a & b \\ b & b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} a &= \mu - q^2 - (3g + 2h)H^2, \\ b &= |v + 2q\alpha_1|H - 2hH^2, \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} \dot{\phi}_1 \\ \dot{\phi}_2 \\ \dot{\phi}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c & d & d \\ d & c & d \\ d & d & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} c &= \mu - q^2 - (g + 2h)H^2, \\ d &= -|v + 2q\alpha_1|H. \end{aligned}$$

Para resolver el problema de autovalores consideramos que $r_i = a_i e^{\sigma t}$, $\phi_i = \psi_i e^{\sigma t}$, y se obtienen las condiciones $u > 0$ y $w > 0$ (Ecs. (3.35),(3.36)), que dan las inestabilidades de amplitud:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= a + 2b = |v + 2q\alpha_1|H - 2(g + 2h)H^2, \\ \sigma_2 &= \sigma_3 = a - b = -2|v + 2q\alpha_1|H - 2(g - h)H^2. \end{aligned}$$

Para la fase, en la que nos centramos ahora, son:

$$\sigma_f = c + 2d = -3|v + 2q\alpha_1|H \quad (4.12)$$

$$\sigma_{f2} = \sigma_{f3} = c - d = 0 \quad (4.13)$$

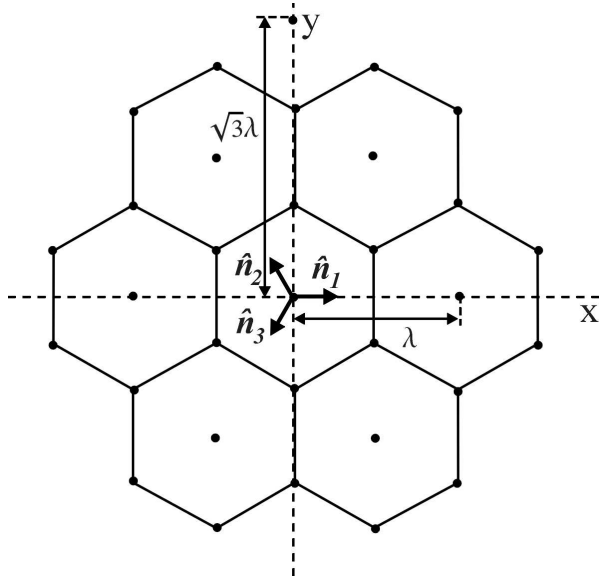


Figura 4.8: Vectores unitarios en las direcciones de los vectores de onda de un patrón hexagonal k_i y direcciones invariantes bajo traslaciones (λ denota la longitud de onda).

asociados a los vectores propios:

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} \quad \vec{v}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

La fase total, ligada a \vec{v}_1 y al autovalor (4.12), es un modo amortiguado que sigue adiabáticamente a los otros dos modos de fase (\vec{v}_2, \vec{v}_3). Estos últimos son modos marginales –modos blandos o de Goldstone–, mediante los cuales se rompe la simetría de traslación de las soluciones. Desde el punto de vista físico, los hexágonos $\psi = He^{ikx} + He^{ik(-x/2+\sqrt{3}y/2)} + He^{ik(-x/2-\sqrt{3}y/2)}$, y los $\psi = He^{i\phi'_1} + He^{i\phi'_2} + He^{i\phi'_3}$, obtenidos bajo una traslación en la fase en cualquiera de aquellas dos direcciones:

$$\begin{pmatrix} \phi'_1 \\ \phi'_2 \\ \phi'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} + a \begin{pmatrix} 1 \\ -1/2 \\ -1/2 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

obedecen a las mismas ecuaciones de amplitud. Por tanto, el autovalor cero se halla infinitamente degenerado, es decir, que podemos movernos de forma continua en el subespacio $\{\vec{v}_2, \vec{v}_3\}$ obteniendo soluciones diferentes de las ecuaciones de amplitud con igual autovalor para la fase. Esto sucede porque

al sistema no le “cuesta” cambiar de una solución a otra por estar todas ellas en el límite de la estabilidad. De esta forma, la simetría traslacional de las ecuaciones se rompe, puesto que no se mantiene en las soluciones.

Para demostrar que los desplazamientos en la fase son equivalentes a traslaciones espaciales ($x \rightarrow x + \Delta x$ y $y \rightarrow y + \Delta y$) basta definir $a = k\Delta x$ y $b = k\Delta y$, ya que la solución en la base de Fourier puede expresarse como:

$$\begin{pmatrix} A'_1 \\ A'_2 \\ A'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 e^{ik\Delta x} \\ A_2 e^{ik(-\Delta x/2 + \sqrt{3}/2\Delta y)} \\ A_3 e^{ik(-\Delta x/2 - \sqrt{3}/2\Delta y)} \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

Tal como se ve en la Fig. 4.8 las amplitudes quedan invariantes cuando:

$$\Delta x = n\lambda, \quad \Delta y = \sqrt{3}m\lambda. \quad (4.17)$$

Con este argumento general se justifica la aproximación adiabática de la fase total, utilizada a continuación. Para obtener la ecuación de la fase se toman perturbaciones inhomogéneas de amplitud y fase:

$$A_i = H(1 + r_i + i\phi_i)e^{iqx_i} \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.18)$$

Sustituyendo ésto en la ecuación de amplitud y separando parte real e imaginaria :

$$\begin{aligned} \partial_T r_1 &= (\mu - q^2)r_1 + \partial_{x_1}^2 r_1 - 2q \partial_{x_1} \phi_1 + |v + 2q\alpha_1| H(r_2 + r_3) \\ &\quad - 2hH^2(r_1 + r_2 + r_3) - 3gH^2 r_1 + \alpha_1 H(\partial_{x_2} \phi_2 + \partial_{x_3} \phi_3) \\ &\quad + \alpha_2 H(\partial_{\tau_3} \phi_3 - \partial_{\tau_2} \phi_2) \\ \partial_T \phi_1 &= (\mu - q^2)\phi_1 + \partial_{x_1}^2 \phi_1 + 2q \partial_{x_1} r_1 - |v + 2q\alpha_1| H(\phi_2 + \phi_3) \\ &\quad - (g + 2h)H^2 \phi_1 + \alpha_1 H(\partial_{x_2} r_2 + \partial_{x_3} r_3) + \alpha_2 H(\partial_{\tau_3} r_3 - \partial_{\tau_2} r_2) \end{aligned}$$

(se obtienen ecuaciones análogas para r_2, r_3, ϕ_2, ϕ_3 , sin más que permutar cíclicamente los subíndices).

Teniendo en cuenta que $\mu - q^2 = (g + 2h)H^2 - |v + 2\alpha_1 q|H$ y sustituyendo:

$$\partial_{\tau_2} = \frac{-2\sqrt{3}}{3} \partial_{x_3} - \frac{\sqrt{3}}{3} \partial_{x_2}, \quad \partial_{\tau_3} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \partial_{x_2} + \frac{\sqrt{3}}{3} \partial_{x_3}, \quad (4.19)$$

las ecuaciones anteriores quedan en la forma:

$$\begin{aligned}
\partial_T r_1 &= \partial_{x_1}^2 r_1 - 2q \partial_{x_1} \phi_1 + |v + 2q\alpha_1| H(r_2 + r_3 - r_1) - 2hH^2(r_2 + r_3) \\
&\quad - 2gH^2 r_1 + \left(\alpha_1 + \frac{\sqrt{3}}{3}\alpha_2\right)H(\partial_{x_2}\phi_2 + \partial_{x_3}\phi_3) \\
&\quad + \frac{2\sqrt{3}}{3}\alpha_2 H(\partial_{\tau_3}\phi_3 - \partial_{\tau_2}\phi_2), \\
\partial_T \phi_1 &= \partial_{x_1}^2 \phi_1 + 2q \partial_{x_1} r_1 - |v + 2q\alpha_1| H(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \\
&\quad + \left(\alpha_1 + \frac{\sqrt{3}}{3}\alpha_2\right)H(\partial_{x_2}r_2 + \partial_{x_3}r_3) + \frac{2\sqrt{3}}{3}\alpha_2 H(\partial_{x_2}r_3 + \partial_{x_3}r_2).
\end{aligned}$$

Se aplica la reducción a la variedad central para eliminar las perturbaciones de amplitud, ya que como acabamos de demostrar su evolución es mucho más rápida y puede decirse que siguen instantáneamente las variaciones de la fase ($\partial_T r_i = 0$). Por otro lado, la fase total Φ , que también es un modo amortiguado (decae monótonamente hacia 0 o π), puede eliminarse de las ecuaciones, $\partial_T \Phi = 0$, de manera que únicamente quedan dos fases independientes:

$$\begin{aligned}
\phi_x &= -(\phi_2 + \phi_3) \\
\phi_y &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_2 - \phi_3)
\end{aligned} \tag{4.20}$$

que cumplen la ecuación [Hoyle, 1995; Echebarria & Pérez-García, 1998]:

$$\boxed{\partial_T \vec{\phi} = D_t \nabla^2 \vec{\phi} + (D_l - D_t) \nabla (\nabla \cdot \vec{\phi})} \tag{4.21}$$

donde los coeficientes difusivos son [Echebarria, 1998]¹:

$$D_t = \frac{1}{4} - \frac{q^2}{2u} + \frac{H^2}{8u}(\alpha_1 - \sqrt{3}\alpha_2)^2, \tag{4.22}$$

$$\begin{aligned}
D_l &= \frac{3}{4} - \frac{q^2(4u + w)}{2uw} + \frac{H^2}{8u}(\alpha_1 - \sqrt{3}\alpha_2)^2 - \frac{\alpha_1 H^2}{w}(\alpha_1 + \sqrt{3}\alpha_2) \\
&\quad + \frac{qH}{w}(3\alpha_1 + \sqrt{3}\alpha_2).
\end{aligned} \tag{4.23}$$

¹En el Apéndice E de la tesis de Echebarria [1998] se puede encontrar el análisis detallado para el caso en que $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

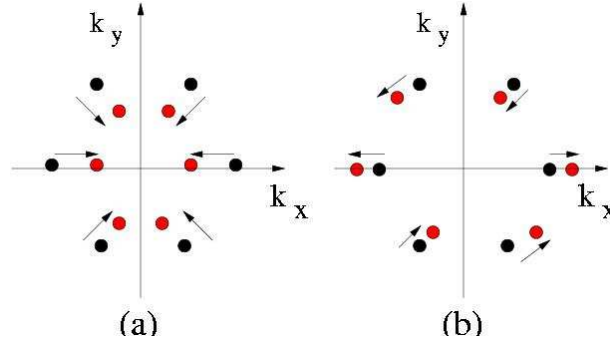


Figura 4.9: Distorsiones en el espacio de Fourier de un patrón perfecto (indicado en negro): (a) perturbaciones longitudinales ($\nabla \times \vec{\phi}_l = 0$) y (b) trasversales ($\nabla \cdot \vec{\phi}_t = 0$).

$u, w > 0$ cuando los hexágonos son estables frente a perturbaciones de amplitud y vienen dadas por las expresiones:

$$\begin{aligned} u &= (g - h)H^2 + |v + 2\alpha_1 q| H > 0, \\ w &= 2(g + 2h)H^2 - |v + 2\alpha_1 q| H > 0. \end{aligned}$$

Para estudiar la estabilidad lineal frente a perturbaciones de fase, conviene considerar la ecuación de la fase en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \dot{\phi}_x \\ \dot{\phi}_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_t \nabla^2 + (D_l - D_t) \partial_x^2 & (D_l - D_t) \partial_{xy} \\ (D_l - D_t) \partial_{xy} & D_t \nabla^2 + (D_l - D_t) \partial_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_x \\ \phi_y \end{pmatrix}$$

y analizar soluciones de la forma $\vec{\phi} = \vec{\phi}_0 e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \sigma t}$. La relación de dispersión es:

$$\sigma^2 + \sigma(D_l + D_t)Q^2 + D_l D_t Q^4 = 0$$

cuyas raíces corresponden a las tasas de crecimiento de las perturbaciones:

$$\sigma = D_l Q^2, \quad \sigma = D_t Q^2.$$

Están asociadas a los autovectores ϕ_l y ϕ_t que forman una base ortogonal, ya que satisfacen, respectivamente:

$$\nabla \times \vec{\phi}_l = 0, \quad \nabla \cdot \vec{\phi}_t = 0.$$

Sus ecuaciones de fase son simplemente:

$$\partial_t \vec{\phi}_l = -D_l \nabla^2 \vec{\phi}_l, \quad \partial_t \vec{\phi}_t = -D_t \nabla^2 \vec{\phi}_t.$$

Para que los hexágonos sean estables frente a perturbaciones de fase, estos dos autovalores deben ser negativos, es decir, que $D_l, D_t < 0$.

Se puede hacer una analogía entre la ecuación de la fase de una estructura hexagonal (Ec. (4.21)) y la ecuación de ondas en un sólido elástico. La velocidad de las ondas longitudinales es equivalente a $\sqrt{D_l}$ y la de las ondas transversales corresponde a $\sqrt{D_t}$ [Landau & Lifshitz, 1969]. En la Fig. 4.9 se muestran dos ejemplos de hexágonos con estas distorsiones *canónicas*.

4.2.1 Comparación con las simulaciones numéricas

En la Fig. 4.10 se muestran los diagramas de inestabilidad para el caso de los hexágonos reentrantes, completadas por las curvas de las inestabilidades de fase en trazo discontinuo [Peña & Pérez-García, 2000]. Las regiones de estabilidad para los hexágonos corresponden a las zonas sombreadas, mientras que las de bandas aparecen rayadas.

En la Fig. 4.11 se han ampliado las regiones de interés y se muestran ejemplos de soluciones numéricas asintóticamente estables, en total acuerdo con las predicciones de las ecuaciones de amplitud y fase: hexágonos H_π cerca del umbral, cuya proporción disminuye a medida que se atraviesa la zona de biestabilidad con bandas; sólo bandas irregulares para valores intermedios de μ , que coexisten en una amplia región con hexágonos H_0 , hasta que por encima de μ_{S+} desaparecen.

Para estudiar con mayor detalle el comportamiento biestable y demostrar la histéresis en el sistema, se ha variado gradualmente el parámetro de control ($\Delta\mu \sim 0.02$), dejando a cada paso que la estructura evolucione hasta alcanzar un estado estacionario. Este se utiliza como condición inicial para el μ siguiente. Partiendo del umbral se ha subido hasta un valor $\mu \sim 2.5$ para después bajarlo hasta el estado básico por debajo del umbral de Turing, completando así un ciclo. Los números de onda de mayor amplitud obtenidos en las simulaciones se han representado en la Fig. 4.12. Asimismo para que se comprendan mejor las sucesivas transiciones en la Fig. 4.13 se muestran los patrones y el espacio de Fourier correspondiente junto con los valores de q de los modos más importantes.

Existe histéresis en las dos regiones de biestabilidad bandas–hexágonos y en el rango de subcriticidad de los hexágonos. Por otro lado, la fuerte varia-

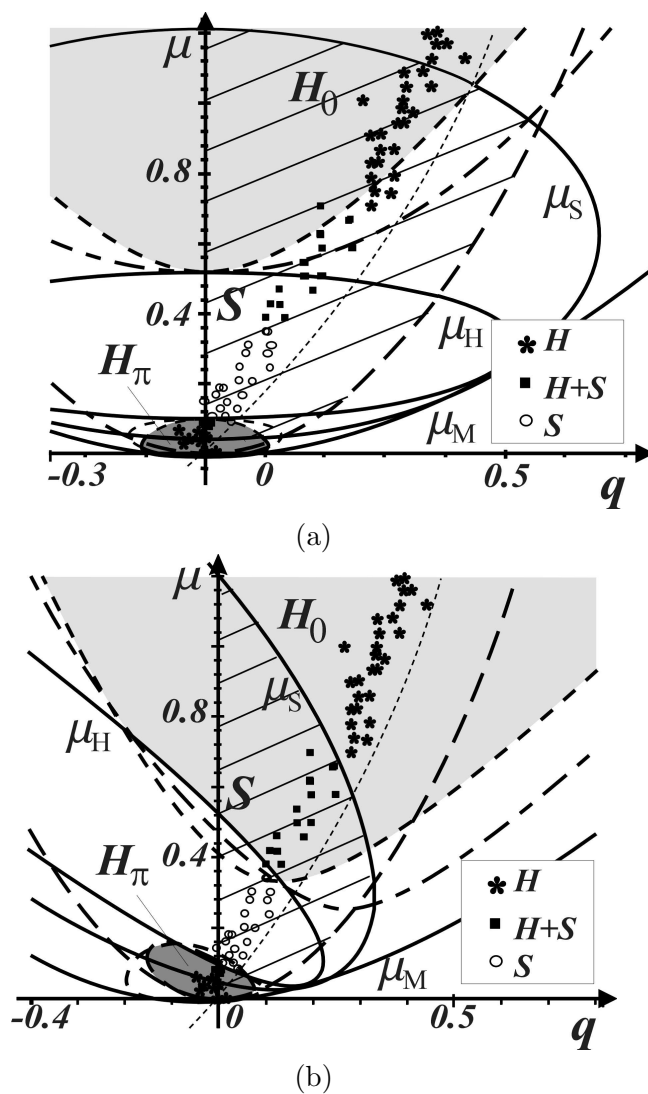


Figura 4.10: Selección del número de onda obtenido mediante simulación numérica del Brusselator para $A\eta = 1.59$. Las curvas representan los límites de las inestabilidades de amplitud y fase (a) despreciando los términos espaciales cuadráticos y (b) teniéndolos en cuenta.

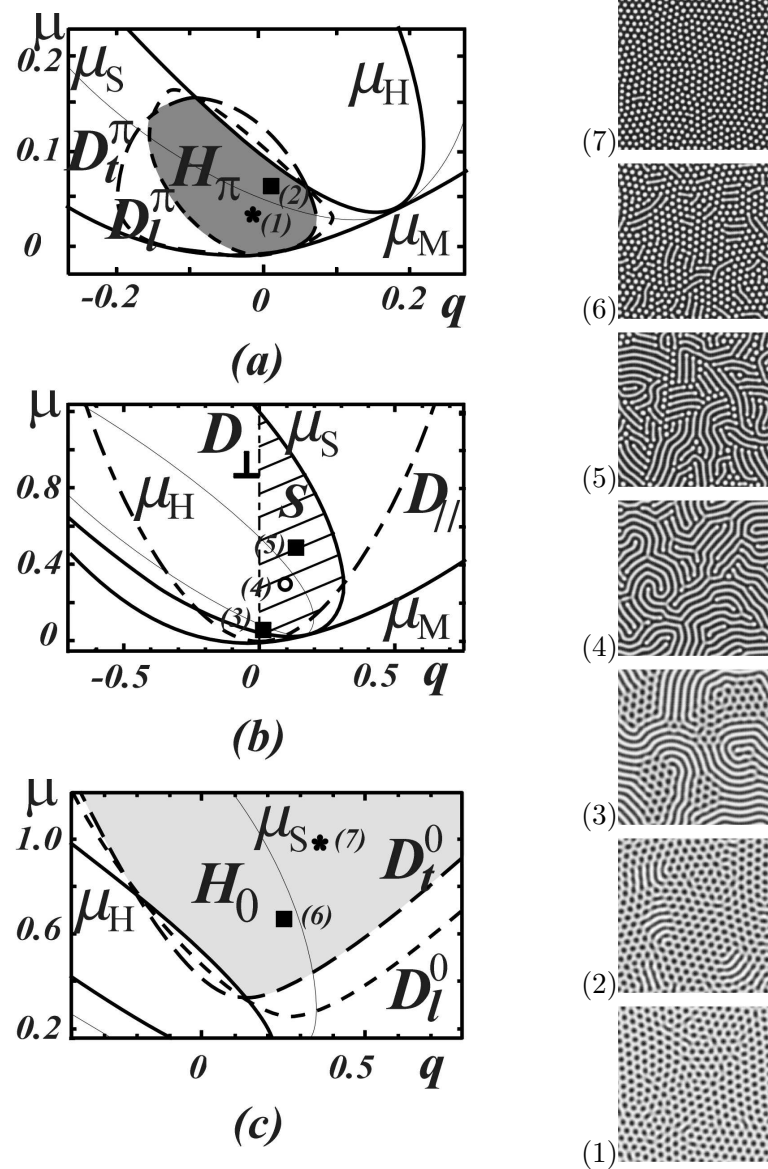


Figura 4.11: Regiones de estabilidad ampliadas para (a) H_π , (b) bandas, (c) H_0 . Indicados de 1-7 se muestran ejemplos de simulaciones para diferentes valores del parámetro de control. Su número de onda se ha representado en los diagramas analíticos siguiendo la notación de la Fig. 4.10.

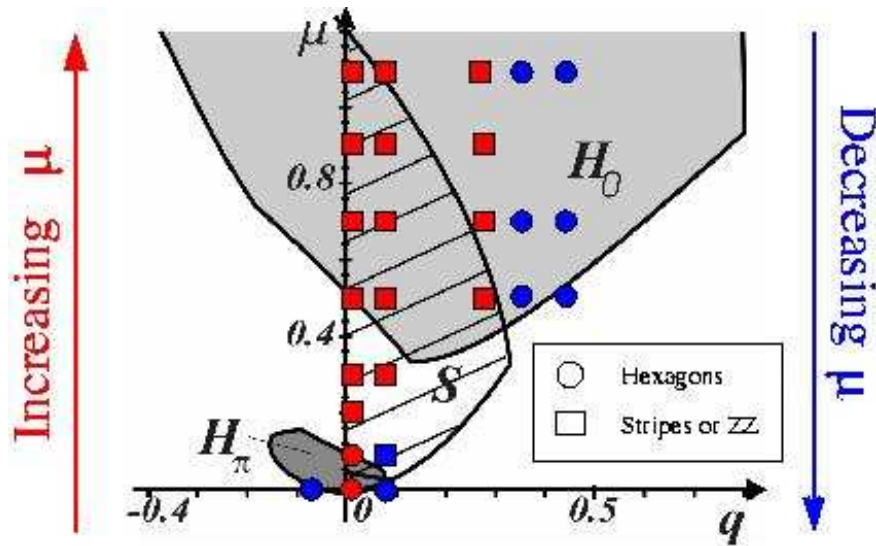


Figura 4.12: Números de onda de los modos más importantes en el espacio de Fourier para los patrones obtenidos de un cambio gradual del parámetro de control (véase la Fig. 4.13).

ción del número de onda al aumentar μ se manifiesta en una segunda forma de histéresis en la región en la que las bandas son la única solución estable ($\mu_{H-} < \mu < \mu_{H+}$): dependiendo de si aumentamos o disminuimos μ , las bandas sufren la inestabilidad de zig-zag o la de Eckhaus, respectivamente. Un fenómeno similar se produce en la transición hexágonos-cuadrados en la convección de Bénard-Marangoni: el número de onda disminuye al aumentar el calentamiento y se observa histéresis en el número de onda de los patrones [Schatz *et al.*, 1999].

Expliquemos detalladamente la Fig. 4.12 y el diagrama 4.13. Comenzamos nuestro ciclo en un valor por debajo del umbral de inestabilidad partiendo de condiciones iniciales random. Aunque para $\mu = 0$ ya se intuye un patrón irregular con $k = k_c$, los hexágonos H_π no surgen hasta encontrarnos ligeramente por encima del umbral. Puesto que es un modo casi marginal cerca de $\mu = 0$ aparece sin defectos. Esta estructura permanece estable en la región de biestabilidad ($\mu < \mu_{H-}$). El modo con $q = 0$ –probablemente por ser el más próximo a la diagonal– es seleccionado para formar un patrón de bandas que sufre la inestabilidad de zig-zag ya que

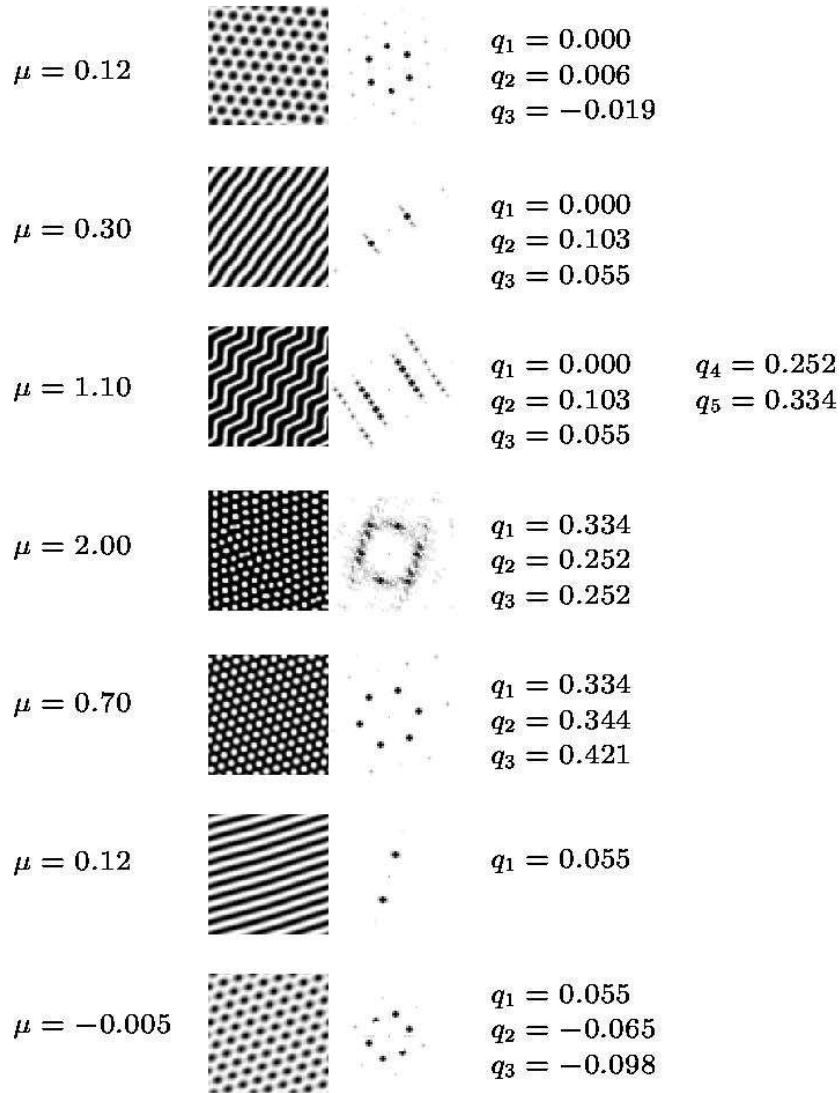


Figura 4.13: Soluciones numéricas del Brusselator al variar μ gradualmente. Se muestra su espacio de Fourier y los q 's de los modos de mayor amplitud.

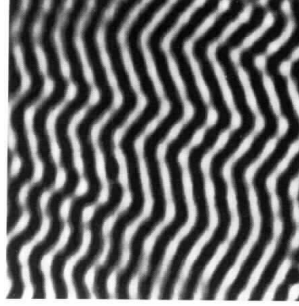


Figura 4.14: Estructura estable obtenida en la reacción CIMA mediante un aumento del parámetro de control equivalente al presentado en la Fig. 4.13 [Ouyang & Swinney, 1995].

$k < k_{opt}$. Cerca de esta transición (punto $\mu = 0.3$) la inestabilidad es todavía muy débil y tan sólo produce una ondulación de las bandas. Sin embargo, a medida que aumentamos μ (ejemplo para $\mu = 1.1$) la zig-zag se hace más rígida. Este procedimiento es análogo al utilizado experimentalmente para observar patrones de este tipo [Ouyang & Swinney, 1991a; Gunaratne *et al.*, 1994; Boissonade *et al.*, 1995]; el ejemplo de la Fig. 4.14 se obtuvo en la reacción CIMA colocándose en el centro de la región de bandas estables para luego disminuir $[MA]$ [Ouyang & Swinney, 1995].

En el espacio de Fourier, la inestabilidad de zig-zag excita de nuevos modos trasversales: primero dos modos simétricos respecto al inicial, luego cuatro, etc. Esto se debe a que produce una perturbación en la fase en la forma: $\phi \sim \cos(k_1 x)$, de manera que la amplitud queda:

$$A_1 \sim e^{i(kx+\phi)} \simeq e^{i(kx+\cos(k_1 x))} \simeq e^{ikx} \left(1 + e^{ik_1 x} + \frac{1}{2} e^{i2k_1 x} + \dots \right).$$

Estos son los armónicos que se obtienen en el espacio de Fourier, cuya amplitud crece al aumentar μ . Cuando los modos con mayor número de onda son los más intensos se excita un tercer modo por resonancia dando lugar a un patrón irregular de hexágonos H_0 ($\mu \sim 2.0$). Estos hexágonos son fuertemente achatados, bastante parecidos a los obtenidos en los experimentos (Fig. 3.12). Esto indica que ciertas condiciones de contorno o iniciales pueden seleccionar estos patrones no equiláteros, a pesar de no ser los más estables.

Al decrecer μ los defectos del patrón hexagonal desaparecen a la vez

que se selecciona un número de onda mayor ($\mu = 0.7$). Los hexágonos permanecen en la región de biestabilidad hasta que, por debajo de $\mu = \mu_{H+}$, aparecen bandas. A pesar de que se selecciona el número de onda más pequeño del patrón de hexágonos, éste es demasiado grande y las bandas sufren la inestabilidad de Eckhaus para reducir su k (patrón para $\mu = 0.12$).

Por debajo de la región de coexistencia, esta estructura es reemplazada por hexágonos H_π fuertemente distorsionados: el k es demasiado grande y para compensar, los otros dos modos tienen un número de onda menor al crítico, a la vez que los ángulos entre los dos modos son ligeramente diferentes de 60° . Se ha comprobado la subcriticidad de la inestabilidad ya que los H_π son estables hasta $\mu = -0.005$ (en muy buen acuerdo con el umbral calculado del análisis de amplitud).

En definitiva, el sistema acomoda el patrón para que su número de onda sea lo más cercano posible al óptimo. Para ello estabiliza hexágonos distorsionados y patrones zig-zag como en los experimentos. Puesto que k_{opt} crece con el parámetro de control, la zig-zag se puede interpretar como inestabilidad transversal para cambiar el número de onda de los hexágonos.

4.3 Fase de los hexágonos distorsionados

De manera análoga al caso de hexágonos equiláteros se pueden hallar las ecuaciones de la fase para el caso de hexágonos distorsionados, discutidos en el Capítulo 3. Para ello consideramos perturbaciones de amplitud y fase dependientes del espacio:

$$\begin{aligned} A_1 &= P(1 + a_1 + i\phi_1), \\ A_2 &= R(1 + a_2 + i\phi_2)e^{i\delta y}, \\ A_3 &= R(1 + a_3 + i\phi_3)e^{-i\delta y}, \end{aligned}$$

donde P y R son las soluciones del sistema de Ecs. (3.47a)-(3.47b). Por simplicidad, en esta sección no consideramos los términos espaciales, que complican considerablemente los cálculos. El cálculo detallado de los coeficientes de las ecuaciones de fase puede seguirse en el Apéndice C. Las ecuaciones para las perturbaciones se obtienen sustituyendo la solución en

las ecuaciones de amplitud:

$$\begin{aligned}
\dot{a}_1 &= v \frac{R^2}{P} (a_2 + a_3 - a_1) + \partial_{x_1}^2 a_1 - 2gP^2 a_1 - 2hR^2 (a_2 + a_3) \\
\dot{a}_2 &= vP (a_1 + a_3 - a_2) + \partial_{x_2}^2 a_2 \\
&\quad - 2gR^2 a_2 - 2hP^2 a_1 - 2hR^2 a_3 - \sqrt{3}\delta \partial_{x_2} \phi_2 \\
\dot{a}_3 &= vP (a_1 + a_2 - a_3) + \partial_{x_3}^2 a_3 \\
&\quad - 2gR^2 a_3 - 2hP^2 a_1 - 2hR^2 a_2 - \sqrt{3}\delta \partial_{x_3} \phi_3 \\
\dot{\phi}_1 &= -v \frac{R^2}{P} \Phi + \partial_{x_1}^2 \phi_1 \\
\dot{\phi}_2 &= -vP \Phi + \partial_{x_2}^2 \phi_2 + \sqrt{3}\delta \partial_{x_2} a_2 \\
\dot{\phi}_3 &= -vP \Phi + \partial_{x_3}^2 \phi_3 + \sqrt{3}\delta \partial_{x_3} a_3
\end{aligned} \tag{4.24}$$

donde Φ es de nuevo la fase total: $\Phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$. Este problema tiene asociados 6 autovalores: dos de ellos (correspondientes a las invarianzas bajo traslación) son marginales y dan la dinámica de fase; los otros cuatro corresponden a la fase total Φ y a los modos de amplitud, que están amortiguados y se pueden eliminar adiabáticamente. Igual que en la sección anterior quedan dos fases independientes: $\phi_x = -(\phi_2 + \phi_3)$ y $\phi_y = (\phi_2 - \phi_3)/\sqrt{3}$, que evolucionan de acuerdo con ecuaciones en la forma:

$$\dot{\phi}_i = \mathcal{D}_i^{klj} \partial_{kl}^2 \phi_j. \tag{4.25}$$

Las simetrías de reflexión $x \rightarrow -x$ y $y \rightarrow -y$ reducen a 6 el número de coeficientes, de forma que esa ecuación puede escribirse en forma matricial: $\partial_t \vec{\phi} = \mathcal{B} \cdot \vec{\phi}$, donde:

$$\mathcal{B} \equiv \begin{pmatrix} D_1 \partial_x^2 + D_2 \partial_y^2 & D_5 \partial_{xy}^2 \\ D_6 \partial_{xy}^2 & D_3 \partial_x^2 + D_4 \partial_y^2 \end{pmatrix} \tag{4.26}$$

Esta es la expresión general para la fase de los hexágonos distorsionados o de patrones rómbicos. Para los cuadrados, la simetría diagonal $x \rightarrow y$ da la condición adicional $D_1 = D_4$, $D_2 = D_3$, $D_5 = D_6$, de manera que sólo hay tres coeficientes independientes. Para los hexágonos equiláteros se recupera la Ec. (4.21).

Los coeficientes para el caso de los hexágonos achatados son [Peña &

Pérez-García, 2001b]:

$$\begin{aligned}
D_1 &= \frac{2P^2}{R^2 + 2P^2} + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2P^2}{R^2 + 2P^2} \right) (1 + \sqrt{3}\delta U(M + N)) \\
D_2 &= \frac{3}{4} \left(1 - \frac{2P^2}{R^2 + 2P^2} \right) [1 + \sqrt{3}\delta U(M - N)] \\
D_3 &= \frac{1}{4} [1 + \sqrt{3}\delta U(M - N)] \\
D_4 &= \frac{3}{4} [1 + \sqrt{3}\delta U(M + N)] \\
D_5 &= \frac{3}{2} \left(1 - \frac{2P^2}{R^2 + 2P^2} \right) [1 + \sqrt{3}\delta UM] \\
D_6 &= \frac{1}{2} (1 + \sqrt{3}\delta UM)
\end{aligned} \tag{4.27}$$

donde se ha definido:

$$U = \left[F^2 - E^2 - 2R^2 \frac{D^2}{C} (F + E) \right], \tag{4.28}$$

$$M = R^2 \frac{D^2}{C} - F, \quad N = R^2 \frac{D^2}{C} - E, \tag{4.29}$$

con:

$$C = v \frac{R^2}{P} + 2gP^2, \quad D = v - 2hP, \quad E = vP - 2hR^2, \quad F = vP + 2gR^2. \tag{4.30}$$

Las condiciones de estabilidad se obtienen a partir de los autovalores de \mathcal{B} . La expresión explícita no puede darse analíticamente, pero se ha calculado numéricamente.

En la Fig. 4.15 mostramos la curva de fase para el caso sencillo con $g = 1$, $h = 2$, $v = 1$ y $\alpha_i = 0$, analizado en el capítulo anterior. La curva límite de estabilidad de fase está representada en negro ahora como función de la desviación $\Delta\Theta$ definida en la Ec. (3.51). Fuera de los límites de estabilidad las distorsiones relajan lentamente hacia la banda estable. Si se compara con el diagrama de la Fig. 4.16 obtenido numéricamente por Gunaratne *et al.* [1994] se ve que las regiones de estabilidad son muy similares [Peña & Pérez-García, 2001b]. En principio deberían ser exactamente iguales, pero no es así porque dichos autores consideraron un

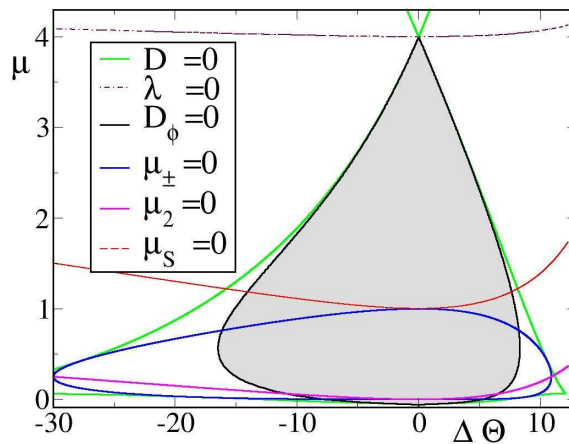


Figura 4.15: Región de estabilidad (sombreadas en gris) de los hexágonos distorsionados para $g = 1$, $h = 2$, $v = 1$ y $\alpha_i = 0$.

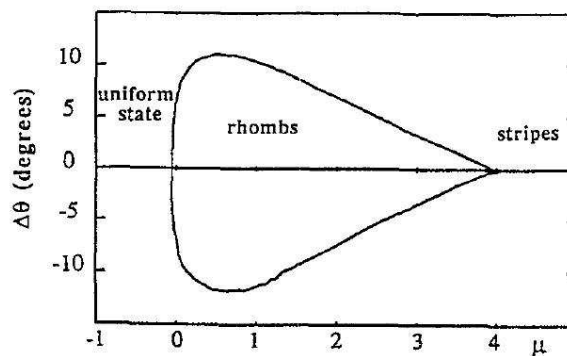


Figura 4.16: Diagrama de estabilidad obtenido numéricamente por Gunaratne *et al.* [1994]. Para los parámetros indicados en la Fig. 4.15.

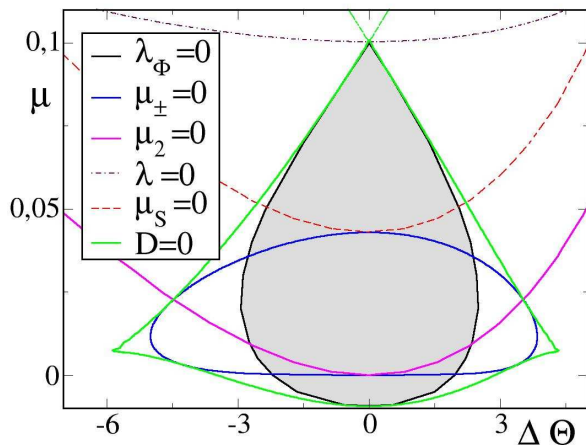


Figura 4.17: Regiones de estabilidad (sombreadas en gris) de los hexágonos distorsionados para el Brusselator ($A\eta = 1.59$) teniendo en cuenta la contribución de los términos espaciales cuadráticos. Igual que antes en la figura (a) se ha ampliado la zona cerca del umbral.

operador diferencial con invarianza rotacional que no es coherente a orden cúbico [Nepomnyashchy & Pismen, 1994].

La banda de ángulos permitidos depende del sistema considerado. Así, por ejemplo, para el Brusselator es un poco más pequeña como se ve en la Fig. 4.17 para $A\eta = 1.59$. El rango es muy parecido al de la reacción CDIMA, mostrado en la Fig. 3.14 (en torno a $|\Delta\Theta| \simeq 3^\circ$).

4.4 Conclusiones

Hemos analizado las inestabilidades de fase para bandas y hexágonos en el marco de las ecuaciones de fase. Para las primeras hemos comprobado que el análisis clásico no es suficiente para explicar los resultados de la integración numérica, ya que al orden considerado las curvas de inestabilidad de Eckhaus y zig-zag no tienen en cuenta el cambio del número de onda al aumentar el parámetro de control. En las simulaciones del Brusselator se ha obtenido que cerca de las regiones en que los hexágonos son estables, es posible que éstos aparezcan de forma transitoria para reajustar la longitud de onda del patrón [Peña & Pérez-García, 2001a]. Este mismo mecanis-

mo tiene lugar en la reacción CDIMA si se impone un patrón inicial de bandas con un número de onda suficientemente alejado del rango estable [Peña *et al.*, 2002].

Con respecto a los hexágonos, se han calculado las curvas de las inestabilidades de fase que, como sucedía para las de amplitud, son asimétricas si se consideran los términos espaciales cuadráticos. Así se explican las transiciones secundarias que sufren los patrones de Turing.

Se han derivado además las ecuaciones de fase para los hexágonos achataados analizados en el capítulo anterior. Se ha demostrado que son estables para una amplia banda de ángulos de distorsión. En el caso del Brusselator el rango es similar al medido en la reacción CIMA. El interés de este análisis va más allá de los sistemas de reacción–difusión, ya que es general para cualquier sistema que presenta hexágonos.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta primera parte de la tesis hemos analizado las estructuras estacionarias de Turing en el Bruselator cerca del umbral de inestabilidad. Para ello, aplicamos diferentes métodos analíticos y numéricos. Los resultados principales de este trabajo se resumen a continuación:

- Utilizando el método de las múltiples escalas hemos derivado las **ecuaciones de amplitud** para las soluciones observadas habitualmente en los experimentos: hexágonos y bandas. Hemos tenido en cuenta las modulaciones lentas en el espacio, no consideradas hasta ahora en el contexto de sistemas químicos [Kapral & Showalter, 1995; De Wit, 1999]. Para las bandas, estas modulaciones se describen con un término difusivo, como es habitual, pero la generalización de las ecuaciones para los hexágonos no es trivial: se tienen además términos espaciales cuadráticos, que por razones de simetría aparecen al mismo orden [Bragard, 1996; Echebarria & Pérez-García, 1998; Peña & Pérez-García, 2000].
- A partir de ellas hemos discutido la estabilidad relativa de las soluciones frente a perturbaciones homogéneas para diferentes valores de los parámetros del sistema, obteniendo en algunos casos coexistencia de bandas con hexágonos y fenómenos de histéresis. Nos hemos centrado en el caso en el que aparecen los *hexágonos reentrantes* de fase opuesta, ya que este comportamiento se da en la reacción CIMA.
- Se ha estudiado además la estabilidad frente a perturbaciones inhomogéneas, hallándose la **ecuación de difusión para la fase a**

partir de un análisis débilmente no lineal. Es ahí donde tienen mayor relevancia los nuevos términos espaciales, responsables de las modulaciones en la estructura. Dicha ecuación es bien conocida para el caso de bandas, pero sólo recientemente se ha discutido para hexágonos. Aunque la forma de esta ecuación puede deducirse también por argumentos de simetría [Zaleski, 1980], los coeficientes deben hallarse en cada sistema particular.

- A partir de ellos se han obtenido los diagramas de estabilidad de fase, en los que puede verse cómo las inestabilidades de fase restringen las regiones de estabilidad [Peña & Pérez-García, 2000]. En principio, los términos espaciales permiten la estabilidad de patrones con números de onda próximos, aunque diferentes del crítico, así como hexágonos ligeramente distorsionados. Se han determinado las regiones de estabilidad para las distintas estructuras y se ha discutido el efecto de las modulaciones espaciales. Más concretamente, se ha demostrado que los términos cuadráticos producen importantes correcciones en los umbrales de las inestabilidades secundarias y en los números de onda de las estructuras estables.
- Los diagramas analíticos de estabilidad se han contrastado con los resultados de las simulaciones directas del Bruselator. Se ha demostrado que los términos espaciales cuadráticos son de gran importancia para describir cuantitativamente las transiciones secundarias y la competición de las diferentes soluciones. De alguna manera, estos términos tienen en cuenta que el número de onda seleccionado crece con el parámetro de control [Peña & Pérez-García, 2000, 2001c]. Esto tiene especial interés porque también sucede en las reacciones CIMA y CDIMA y, por tanto, es de esperar que los resultados aquí obtenidos puedan extenderse a esos sistemas.
- Se han analizado con más detalle las inestabilidades de fase para bandas [Peña & Pérez-García, 2001a]. Las simulaciones numéricas del Bruselator ponen de manifiesto un mecanismo de inestabilidad a través de hexágonos transitorios, que se ha corroborado en experimentos realizados en la reacción CDIMA [Peña *et al.*, 2002].
- Finalmente, hemos aplicado este mismo análisis al caso de los hexágonos distorsionados, también observados en la reacción CIMA. Se

ha demostrado su estabilidad para ángulos de distorsión pequeños [Peña & Pérez-García, 2001c,b]. Este resultado es general y puede extenderse a cualquier sistema que presenta simetría hexagonal.

En definitiva, hemos resuelto algunas cuestiones sobre el análisis no lineal de las estructuras de Turing: el efecto de las modulaciones espaciales, la estabilidad de hexágonos no equiláteros, la dinámica de fase y algunos de los mecanismos de inestabilidad de fase para bandas.

Cuestiones pendientes

Quedan pendientes diversos problemas, entre los que cabe destacar el estudio de las modulaciones espaciales cerca de la interacción Turing–Hopf y el efecto que producen en la estabilidad de las soluciones calculadas por A. De Wit [1993].

Una extensión natural de este trabajo sería el análisis del modelo más realista de *Lengyel-Epstein* que, si bien no describe todos los fenómenos de la reacción CDIMA, permite algunas comparaciones cuantitativas. En ese caso el análisis de amplitud es numérico desde el inicio. Aunque esto complica bastante los cálculos y les resta claridad, permitiría hacer predicciones cuantitativas sobre la dinámica y sobre la estabilidad relativa entre las diferentes estructuras en el sistema experimental.

Parte II

Patrones de Turing dependientes del tiempo

Capítulo 6

Modelo químico para la inestabilidad de Onda

A. Turing [1952] demostró que los sistemas de reacción-difusión de tres o más variables pueden sufrir, además de la inestabilidad estacionaria, una *inestabilidad de Onda*, definida como una bifurcación supercrítica de Hopf que rompe las simetrías espacial y temporal de un estado estacionario y homogéneo. Dicha inestabilidad da lugar a patrones periódicos con una frecuencia y un número de onda definidos por los parámetros intrínsecos del sistema. Inestabilidades oscilatorias de este tipo se han estudiado en diversos sistemas físicos fuera de equilibrio: en convección con calentamiento unidimensional [Burguete, 1995; Vince, 1994], fluidos binarios [Bestehorn & Colinet, 2000], en electroconvección de cristales líquidos, óptica no lineal [Cross & Hohenberg, 1993], etc.

En esta segunda parte nos centraremos en el análisis de esta inestabilidad en sistemas de reacción-difusión, más concretamente en la formación de *ondas estacionarias*¹ por la interacción con una inestabilidad de Hopf homogénea. Este tipo de patrones surge, por ejemplo, en un sistema de *Belousov-Zhabotinsky* en forma de microemulsión a partir de la inestabilidad de Onda [Vanag & Epstein, 2001b, 2002]. Con anterioridad se habían observado también ondas de tipo Turing en algunas reacciones de *catálisis heterogénea*, por ejemplo, durante la disolución electroquímica de níquel en un medio ácido [Lev *et al.*, 1988], en la oxidación de ácido fórmico en un electrodo de platino [Strasser *et al.*, 2000] y durante la oxidación de

¹Recuérdese que por ondas estacionarias entendemos lo que en literatura inglesa se conoce como *standing waves*: un patrón periódico en tiempo y espacio, pero no viajero.

monóxido de carbono (CO) catalizada por platino [Jakubith *et al.*, 1990].

Esta última reacción ha sido una de las más estudiadas por tener aplicaciones industriales directas, por ejemplo, para controlar las emisiones de monóxido de carbono (recuérdese la reciente implantación de catalizadores en los coches). Durante los años ochenta se investigó su comportamiento temporal, observándose *oscilaciones periódicas* [Ertl *et al.*, 1982], *caos* [Razón *et al.*, 1986], e *hipercaos* [Ertl, 1991]. Posteriormente, el desarrollo de nuevas técnicas experimentales permitió explorar su complejo comportamiento espacio-temporal: espirales y *targets*, formación de ondas estacionarias y viajeras; incluso la transición a la turbulencia química [Jakubith *et al.*, 1990].

Puesto que, de acuerdo con los últimos experimentos [Oertzen *et al.*, 2000], la sincronización de las ondas viajeras por una oscilación homogénea da lugar a la formación de ondas estacionarias, en esta segunda parte de la tesis proponemos un modelo químico nuevo que presenta patrones similares en las proximidades de un punto de codimensión-2 (cod-2), entre una inestabilidad de Hopf homogénea y una de Onda. En este primer capítulo describimos el sistema experimental en el que se estudia la oxidación de CO catalizada por Pt y los ingredientes básicos que dominan su dinámica; en la Sección 6.2 discutimos brevemente los principales trabajos teóricos sobre este sistema. En la Sección 6.3 presentamos el nuevo modelo, cuyas características principales se ponen de manifiesto en el análisis lineal y cuya dinámica temporal se investiga en la Sección 6.4.

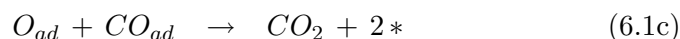
En el Capítulo 7 se trata la estabilidad lineal de los ciclos límite mediante un análisis de Floquet y se comparan estos resultados con las simulaciones numéricas uni y bidimensionales del modelo.

El análisis débilmente no lineal se presenta en el Capítulo 8, en el que se estudia la competición de las distintas soluciones a través del *formalismo de amplitud* y se comparan estos resultados con los de las simulaciones unidimensionales. Finalmente, se presentan las conclusiones en el Capítulo 9.

6.1 Oxidación de CO catalizada en $Pt(110)$

En el dispositivo experimental desarrollado para analizar la dinámica, la oxidación de CO tiene lugar sobre la superficie del catalizador en una cámara de alto vacío (UHV) en condiciones isothermas. El flujo continuo de reactivos (O_2 y CO) permite controlar las presiones parciales de cada especie, a la vez que elimina el producto (CO_2). Como catalizador se utiliza un

monocristal de platino que se limpia de impurezas previamente mediante un proceso de calentamiento–enfriamiento en un ambiente oxigenado, seguido de un bombardeo con un gas noble (argón, habitualmente). La reacción sigue el *mecanismo de Langmuir–Hinshelwood*, que comprende la adsorción de los gases (CO y O_2), la reacción en la superficie del catalizador y la desorción de los productos (CO_2) [Campbell *et al.*, 1980; Barteau *et al.*, 1981]:



donde $*$ representa un hueco libre de adsorción. Se tiene en cuenta que el oxígeno se adsorbe disociado y que su desorción es prácticamente despreciable.

En un principio, se estudió el comportamiento temporal de la reacción a partir de la producción neta de CO_2 utilizando métodos de espectrometría de masas, o bien a partir del promedio de la función de trabajo² medido con una sonda Kelvin (se pueden encontrar detalles de este método, por ejemplo, en la página <http://www2.rgu.ac.uk/subj/skpg/>). Ambos métodos son equivalentes, ya que tanto el ritmo neto como la función de trabajo son proporcionales a la concentración de oxígeno adsorbido [Ertl *et al.*, 1982]. Por otro lado, la técnica de difracción de electrones de baja energía (*low-energy electron diffraction*, LEED) resultó muy útil para determinar la configuración de la superficie y para demostrar los fenómenos de *reconstrucción* que tienen lugar en ella.

Para estudiar la dinámica espacio-temporal se desarrolló una nueva técnica denominada PEEM (*photoemission electron microscopy*), que consiste en irradiar la muestra con luz ultravioleta y detectar los fotoelectrones con métodos de microscopía electrónica [Rotermund *et al.*, 1990]. Gracias a ella se consigue una adecuada resolución espacial ($\sim 1\mu\text{m}$) y temporal (~ 25 ms), mucho más fina que las utilizadas anteriormente. Se mide directamente la función de trabajo, que está relacionada tanto con la energía de los

²La *función de trabajo* de una superficie se define como la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el nivel de vacío, es decir, que es el trabajo necesario para arrancar un electrón de la superficie. Varía con la adsorción de gases de momento dipolar no nulo. Puesto que el oxígeno adsorbido tiene un momento dipolar mucho mayor que el CO_{ad} , los cambios en la función de trabajo son aproximadamente proporcionales a la concentración de O_{ad} . Un fuerte decrecimiento en la función de trabajo indica la transición de un estado con predominio de O_{ad} a otro de CO_{ad} .

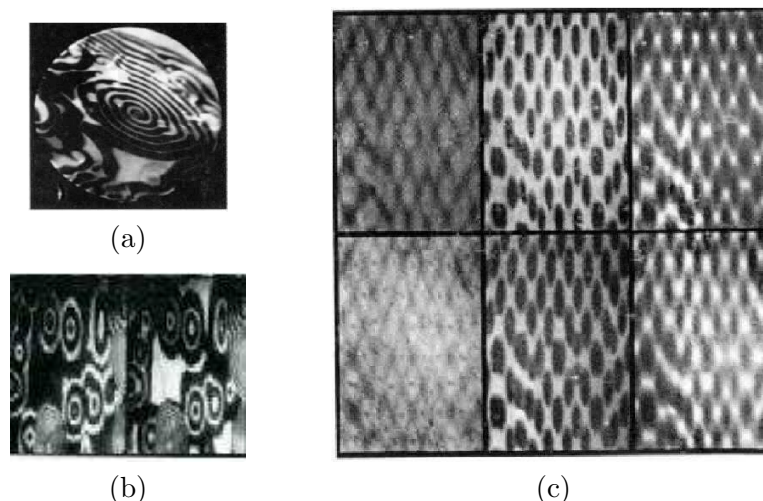


Figura 6.1: Patrones experimentales obtenidos en la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ utilizando la técnica PEEM [Jakubith *et al.*, 1990]: (a) espirales, (b) targets sobre un fondo oscilante, (c) secuencia temporal de una onda estacionaria.

electrones, como con la concentración de oxígeno adsorbido. En la Fig. 6.1 se muestran algunos ejemplos de los patrones observados: espirales, *targets* y ondas estacionarias ($\lambda \sim 10\mu m$).

La dinámica de este sistema está controlada por varios procesos: la reacción, la reconstrucción de la superficie, la formación de subcapas de oxígeno y el acoplamiento global. Veamos cuáles son las principales características de cada uno de ellos y qué papel juegan en la formación de las distintas estructuras.

Para las condiciones de presión y temperatura de los experimentos, el ritmo neto de producción de CO_2 ($r(CO_2)$) es proporcional al denominado coeficiente de *sticking*, definido como la probabilidad de que el oxígeno sea adsorbido en el primer hueco libre con el que choque. Esta probabilidad disminuye drásticamente cuando la concentración $[CO_{ad}]$ es suficientemente alta, mientras que la adsorción de CO no se ve afectada por el O_{ad} (inhibición asimétrica de la adsorción). Este sistema es biestable: hay un estado con alto $r(CO_2)$, caracterizado por una baja concentración $[CO_{ad}]$, y otro con una tasa de producción baja de CO_2 y alta $[CO_{ad}]$ [Ertl *et al.*, 1982].

Cuando la concentración de gases adsorbidos supera un cierto umbral,

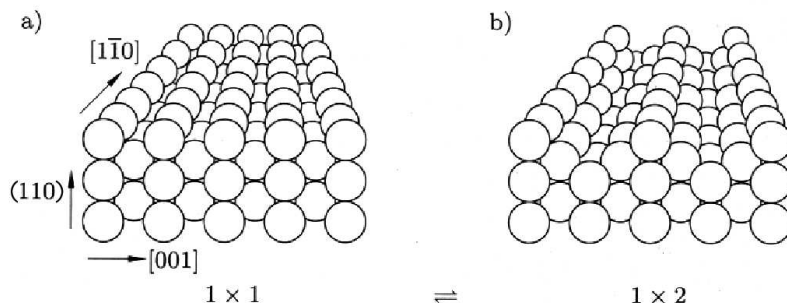


Figura 6.2: Configuraciones de la superficie de $Pt(110)$ (adaptado de [Argyris *et al.*, 1994]).

se produce un cambio estructural de la superficie, conocido como *reconstrucción*. En el caso más estudiado de un cristal de $Pt(110)$, el estado de mínima energía en ausencia de gases adsorbidos, —denotado (1×2) en la Fig. 6.2—, sufre una transición a otro estado (1×1) . La actividad catalizadora queda modificada, ya que la adsorción de oxígeno disminuye en el estado (1×2) . El hecho de que este proceso de reconstrucción se observara precisamente en la región de parámetros en que se dan las oscilaciones hizo pensar que ambos fenómenos se hallan directamente relacionados. Esta hipótesis fue confirmada experimentalmente por Ertl *et al.* [1982] y explicada con un argumento muy sencillo. Supongamos que regulando adecuadamente la presión parcial de CO se parte de un valor de $[CO_{ad}]$ tal que la superficie se encuentra en el estado (1×1) , aunque próximo al umbral de reconstrucción. En esta configuración, tanto el coeficiente de *sticking* como el ritmo neto $r(CO_2)$ son altos, de manera que $[CO_{ad}]$ disminuye. Cuando alcanza el valor umbral, la superficie se reconstruye en el estado (1×2) , para el cual $r(CO_2)$ es bajo; $[CO_{ad}]$ comienza entonces a crecer y vuelve a atravesar el umbral de transición al estado inicial (1×1) , completándose así una oscilación.

Las ondas estacionarias, observadas únicamente en presencia de oscilaciones homogéneas en otras zonas del catalizador, se deben a dos mecanismos. Por un lado, la formación de subcapas de oxígeno bajo la superficie favorece también la reconstrucción del estado (1×1) ; puesto que en esta fase la adsorción de oxígeno es alta, este proceso se podría interpretar como un *bucle de realimentación positivo* para el oxígeno adsorbido [Oert-

zen *et al.*, 1998]. El crecimiento de estas subcapas da lugar a estructuras similares a las ondas estacionarias, formadas por continuas reflexiones de ondas de $[O_{ad}]$. Por otro lado, el acoplamiento global contribuye a la sincronización de estas ondas gracias a las oscilaciones uniformes, que actúan como un *forzado paramétrico intrínseco* [Oertzen *et al.*, 2000]. La coexistencia espacial de ambos regímenes parece deberse a la inhomogeneidad de la superficie, que hace que las condiciones de reacción varíen de un punto a otro. Esto explicaría que las ondas estacionarias se desintegren en ondas viajeras cuando ocupan todo el patrón. Este comportamiento, entre otros, ha sido abordado en diferentes estudios teóricos que pasamos a resumir en la sección siguiente.

6.2 Trabajos teóricos previos

El primer modelo teórico que describe la biestabilidad y las oscilaciones de este sistema se debe a Krischer *et al.* [1992] y tiene en cuenta la cinética de reacción y la reconstrucción de la superficie. Consiste en tres ecuaciones diferenciales ordinarias: dos para las concentraciones de CO_{ad} y O_{ad} y una tercera para la proporción de la fase (1×1).

La simulación numérica de este modelo –incluyendo la difusión del CO – revela la propagación de frentes y de ondas espirales para parámetros similares a los del experimento [Nettesheim *et al.*, 1993]. Como la dinámica del oxígeno es muy rápida, la variable que representa su concentración se puede eliminar adiabáticamente, de manera que el modelo se reduce a tan solo dos ecuaciones diferenciales acopladas, de características muy similares al modelo de FitzHugh-Nagumo [Falcke *et al.*, 1992; Bär *et al.*, 1992]. En este sistema el CO_{ad} es el activador de dinámica rápida, mientras que la superficie actúa como variable inhibidora. Este modelo sencillo permite explicar, por ejemplo, la dinámica de las espirales en condiciones de forzado externo o cuando existen heterogeneidades locales en la superficie catalítica [Bär *et al.*, 1995; Eiswirth *et al.*, 1995; Hildebrand *et al.*, 1995].

Dado que la formación de ondas estacionarias no está recogida en el modelo de Krischer *et al.* [1992], diversos autores propusieron incluir un acoplamiento global. Así, por ejemplo, Levine & Zou [1992] supusieron que las presiones parciales eran proporcionales a la concentración media de las especies adsorbidas en la superficie. El análisis no lineal del modelo resultante indica la existencia de una pequeña región de ondas estacionarias

estables en las proximidades de un punto de cod-2 entre una bifurcación de Onda y una de Hopf [Levine & Zou, 1993]. Sin embargo, este resultado no explica las observaciones experimentales, ya que, se requiere un ajuste demasiado preciso de ciertos parámetros experimentales para obtener ondas estacionarias estables. Algo parecido ocurre con el modelo propuesto por Falcke *et al.*, en el que el término de acoplamiento global se deduce a partir de la ley del gas ideal [Falcke & Engel, 1994a; Falcke *et al.*, 1995].

Desde un punto de vista general, los sistemas oscilantes con acoplamiento global se pueden reducir a una ecuación de Ginzburg-Landau compleja (CGL) con un término de forzado lineal en la amplitud de la oscilación [Mertens *et al.*, 1993; Falcke & Engel, 1994b]. Mikhailov y colaboradores demostraron que al aumentar el parámetro de acoplamiento desaparece la turbulencia en favor de una oscilación homogénea más allá de la inestabilidad de Benjamin-Feir. Sin embargo, para valores adecuados de la fase del forzado es posible encontrar una región en la que se desarrollan ondas estacionarias de simetría hexagonal [Falcke *et al.*, 1995; Battogtokh & Mikhailov, 1996; Battogtokh *et al.*, 1997; Lima *et al.*, 1998].

A pesar del interés de este resultado, la formación de ondas en este modelo no está asociada a la interacción de oscilaciones homogéneas con ondas viajeras, como parece ocurrir en el sistema experimental. Oertzen *et al.* [2000] completaron el modelo de Krischer *et al.* [1992] con un término de acoplamiento global, similar al de Falcke & Engel [1994a], y con una ecuación más para la evolución de las subcapas de oxígeno. Los resultados de la integración numérica son comparables con los experimentales y demuestran la sincronización de las ondas viajeras con las oscilaciones uniformes, gracias al acoplamiento del gas. Sin embargo, ciertos aspectos no se explican con este modelo, entre ellos la duplicación de la longitud de onda de las ondas estacionarias obtenidas en los experimentos. Hasta el momento sólo se ha estudiado numéricamente, ya que su complejidad dificulta considerablemente los cálculos.

Resultaría pues de utilidad el estudio de modelos simples con mecanismos de inestabilidad análogos a los que subyacen en los sistemas experimentales. En los últimos años se han propuesto varios modelos que sufren la inestabilidad de Onda [Zhabotinsky *et al.*, 1995; Musslimani & Pismen, 2000; Nicola *et al.*, 2000]; en los dos últimos trabajos se ha investigado la dinámica cerca de un punto de cod-2 entre las bifurcaciones de Turing y de Onda, obteniendo cuasicristales e interfaces entre modos distintos. En la

sección siguiente proponemos un modelo en el que las ondas estacionarias se deben a la interacción de un modo cero (inestabilidad de Hopf) y un modo con número de onda finito (inestabilidad de Onda).

6.3 Modelo teórico

El modelo que presentamos a continuación está basado en un esquema de tres ecuaciones de reacción-difusión, utilizado por S. Krömker [1997] para estudiar la inestabilidad de Onda, que había recibido poca atención hasta entonces [Levine & Zou, 1993; Zhabotinsky *et al.*, 1995]. Esa autora obtuvo numéricamente soluciones de tipo ondas estacionarias, pero no investigó los mecanismos que las producen. Además su modelo no se basaba en un esquema de reacción coherente, lo que reducía su interés a una formulación matemática.

Con ligeras modificaciones que explicamos en este apartado, hemos desarrollado un modelo similar al de Krömker [1997] que se deriva del esquema de reacción de la Fig. 6.3, que incluye los siguientes procesos:

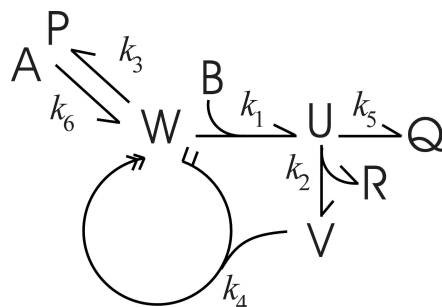


Figura 6.3: Esquema de reacción asociado al modelo teórico. El número de ramas en la punta de las flechas indica la cantidad producida, mientras que en el extremo opuesto representa la cantidad consumida.

Las reacciones (6.2a) y (6.2f) representan los procesos de adsorción en la superficie, que dependen directamente de las presiones parciales de los gases A y B (p_{O_2} y p_{CO}) controlables externamente. Las especies R , P y Q son productos que no intervienen en la dinámica. Las tres variables intermedias, U , V y W , pueden asociarse a $[CO_{ad}]$, a la proporción de la fase (1×1) y a $[O_{ad}]$, respectivamente. El oxígeno interviene en un bucle de autocatálisis que representaría la formación de subcapas bajo la superficie que favorece la fase (1×1) , en la que la adsorción del oxígeno es alta. El segundo lazo de realimentación involucra a las tres especies y estaría asociado a las oscilaciones (recuérdese la Sección 6.1): el aumento de la concentración de O_{ad} produce la reconstrucción de la fase (1×2) , en la que la $[CO_{ad}]$ crece, favoreciendo a su vez la transición al estado (1×1) . Si a esto añadimos la difusión molecular, la evolución de las tres variables dinámicas, viene descrita por el sistema³:

$$\begin{aligned}\partial_\tau[U] &= -(k_5 + k_2)[U] + k_1[B][W] + \tilde{D}_U \tilde{\nabla}^2[U], \\ \partial_\tau[V] &= k_2[U] - k_4[V][W]^2 + \tilde{D}_V \tilde{\nabla}^2[V], \\ \partial_\tau[W] &= k_6[A] - (k_1[B] + k_3)[W] + 2k_4[V][W]^2 + \tilde{D}_W \tilde{\nabla}^2[W].\end{aligned}\tag{6.3}$$

Para simplificar el modelo y facilitar los cálculos analíticos, consideramos en lo que sigue $k_5 = k_2$. Se toman las coordenadas adimensionales:

$$\begin{aligned}t &= k_2\tau, \\ \nabla^2 &= \frac{\tilde{D}_x}{k_2} \tilde{\nabla}^2,\end{aligned}$$

se reescalan las amplitudes:

$$U = \left(\frac{k_4}{k_2}\right)^{1/2} [U], \quad V = \left(\frac{k_4}{k_2}\right)^{1/2} [V], \quad W = \left(\frac{k_4}{k_2}\right)^{1/2} [W],\tag{6.4}$$

y se definen los parámetros:

$$\begin{aligned}A &= \frac{k_6}{k_2}[A], & B &= \frac{1}{3} \frac{k_1}{k_2}[B], & p &= \frac{k_3}{k_2}, \\ D_u &= \frac{\tilde{D}_U}{\tilde{D}_W}, & D_v &= \frac{\tilde{D}_V}{\tilde{D}_W},\end{aligned}\tag{6.5}$$

³En el modelo de S. Krömker hay un factor $2k_2$ en la primera ecuación que no se explica con ningún esquema de reacción. Para solucionar este problema hemos introducido el proceso (6.2e), que representa la desorción de CO .

de manera que el modelo en función de los parámetros reescalados y de las nuevas variables queda:

$$\begin{cases} \dot{U} = -2U + 3BW + D_u \nabla^2 U \\ \dot{V} = U - VW^2 + D_v \nabla^2 V \\ \dot{W} = A - (3B + p)W + 2VW^2 + \nabla^2 W \end{cases} \quad (6.6)$$

Este sistema tiene un punto fijo, $(U_s, V_s, W_s) = (3BA/2p, 3Bp/2A, A/p)$, de cuya estabilidad nos ocupamos en el siguiente apartado.

6.3.1 Análisis lineal

De forma similar a como hicimos para el Bruselator, analizamos la estabilidad lineal del estado estacionario y homogéneo frente a pequeñas perturbaciones. De nuevo B será el parámetro de control, aunque estudiaremos las distintas bifurcaciones que tienen lugar al variar el parámetro A . Las ecuaciones de evolución para las perturbaciones, $\mathbf{u} = (u, v, w)^T$, son:

$$\dot{\mathbf{u}} = \mathcal{L}\mathbf{u} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix} \mathbf{I}(\mathbf{u}) \quad (6.7)$$

donde el operador lineal es:

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} -2 - D_u k^2 & 0 & 3B \\ 1 & -\frac{A^2}{p^2} - D_v k^2 & -3B \\ 0 & 2\frac{A^2}{p^2} & 3B - p - k^2 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

y la parte no lineal depende de la función:

$$\mathbf{I}(\mathbf{u}) = -\frac{1}{2} \frac{Bp}{A} w^2 - 2\frac{A}{p} vw - vw^2. \quad (6.9)$$

El problema lineal de autovalores, $(\sigma \mathbf{I} - \mathcal{L}) \mathbf{u} = \mathbf{0}$, es considerablemente más complicado que el del Bruselator. De entrada, la ecuación característica es cúbica en este caso (véase el análisis general en el Apéndice B):

$$\sigma^3 + a_1 \sigma^2 + a_2 \sigma + a_3 = 0, \quad (6.10)$$

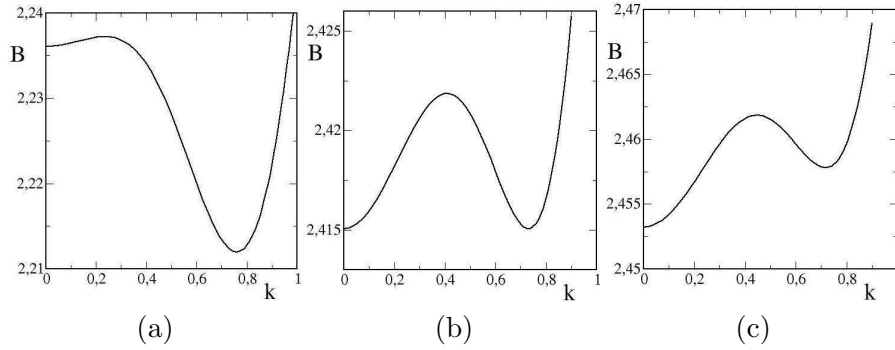


Figura 6.4: Curvas marginales. (a) bifurcación de Onda para $A = 2.0$, (b) punto de codimensión-2 ($A = 2.124$) y (c) bifurcación de Hopf en $A = 2.15$.

con los coeficientes:

$$a_1 = -\text{tr}(\mathcal{L}), \quad a_2 = \sum_{j=1}^3 |\mathcal{L}_j|, \quad a_3 = -\det(\mathcal{L}). \quad (6.11)$$

Aquí $|\mathcal{L}_j|$ denotan los determinantes principales del operador lineal, definidos como los determinantes de las submatrices que resultan de eliminar la fila y la columna j .

Cuando la parte real de alguno de los autovalores se hace positiva el sistema sufre una inestabilidad que dará lugar a un patrón estacionario u oscilante, dependiendo de si dicho (o dichos) autovalor es real o complejo (véanse los detalles en el Apéndice A). En la primera parte de la tesis ya analizamos un caso estacionario típico. La condición $\det(\mathcal{L}) = 0$ determina la curva marginal, $B = B(k)$, cuyo mínimo corresponde al punto crítico de la inestabilidad de Turing.

Si la parte imaginaria del autovalor no es cero, se rompe la simetría temporal dando lugar a un estado oscilante. La condición marginal de este tipo de inestabilidades se obtiene al sustituir $\sigma = i\omega$ en la ecuación característica y separar las partes real e imaginaria. La frecuencia que se obtiene es $\omega = \pm\sqrt{a_2}$, mientras que la curva marginal se calcula despejando $B = B(k)$ de la relación $a_1 a_2 - a_3 = 0$ (detalles en la Sección A.4). Si el mínimo (modo crítico) se da para $k = 0$ el sistema sufre la *inestabilidad de Hopf* (oscilación homogénea); si se da para $k \neq 0$, se produce una *inestabilidad de Onda*, que rompe además la simetría espacial (ondas viajeras o estacionarias, dependiendo de la dinámica no lineal).

Para el rango de parámetros estudiado, las únicas inestabilidades que aparecen son las oscilatorias, ya que los umbrales de la inestabilidad de Turing son siempre extremadamente altos. En lo que sigue se han fijado los parámetros $D_u = 5$, $D_v = 0.05$ y $p = 1$ y se ha estudiado el tipo de bifurcación que se produce al variar A y B . En la Fig. 6.4 se mostraban varios ejemplos representativos de curvas marginales: (a) inestabilidad de Onda, (b) punto de cod-2 y (c) la bifurcación de Hopf. (Nótese que ambas inestabilidades están asociadas al mismo autovalor.)

En la Fig. 6.5 se han representado los umbrales lineales en función de A para las inestabilidades de Onda (B_c^O en rojo) y de Hopf (B_c^H en azul). (El umbral para la inestabilidad de Turing queda fuera del rango representado). La línea discontinua indica que $k = 0$ es un máximo de la curva marginal en lugar de un mínimo. Para $A < 0.57$ (punto 1) y $A > 2.15$ (punto 3) la bifurcación primaria es la Hopf, mientras que entre ambos puntos tiene lugar la bifurcación de Onda. En esta misma gráfica apreciamos que en el punto 1 el modo $k = 0$ se convierte en un máximo y aparece un mínimo para $k = k_{min}$ (con $k_{min} \rightarrow 0$ si $A \rightarrow 0.57$). El mínimo y el máximo se separan ligeramente a medida que A aumenta hasta que en el punto 2 el modo cero vuelve a ser mínimo y aparece un máximo entre los dos mínimos. El valor crítico B_c^H decrece hasta que los dos mínimos son iguales en el punto de cod-2 indicado como punto 3 (Fig. 6.4b). A partir de él $B_c^O > B_c^H$ y vuelve a producirse la bifurcación de Hopf, hasta que en el punto 4 el mínimo $k = k_{min}$ desaparece.

En la Fig. 6.6a se ha representado el número de onda del mínimo para $A < 0.57$ y $A > 2.15$. En ella se aprecia claramente que el punto 3 es de cod-2, mientras que el punto 1 es un punto degenerado de orden superior. Por último, si comparamos la frecuencia de los modos $k = 0$ y $k = k_{min}$, se observa que la del primero siempre es menor, aunque muy próxima a la del segundo modo.

6.4 Comportamiento temporal

Antes de analizar con detalle la dinámica espacio-temporal, conviene estudiar los diversos regímenes temporales por la posible relación con dicha dinámica. En primer lugar, hemos integrado el modelo (6.6) sin la parte espacial con un método de Runge-Kutta de quinto orden para encontrar las soluciones periódicas y las bifurcaciones que sufren.

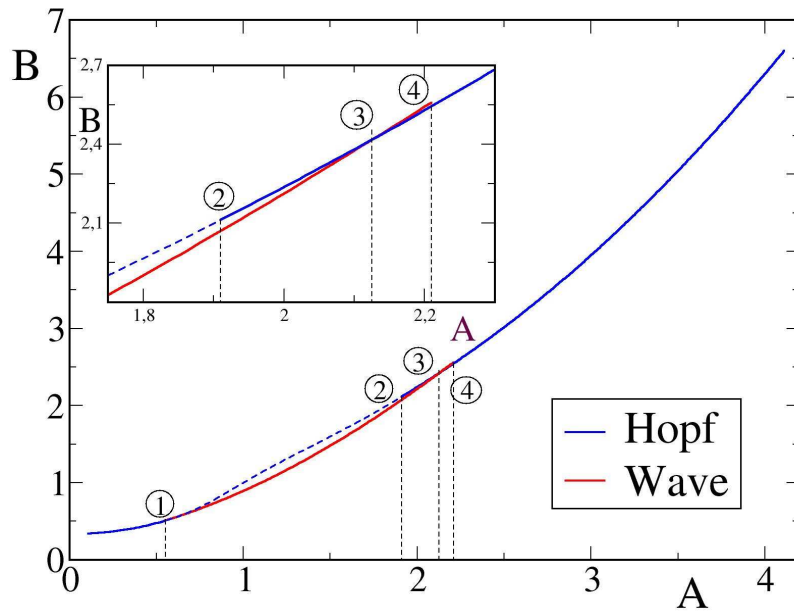


Figura 6.5: Umbrales de las inestabilidades primarias (curvas en trazo continuo): la línea azul para la Hopf y roja para la inestabilidad de Onda. La parte discontinua de la curva azul indica que ahí el modo $k = 0$ es un máximo.

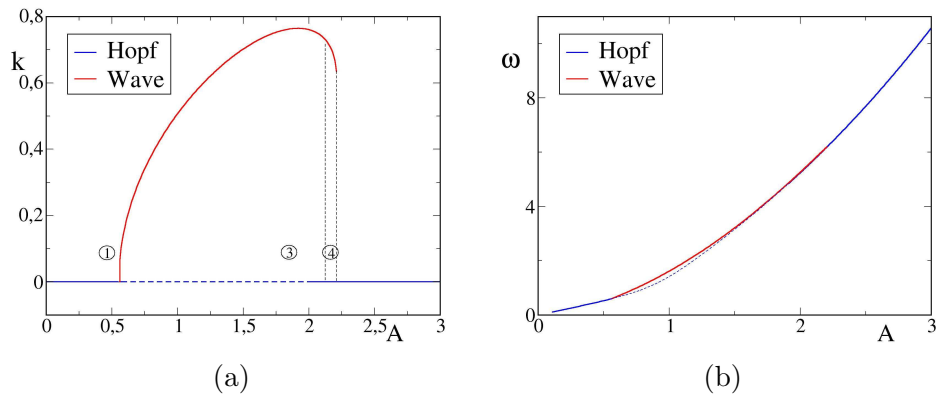


Figura 6.6: (a) Número de onda y (b) frecuencia de los modos críticos, siguiendo la notación de la Fig. 6.5.

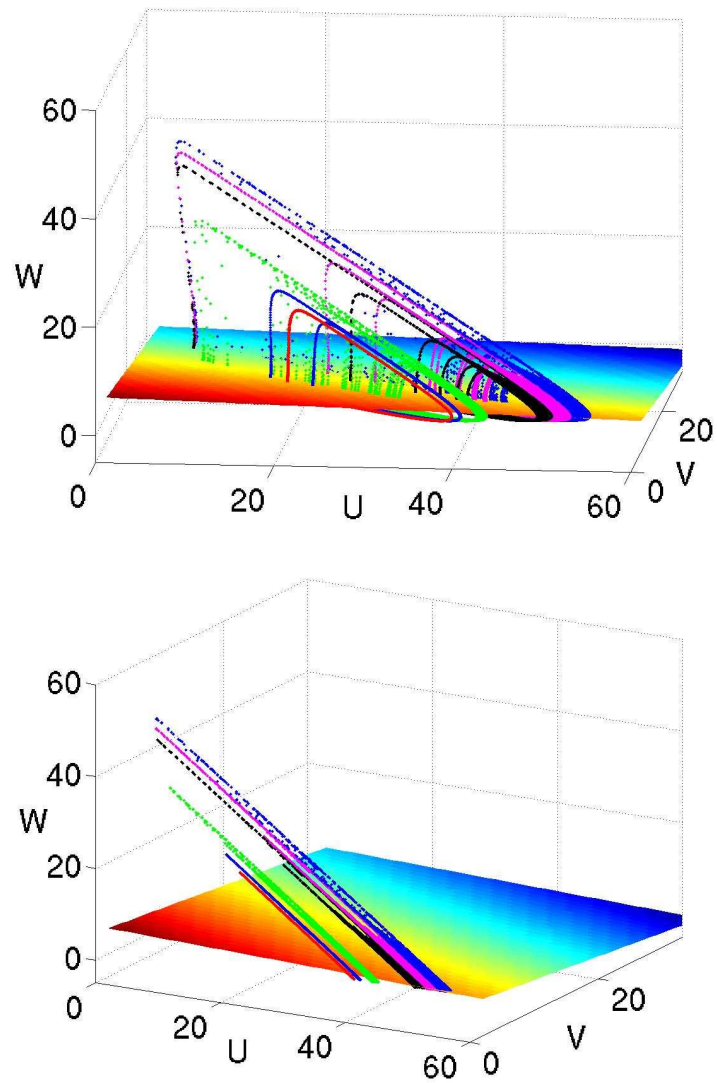


Figura 6.7: Sección de Poincaré con algunos atractores para $A = 3.0$.

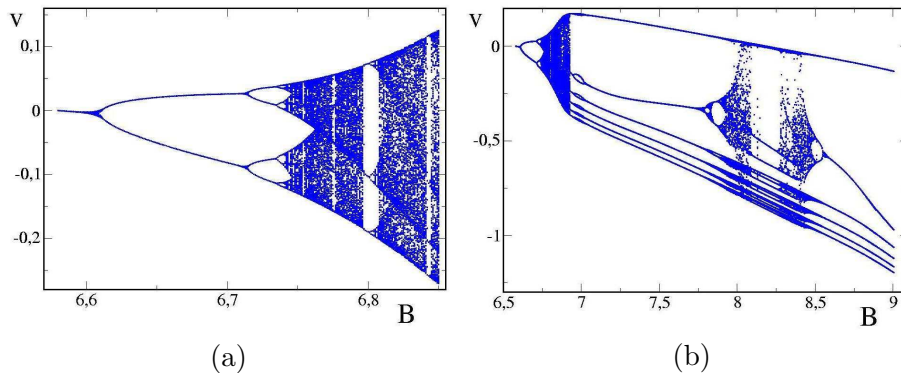


Figura 6.8: Diagrama de bifurcaciones para $A = 3.0$.

A la derecha del punto de cod-2 ($A > 2.125$) el sistema sufre una bifurcación supercrítica de Hopf, que da lugar a un ciclo límite estable. Sin embargo, a medida que nos alejamos del umbral, el sistema sigue la ruta al caos por duplicación de periodo. Para calcular el diagrama de bifurcaciones se ha utilizado la *sección de Poincaré* mostrada en la Fig. 6.7 junto con algunos atractores a modo de ejemplo (nótese que son prácticamente bidimensionales). Recordemos brevemente en qué consiste la técnica de la sección de Poincaré. Para un sistema con un espacio de fases N -dimensional, $\dot{x} = f(x)$, se define la sección de Poincaré como una hipersuperficie de dimensión $(N - 1)$ transversal al flujo, es decir, que ninguna trayectoria que la corta es paralela a ella. Se utiliza habitualmente para demostrar la existencia de soluciones periódicas en un sistema dinámico y estudiar su estabilidad. A partir de las intersecciones con las trayectorias se construye el llamado *mapa de Poincaré*, $x_{k+1} = P(x_k)$, que tiene una dimensión menos que el sistema original. Resulta particularmente útil cuando el espacio de fases es tridimensional, ya que en ese caso la sección de Poincaré se reduce a un plano; las soluciones periódicas se convierten en puntos fijos del mapa de Poincaré y es más sencillo determinar las bifurcaciones que se producen.

A modo de ejemplo, presentamos a continuación los resultados del caso $A = 3.0$, para el cual la transición al caos se produce a partir de $B = 6.6$. Aunque se ha demostrado también que los *exponentes de Lyapunov* son positivos, basta mirar la Fig. 6.8a para ver las cascadas de duplicación, típicas de esta ruta. De hecho, este diagrama es muy parecido al del mapa logístico; por ejemplo, se aprecian claramente las ventanas de periodo tres

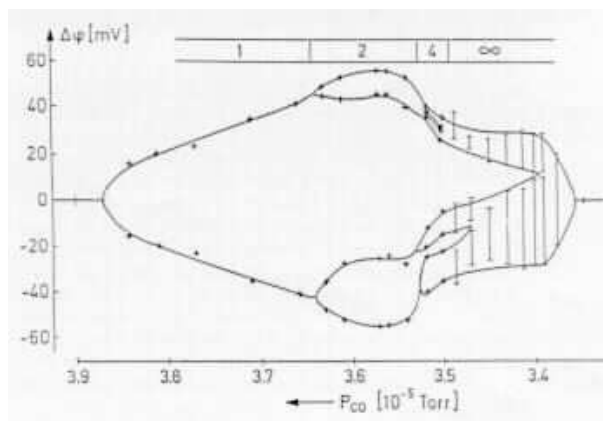


Figura 6.9: Ruta al caos por duplicación de periodo en la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ (de la Ref. [Eiswirth, 1993]).

($B = 6.8$), que demuestran la existencia de caos [Li & Yorke, 1975]. Lejos del umbral de inestabilidad, existen extensas regiones de periodo seis, separadas por dos regímenes caóticos, que presentan una curiosa simetría: la primera banda caótica comienza por duplicación de periodo y termina por intermitencia, mientras que en la segunda ocurre lo contrario (Fig. 6.8b). La ruta al caos por duplicación de periodo se observó en la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ para valores cercanos a los que dan lugar a ondas estacionarias (véase la Fig. 6.9 obtenida por Eiswirth *et al.* [1988]). Por esta razón, los resultados del modelo que estamos analizando pueden servir para comprender la dinámica de este sistema experimental.

Aunque en nuestro trabajo nos vamos a centrar en la región más próxima al punto de cod-2, hemos estudiado el rango $A < 0.57$, en el que también se da la inestabilidad de Hopf. Cerca del umbral, el sistema sigue la ruta al caos por duplicación de periodo, igual que antes, pero a medida que aumentamos el parámetro de control, se producen diversas bifurcaciones que degeneran en un ciclo límite constituido por dos ramas asociadas a escalas temporales muy diferentes. En la Fig. 6.10 se muestra el caso $A = 0.5$, $B = 1.3$, a modo de ejemplo. Este comportamiento se debe a la proximidad de $A = 0$, que corresponde a un punto singular en el que todos los puntos del eje V , $(U, V, W) = (0, V_s, 0)$ son puntos fijos estables. La dinámica temporal en estas condiciones tiene cierto parecido con un comportamiento

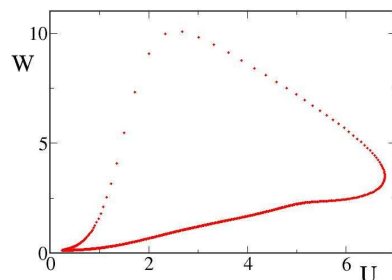


Figura 6.10: Ciclo límite anarmónico para $A = 0.5$ y $B = 1.3$.

excitable, ya que para condiciones iniciales (C.I.) próximas al eje las trayectorias decaen rápidamente hacia él, mientras que recorre trayectorias cada vez más amplias a medida que las C.I. están más alejadas.

6.5 Conclusiones

El modelo propuesto, basado en un sencillo esquema reactivo, presenta muchos puntos en común con los mecanismos sugeridos para explicar los fenómenos que se dan durante la oxidación de CO catalizada por una superficie de platino: presenta un punto de codimensión-2 Onda-Hopf, cerca del cual interaccionan un modo cero y un modo k_c , y además sigue la ruta al caos por duplicación de periodo.

Capítulo 7

Simulaciones numéricas del modelo

En este capítulo estudiamos el comportamiento espacio–temporal del modelo (6.6) mediante simulaciones numéricas en una (1D) y en dos dimensiones (2D). De la gran cantidad de fenómenos que presenta este sistema, sólo analizamos aquí unos pocos, quedando otros muchos para investigaciones futuras. Nos centraremos principalmente en las ondas estacionarias que se forman lejos del umbral y en las transiciones secundarias que sufren. Para explicarlas utilizaremos el análisis de Floquet, que permite calcular la estabilidad de los ciclos límite frente a perturbaciones de número de onda finito. Estos resultados se compararán con los del análisis de Fourier de las simulaciones.

7.1 Caso unidimensional

El método pseudo–espectral utilizado es el mismo que se usó para la simulación del Bruselator: se discretiza el operador laplaciano y se resuelve la parte no lineal en el espacio de Fourier al orden más bajo [Bestehorn, 1995]. Se ha considerado como condición inicial un patrón de amplitud aleatoria, y promedio variable en torno al valor del estado estacionario y homogéneo y se ha discretizado el espacio en mallas de 128 y 512 puntos, para comprobar que el tamaño no influye sobre los resultados. Se ha tomado $\Delta x \simeq 0.7$ y un paso temporal de $\Delta t = 0.001$. Los resultados se resumen en la gráfica de la Fig. 7.1; en ella se aprecia que las inestabilidades primarias coinciden con

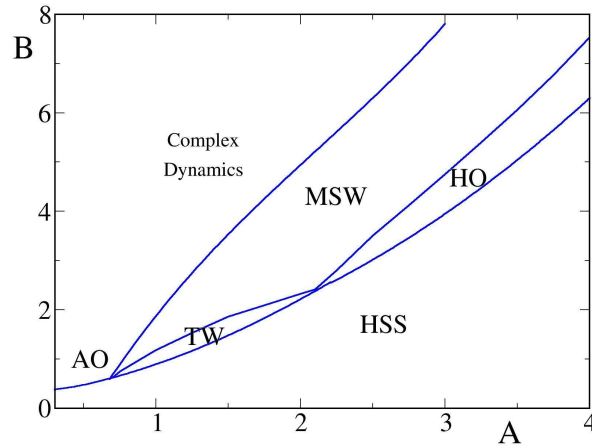


Figura 7.1: Soluciones numéricas unidimensionales obtenidas por integración directa del modelo al variar los parámetros A y B : *HSS* indica el estado estacionario y homogéneo, *HO* las oscilaciones homogéneas, *AO* oscilaciones anarmónicas, *TW* ondas viajeras y *MSW* ondas estacionarias moduladas por $k = 0$ (véase el texto).

los umbrales calculados en el análisis lineal (Fig. 6.5), de los que difieren en tan solo en un factor 10^{-2} , mientras que por debajo de éstos, se tiene el estado estacionario y homogéneo (HSS).

Cerca de los umbrales de inestabilidad de Hopf se obtienen oscilaciones homogéneas sincronizadas espacialmente para tiempos de simulación suficientemente largos ($T \simeq 500 - 1000$ u.t.). En las Figs. 7.2 se muestran dos ejemplos, uno para $A = 0.5$ y otro para $A = 3.0$. Las secuencias temporales de las tres variables, presentan diferencias cualitativas: en el segundo caso la oscilación es bastante regular y uniforme en el espacio, mientras que en el primero es muy anarmónica y menos homogénea. Por otro lado, sus frecuencias difieren en un factor 10 tal como predecía el análisis lineal (véase la Fig. 6.6b).

Puede parecer que para $A = 0.5$ las oscilaciones son aperiódicas, a juzgar por la secuencia temporal de W . El responsable es el ciclo límite fuertemente anarmónico que subyace bajo este comportamiento y que presenta una rama extremadamente rápida (recuérdese la Fig 6.10). Sería interesante demostrar que la difusión que acopla los osciladores “autónomos” produce en este caso un comportamiento caótico o incluso turbulento para valores

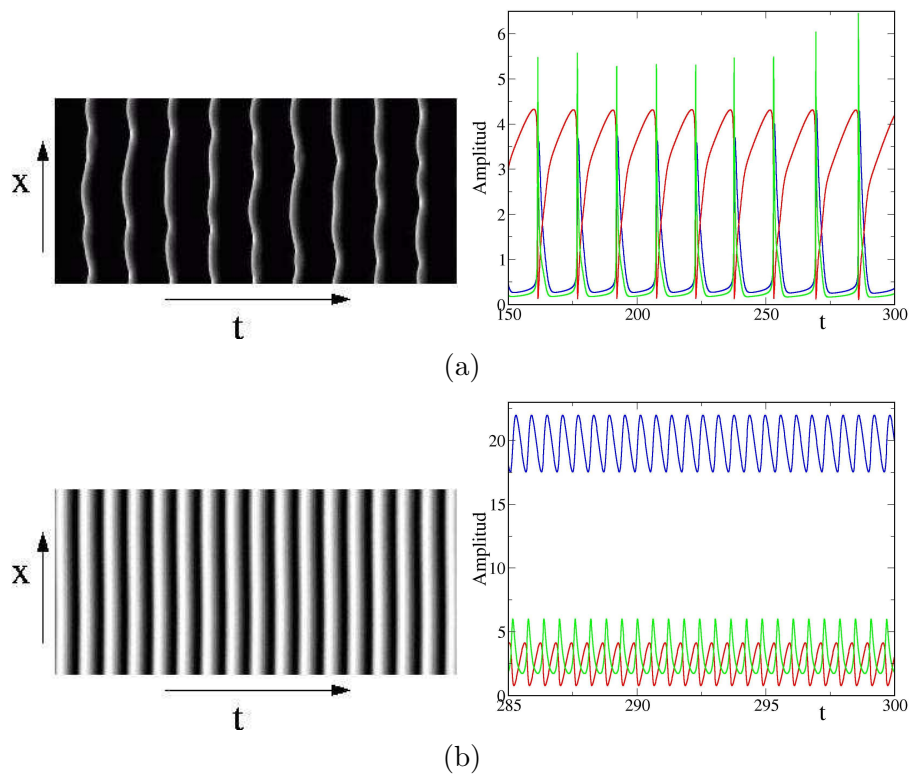


Figura 7.2: Simulaciones numéricas por encima de los umbrales de Hopf. A la derecha se muestra la evolución temporal de las tres variables en un punto cualquiera del patrón: U en azul, V en rojo y W en verde. (a) $A = 0.5$, $B = 1.0$; (b) $A = 3.0$, $B = 4.4$.

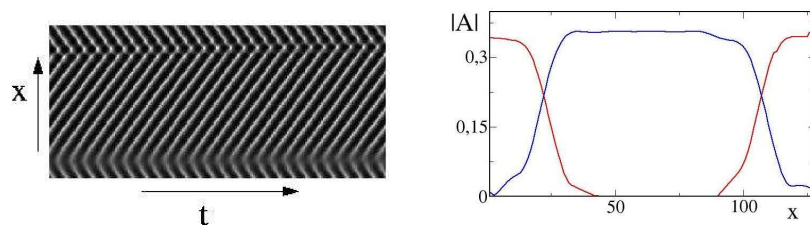


Figura 7.3: Onda viajera obtenida para $A = 1.5$ y $B = 1.6$. Presenta una fuente (parte inferior) y un sumidero (parte superior). A la derecha se ha representado la amplitud de las dos ondas obtenidas de la demodulación compleja.

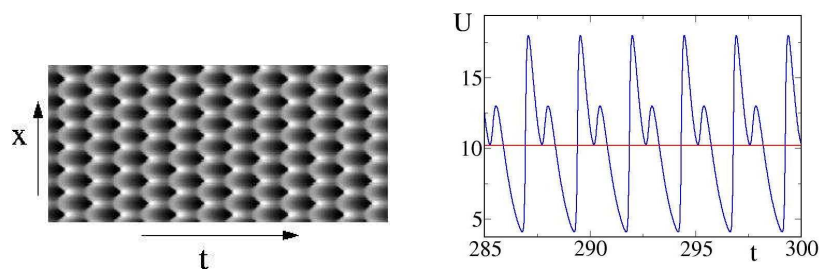


Figura 7.4: Onda estacionaria modulada (MSW) por un modo $k = 0$ para $A = 2.0$ y $B = 3.4$.

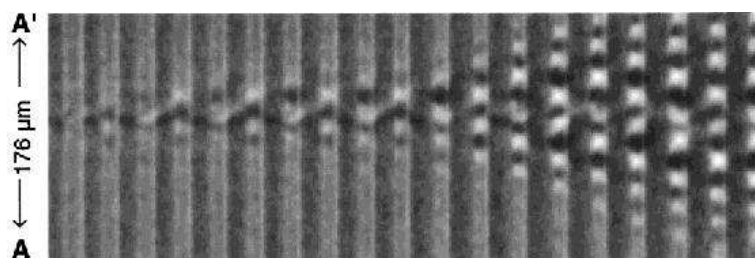


Figura 7.5: Formación de una MSW a partir de una oscilación homogénea durante la oxidación de CO en $Pt(110)$ ($\Delta t \simeq 20\text{sg}$) [Oertzen *et al.*, 2000].

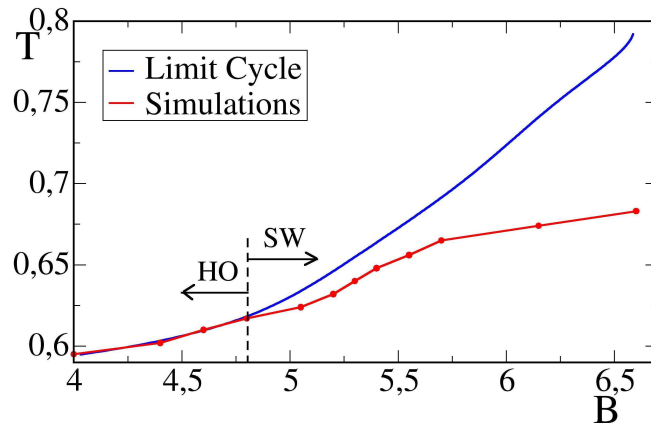


Figura 7.6: Periodo de los ciclos límite y de las simulaciones del modelo (6.6) para $A = 3.0$.

de B suficientemente altos; sin embargo, queda fuera de los objetivos de nuestro trabajo, que restringimos a las proximidades del punto de cod-2.

Cerca del umbral de la inestabilidad de Onda, se obtienen *ondas viajeras* (TW), en las que aparecen a menudo fuentes y sumideros marginalmente estables, como sucede en el ejemplo de la Fig. 7.3. En una extensa región más alejada de los umbrales lineales se estabilizan ondas estacionarias (MSW) (Fig. 7.4). Si nos fijamos en el diagrama temporal de la variable U , se aprecia que las oscilaciones no son simétricas respecto al estado HSS, hecho que pone de manifiesto la importancia de las no linealidades cuadráticas de la Ec. (6.9) para las perturbaciones. En la Fig. 7.6 se compara el periodo de las soluciones numéricas con el de los ciclos límite obtenidos en la Sección 6.4 para $A = 3.0$. En el rango más próximo al umbral ambos coinciden perfectamente, pero en el momento en que se estabilizan ondas estacionarias las curvas se separan y el periodo de las simulaciones crece mucho más lentamente y tiende a un valor $T \sim 0.68$. Hay que hacer notar que las ondas estacionarias permanecen estables en un amplio rango donde se había obtenido un régimen caótico para el sistema sin difusión: el acoplamiento espacial suaviza este comportamiento y sincroniza las oscilaciones locales, produciendo un estado periódico.

La competición de estas estructuras también se observó durante la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ (Fig. 7.5). No es necesario mostrar el espacio de Fourier para darnos cuenta de que, tanto en este ejemplo como

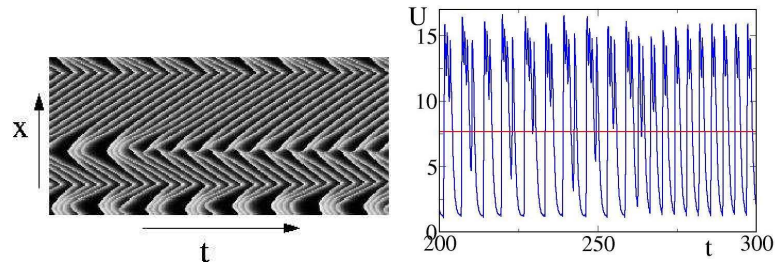


Figura 7.7: Dinámica caótica para $A = 1.5$ y $B = 3.4$. Presenta una fuentes emisoras de ondas viajeras sobre un régimen oscilatorio. A la derecha se muestra el diagrama temporal de la variable U de un punto situado en la fuente central.

en la simulación de la Fig. 7.4, el periodo se duplica cuando se rompe la simetría espacial.

También se han obtenido MSW en otros sistemas. Por ejemplo, se forman en el régimen de Benjamin–Feir (BF) inestable cuando se aumenta el parámetro que controla el acoplamiento global en un modelo de tipo CGL [Battogtokh & Mikhailov, 1996]: primero aparecen las ondas estacionarias y luego desaparecen en favor de una HO. Algo parecido se tiene en la región de BF-estable y en el modelo de Krischer con acoplamiento global [Falcke *et al.*, 1995].

La transición de ondas viajeras a estacionarias, se ha observado también en la inestabilidad hidrodinámica que resulta del calentamiento de un hilo sumergido cerca de la superficie libre (condiciones de Bénard–Marangoni) [Vince, 1994]. Un calentamiento uniforme produce ondas termocapilares viajeras, pero si se fuerza al sistema con un calentamiento modulado periódicamente en el tiempo, las ondas se sincronizan con el forzado (estudió concretamente los casos 1:1 y 2:1) dando lugar a un patrón estable de ondas estacionarias. Con la oxidación de CO catalizada por Pt(110) se ha realizado un experimento análogo, modulando externamente la presión parcial del CO y se ha encontrado un resultado similar [Oertzen *et al.*, 2000]. En este caso, pueden darse incluso en ausencia de forzado externo, ya que, como explicamos en la Sección 6.1, la variación de las propiedades catalizadoras sobre la superficie permite la coexistencia espacial de dos regímenes, uno de ondas viajeras y otro de oscilaciones homogéneas, de modo que estas últimas actúan como un forzado intrínseco (1:1). Para ambos sistemas, el mecanismo que produce las ondas estacionarias es el mismo y similar al de

nuestro modelo: el acoplamiento no lineal entre un modo $k = 0$ y un modo $k \neq 0$. En el capítulo siguiente analizaremos esta interacción en el marco de las *ecuaciones de amplitud*.

Por encima de la región de MSW, la dinámica es más compleja. Se obtienen estructuras como la de la Fig. 7.7 que pueden interpretarse como fuentes emisoras localizadas de ondas viajeras que colapsan dando lugar a nuevas fuentes. En la gráfica de la derecha se ha representado la evolución temporal de la variable U en un punto situado en la región central.

A continuación pasamos a estudiar la estabilidad de las oscilaciones homogéneas frente a perturbaciones de número de onda finito. En primer lugar explicamos el método de Floquet, para después aplicarlo al modelo (6.6) y comparar los resultados de este análisis con las simulaciones.

7.2 Análisis de Floquet

El *método de Floquet* permite analizar la estabilidad de las soluciones periódicas, basándose en que son los puntos fijos del mapa de Poincaré. Aquí nos interesa determinar cómo se comportan los ciclos límite frente a perturbaciones de número de onda finito, es decir, la inestabilidad de las oscilaciones homogéneas frente a las ondas estacionarias. El criterio de estabilidad se obtiene de los autovalores del problema lineal, llamados también *multiplicadores de Floquet*.

Tanto la solución de base, que denotaremos $\mathbf{c}_0(t) = (X_0(t), V_0(t), W_0(t))$, como la matriz lineal, $L(t)$, son ahora periódicas, es decir, invariantes bajo una traslación temporal, $T : t \rightarrow t + T_0$. Si se estudia la estabilidad de los ciclos límite en un sistema sin difusión, las perturbaciones $\mathbf{w}(t) = \mathbf{c}(t) + \mathbf{c}_0(t)$ satisfacen a orden lineal la ecuación $\dot{\mathbf{w}} = L(t)\mathbf{w}$, que admite como soluciones vectores de la forma: $\mathbf{w} = e^{\lambda t}\mathbf{v}$. En el caso más simple en que los autovalores λ no están degenerados, los vectores \mathbf{v} son funciones de periodo T_0 (véanse los detalles en [Haken, 1987]).

Para el problema que nos ocupa debemos considerar los términos difusivos y el problema lineal resulta:

$$\dot{\mathbf{w}} = L(t)\mathbf{w} + D\nabla^2\mathbf{w} \quad (7.1)$$

donde D es la matriz diagonal que contiene los coeficientes de difusión y $L(t)$ es el jacobiano evaluado en el ciclo límite. Desarrollando la perturbación

en modos de Fourier:

$$\mathbf{w} = \sum \mathbf{q}_k e^{ikx}, \quad (7.2)$$

para el modo k de la perturbación se tiene:

$$\dot{\mathbf{q}}_k = [L(t) - Dk^2] \mathbf{q}_k. \quad (7.3)$$

En lugar de calcular directamente los autovalores de este problema aplicamos el método de los *exponentes de Floquet*. El teorema de Floquet demuestra que las soluciones de la Ec. (7.3) son de la forma: $\mathbf{q}_k = e^{\lambda_k t} \mathbf{u}_k(t)$, donde $\mathbf{u}_k(t)$ es también una función periódica: $\mathbf{u}_k(t + T_0) = \mathbf{u}_k(t)$ [Haken, 1987]. En tal caso se cumple:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_k(t + T_0) &= e^{\lambda_k(t+T_0)} \mathbf{u}_k(t + T_0) = e^{\lambda_k T_0} \mathbf{q}_k(t) \\ &\equiv \mathcal{M}_k \mathbf{q}_k(t) \end{aligned} \quad (7.4)$$

donde se ha definido la *matriz de monodromía*, \mathcal{M}_k , que da la evolución temporal tras un periodo. De este modo, el estudio de la estabilidad lineal se reduce al cálculo de la matriz \mathcal{M}_k (*Monodromy* en la literatura inglesa), ya que:

$$e^{\lambda_k T_0} \mathbf{q}(t) = \mathcal{M}_k \mathbf{q}(t). \quad (7.5)$$

Sus autovalores, σ_k , son los llamados *multiplicadores de Floquet*, a partir de los cuales se obtienen los autovalores de la Ec. (7.3) como:

$$\Re[\lambda_k] = \frac{1}{T_0} \ln |\sigma_k|. \quad (7.6)$$

λ_k son los **exponentes de Floquet**, que determinan el crecimiento del modo k cuando son positivos, es decir, si $\sigma_k > 1$.

La matriz de monodromía se puede construir de forma muy simple: se toman las condiciones iniciales canónicas $\mathbf{q}_i(0) = (\delta_{i1}, \delta_{i2}, \delta_{i3})^T$, con $i = 1, 2, 3$, (δ_{ij} denota la *delta de Kronecker*) y se calculan los vectores transcurrido un periodo:

$$\mathbf{q}_i(T_0) = \int_0^{T_0} [L(t) - Dk^2] \mathbf{q}_i(0) dt. \quad (7.7)$$

De esta forma:

$$\begin{aligned}\mathbf{q}_1(T_0) &= \mathcal{M}_k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{q}_2(T_0) &= \mathcal{M}_k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{q}_3(T_0) &= \mathcal{M}_k \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

y por tanto:

$$\mathcal{M}_k = [\mathbf{q}_1(T_0), \mathbf{q}_2(T_0), \mathbf{q}_3(T_0)]. \quad (7.8)$$

7.2.1 Cálculo de los exponentes de Floquet

Aplicando este análisis al modelo (6.6), se ha estudiado la estabilidad de las oscilaciones homogéneas frente a números de onda finitos. El método numérico utilizado sigue un planteamiento similar al del cálculo de una sección de Poincaré. Se toman cuatro condiciones iniciales: un punto sobre el ciclo límite y los tres vectores canónicos de la Ec. (7.7). La evolución de la primera condición inicial, $\mathbf{c}_0(t)$, se calcula a partir del modelo sin espacio recorriendo el ciclo límite a lo largo de un periodo. A cada paso temporal se utiliza este vector para construir la matriz linealizada:

$$L(t) = \begin{pmatrix} -2 - D_u k^2 & 0 & 3B \\ 1 & -W_0(t)^2 - D_v k^2 & -2V_0(t)W_0(t) \\ 0 & 2W_0(t)^2 & -3B - p + 4V_0(t)W_0(t) - k^2 \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

que permite integrar las otras tres condiciones iniciales con la Ec. (7.7). Tras completar un periodo T_0 con $\mathbf{c}_0(t)$, se construye la matriz de monodromía a partir de los vectores $\mathbf{q}_i(T_0)$, tal como indica la Ec. (7.8) y de ella se calculan los exponentes de Floquet.

En la Fig. 7.8 mostramos cuatro ejemplos que ilustran lo que sucede al aumentar B ($A = 3.0$). Se tienen tres números de onda relevantes: $k = 0$ y otros dos con $k \neq 0$. Aunque los dos últimos varían con el parámetro de control, lo hacen de forma continua; llamamos k_1 al más grande y k_2 al menor. En la región más próxima al umbral, dos de los exponentes son

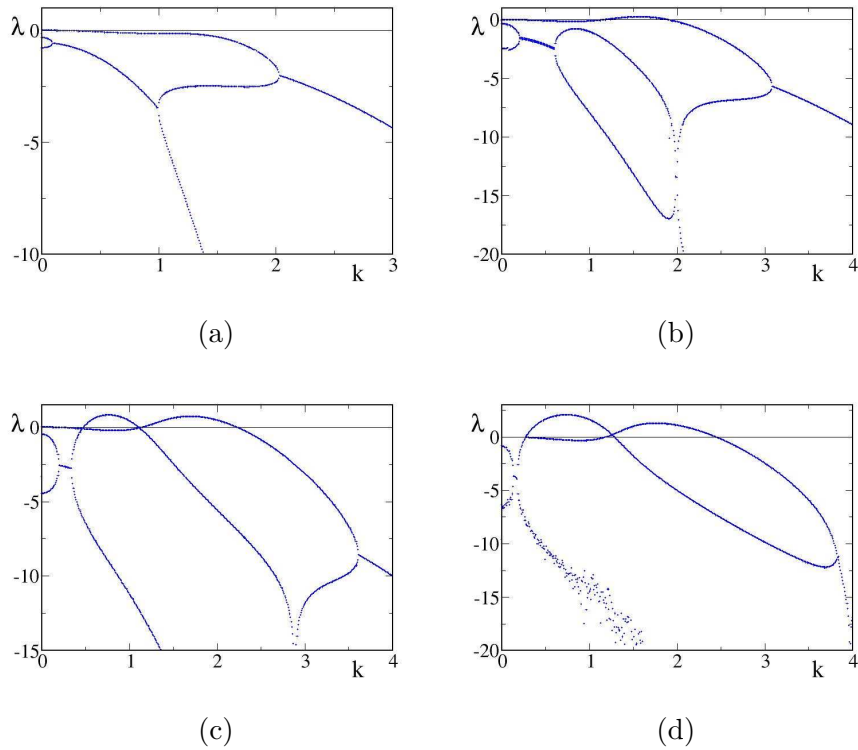


Figura 7.8: Exponentes de Floquet calculados para $A = 3.0$: (a) $B = 4.4$; (b) $B = 5.0$; (c) $B = 5.4$; (d) $B = 5.8$.

siempre negativos, mientras que el tercero es próximo a cero en el origen, indicando que $k = 0$ es un modo marginal en la dirección tangente al ciclo límite. A medida que B aumenta, aparece un máximo en $k = k_1$, que se aproxima al eje y que finalmente lo cruza en $B \sim 4.7$. Se produce entonces una bifurcación en total acuerdo con las simulaciones: el estado homogéneo se destabiliza frente a una onda estacionaria de número de onda $k = k_1$, como la de la Fig. 7.9a. La frecuencia de este nuevo modo es la misma que la del modo cero, como se aprecia en el espectro de Fourier. Incluso cerca del umbral, las amplitudes presentan una evidente asimetría respecto al valor del estado básico.

Si seguimos aumentando B , se produce una nueva bifurcación por la

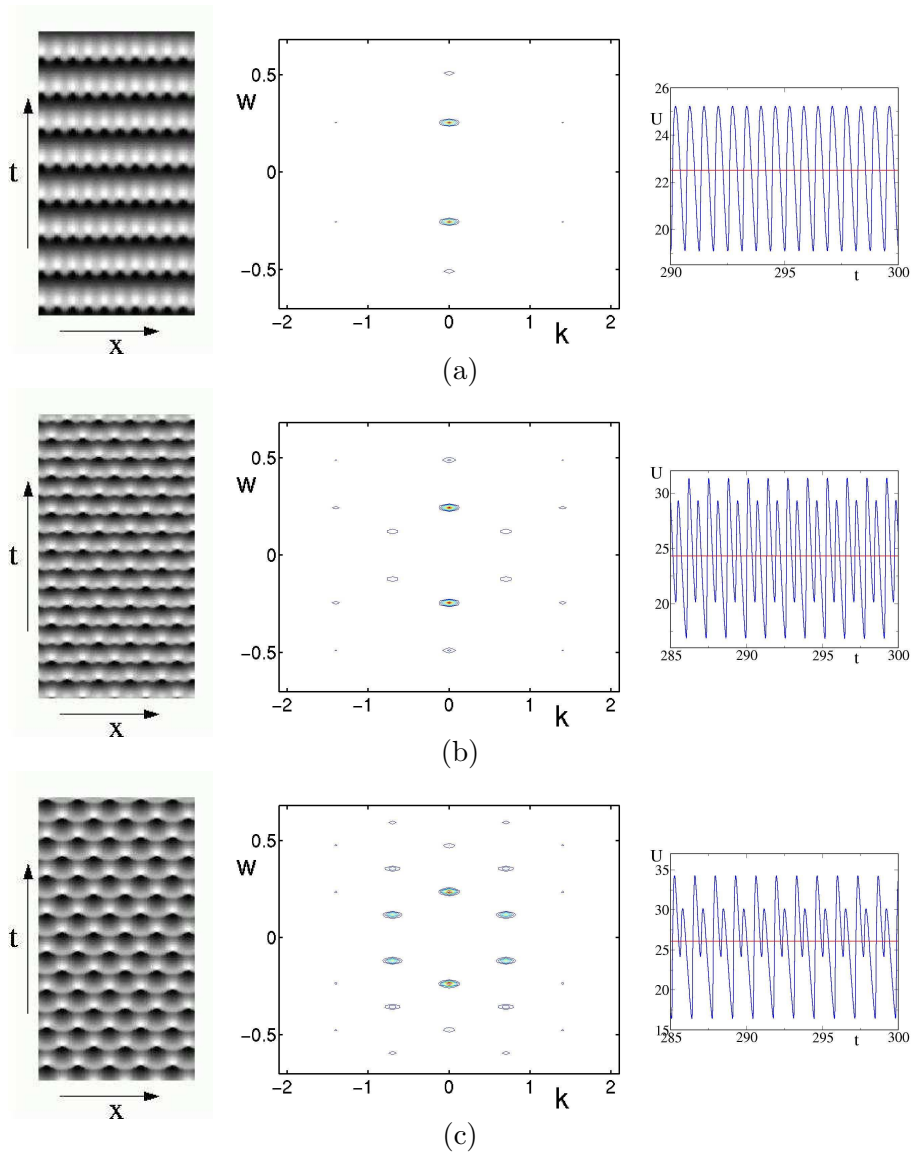


Figura 7.9: Ondas estacionarias para $A = 3.0$: (a) $B = 5.0$; (b) $B = 5.4$; (c) $B = 5.8$. Las figuras centrales corresponden al espacio de Fourier (k, ω) , mientras que en los diagramas temporales de la derecha se muestra la evolución de la variable U para un punto cualquiera del patrón. La línea en rojo representa el valor de U en el estado estacionario y homogéneo.

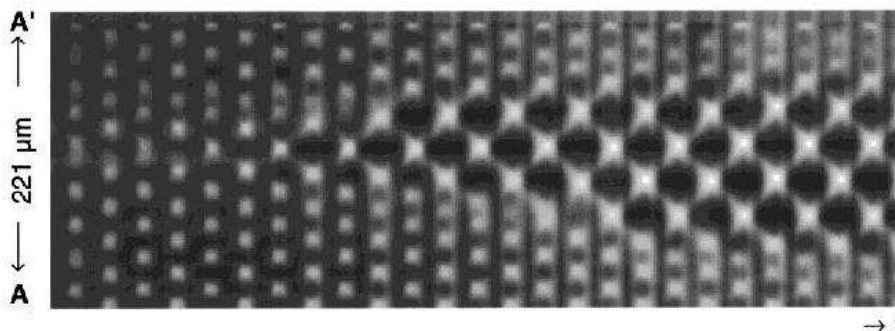


Figura 7.10: Duplicación de la longitud de onda de las ondas estacionarias durante la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ [Oertzen *et al.*, 2000].

competición con el segundo modo, $k = k_2$, cuyo exponente de Floquet se vuelve positivo y termina superando la tasa de crecimiento de $k = k_1$ (Figs. 7.8c-d). Esta competición se manifiesta en las simulaciones numéricas de las Figs. 7.9b-c. En sus diagramas de Fourier se advierte que la duplicación de la longitud de onda coincide con la duplicación del periodo temporal, ya que $\omega(k_1) \simeq 2\omega(k_2)$. En los experimentos se tiene un mecanismo diferente: como ya se apreciaba en la Fig. 7.5, inicialmente se duplica el periodo temporal; posteriormente se produce una duplicación en la longitud de onda no conlleva variación apreciable de la frecuencia (Fig. 7.10) [Oertzen *et al.*, 2000].

Para comparar cuantitativamente los resultados del análisis de Floquet con los de las simulaciones, en la Fig. 7.11a hemos representado los valores máximos de los exponentes de Floquet que corresponden a los modos $k = 0$ (en negro), $k = k_1$ (en rojo) y $k = k_2$ (en verde), indicando en trazo continuo el modo presente en las soluciones numéricas. La primera transición tiene lugar en torno a $B = 4.7$, cuando la tasa de crecimiento del modo k_1 es positiva. El momento en que aparece el segundo modo en el análisis de Fourier coincide con el valor de B para el cual el exponente de Floquet de k_2 es mayor que el de k_1 .

Por otro lado en la Fig. 7.11b se comparan los números de onda obtenidos del análisis de Fourier con los máximos de los exponentes de Floquet. Se observa que el modo k_1 se separa apreciablemente del de la simulación a medida que aumenta B , mientras que el k_2 es similar a uno de los modos de Fourier. Esta discrepancia puede deberse a efectos no lineales o a las

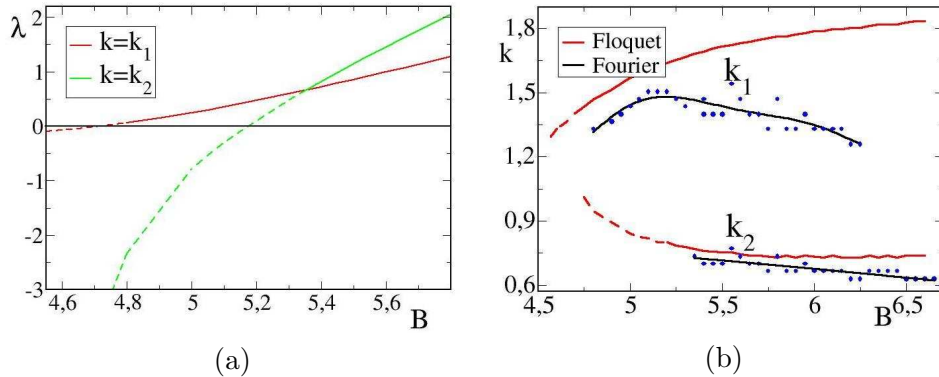


Figura 7.11: (a) Exponentes de Floquet correspondientes a los máximos relativos. En trazo continuo se indica cuál de los modos está presente en las simulaciones numéricas. (b) Comparación de los números de onda obtenidos del análisis de Fourier y de Floquet.

condiciones de contorno. En cualquier caso se ve que cuando interviene k_2 , el número de onda mayor, k_1 , disminuye para conseguir una resonancia 1:2.

7.3 Simulaciones bidimensionales

Los resultados en dos dimensiones son completamente coherentes con los que acabamos de presentar en el caso unidimensional: a la derecha del punto de cod-2 se tienen oscilaciones homogéneas cerca del umbral de inestabilidad de Hopf, mientras que a su izquierda se estabilizan ondas viajeras cerca del umbral de Onda; al aumentar el parámetro de control surgen las ondas estacionarias en una extensa región del espacio de parámetros y se observa también la competición entre dos escalas espaciales distintas.

La diferencia fundamental con el caso unidimensional es que aparecen espirales por encima de la curva representada en rojo y se mantienen incluso por encima del límite superior de las ondas estacionarias. A la derecha del punto de cod-2 éstas desestabilizan las oscilaciones homogéneas, mientras que cuando aparecen más lejos del umbral el sistema es biestable y la solución final es una u otra dependiendo de las condiciones iniciales (se tienen espirales y ondas viajeras o estacionarias, dependiendo de los parámetros). Las imágenes de la Fig. 7.13 muestran diferentes regímenes de espirales al aumentar el parámetro de control para $A = 3.0$. Si bien resultaría intere-

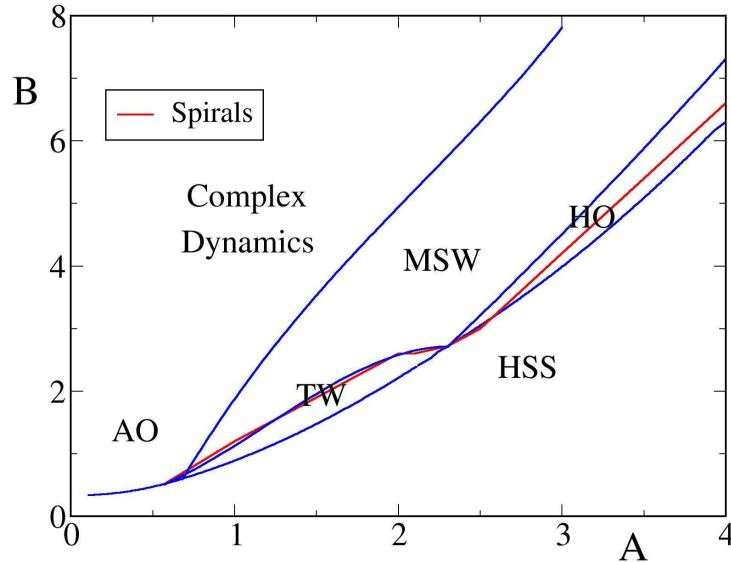


Figura 7.12: Diagrama de soluciones numéricas bidimensionales. Se sigue la misma notación que el la Fig. 7.1 para indicar las soluciones asintóticas.

sante analizar el tipo de turbulencia que se da en cada caso, no entra dentro de los objetivos de esta tesis.

En el rango de inestabilidad de Onda se tienen ondas viajeras cerca del umbral (Fig. 7.14a). Inicialmente se forman defectos que dan lugar a ondas circulares que chocan entre sí, pero son transitorias suficientemente cerca del umbral. De ellas queda como remanente una curvatura en las TW. Si se aumenta el parámetro de control, se produce la competición de tres estructuras: ondas viajeras, espirales y ondas estacionarias. La solución asintótica depende de las condiciones iniciales, ya que existe una amplia zona de multiestabilidad.

Cerca de su umbral de estabilidad, las ondas estacionarias presentan simetría hexagonal (Fig. 7.16). A medida que se aumenta el parámetro de control se produce una competición entre dos escalas espaciales, igual que sucedía en 1D, dando lugar a estructuras irregulares en forma de hexágonos dentro de bandas de longitud de onda mayor (aproximadamente doble), o de cuasi-cuadrados cuando predomina la escala más grande. Esta duplicación de λ coincide con la del periodo temporal, al igual que para las simulaciones

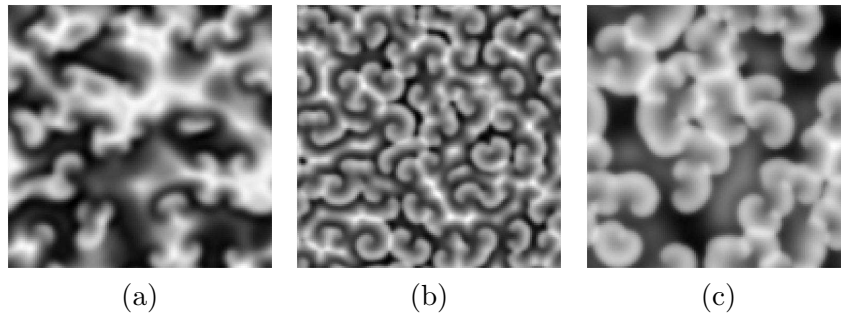


Figura 7.13: Espirales obtenidas en el modelo (6.6) para $A = 3.0$ (a) $B = 4.2$, (b) $B = 4.6$, (c) $B = 6.0$.

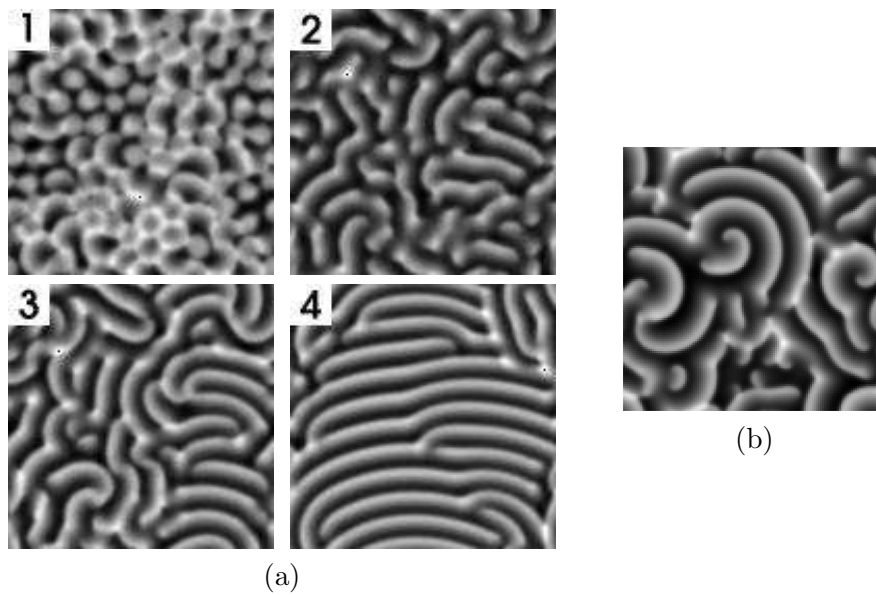


Figura 7.14: Soluciones numéricas para $A = 1.5$: (a) formación de ondas viajeras en $B = 1.7$; (b) espirales para $B = 2.4$ (para esos parámetros es biestable, ya que las MSW son también estables).

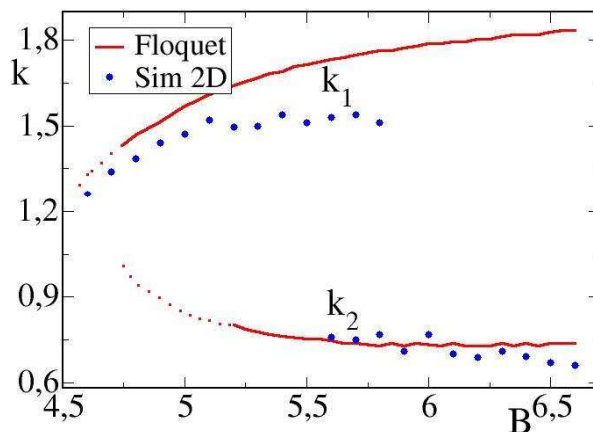
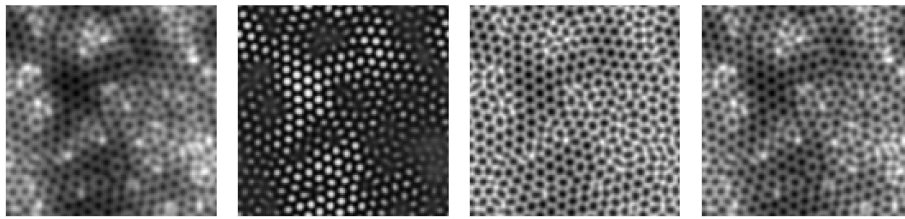


Figura 7.15: Comparación de los números de onda obtenidos del análisis de Floquet y de Fourier de las simulaciones bidimensionales.

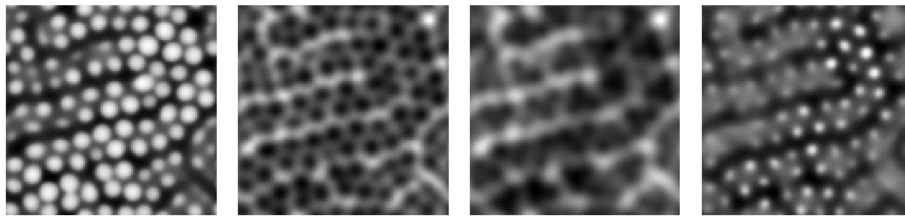
unidimensionales. En la Fig. 7.15 se compara el resultado del análisis de Floquet con el número de onda de los principales modos de las soluciones asintóticas bidimensionales. Cabe señalar que las MSW surgen ligeramente por debajo del umbral predicho en el análisis de Floquet, quizás gracias interacciones no lineales, no consideradas en ese método.

La simetría hexagonal con la que aparecen inicialmente las ondas estacionarias se debe al acoplamiento del modo cero con el de la inestabilidad de Onda, como explicaremos más detalladamente en el capítulo siguiente. Esta simetría es la que se ha obtenido en el modelo de CGL con acoplamiento global considerando sistemas bidimensionales [Battogtokh *et al.*, 1997; Lima *et al.*, 1998]. También se ha observado recientemente en la reacción de BZ en una microemulsión acuosa con el tensioactivo AOT. Es posible que se deba a este acoplamiento, ya que se ha demostrado que el sistema sufre las tres inestabilidades: Onda, Hopf y Turing. Con respecto a las ondas estacionarias de tipo romboide (Fig. 6.1c), observadas durante la oxidación de CO en Pt(110), podrían interpretarse como hexágonos achatados debidos a la fuerte anisotropía de superficie catalizadora [Falcke *et al.*, 1995].

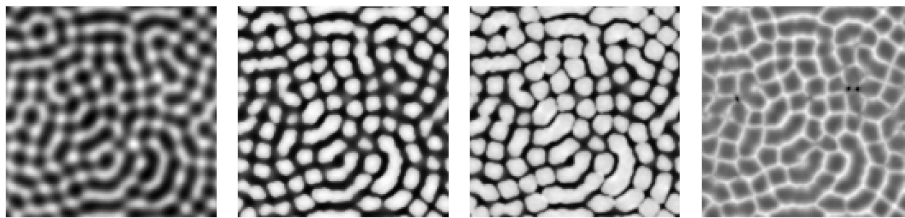
Cabe señalar que, como sucedía en 1D, la difusión estabiliza las ondas estacionarias en buena parte de la región en la que subyace un comportamiento temporal caótico (recuérdese la Fig. 6.7). Para valores altos de B (Fig. 7.16d), ciertos puntos oscilan caóticamente actuando como fuentes



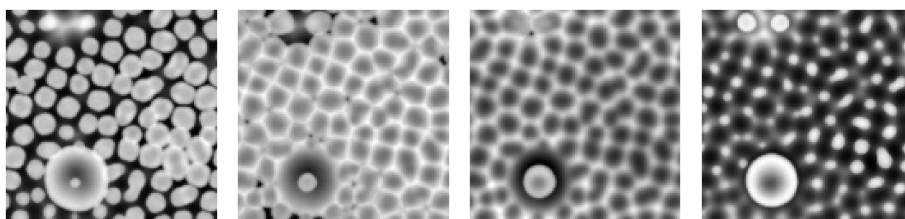
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.16: Ondas estacionarias para $A = 3.0$. (a) $B = 5.0$, (b) $B = 5.6$ (escala 2:1 respecto al resto de figuras) y (c) $B = 6.0$. (d) Targets for $B = 6.9$.

emisoras de ondas circulares, de forma similar a cómo se forman los *targets*. Durante un largo transitorio permanecen inmersos en un patrón irregular de ondas estacionarias, hasta que finalmente desaparecen y el patrón se sincroniza. Habitualmente este comportamiento está asociado a ciertos defectos llamados *marcapasos* en los que las condiciones de reacción son diferentes de su entorno. Sin embargo, también son posibles en sistemas homogéneos como se demostró, por ejemplo, en un modelo extendido de GL [Mikhailov, 1992], cerca de la inestabilidad de Onda [Zhabotinsky *et al.*, 1995] o cerca de un umbral de biritmicidad [Stich *et al.*, 2001]. En nuestro caso, se podrían atribuir a la dinámica caótica, sin embargo, se tiene el mismo comportamiento en las ventanas periódicas. Por tanto es posible que estén ligados a la multiperiodicidad o simplemente a las interacciones no lineales lejos del umbral.

7.4 Conclusiones

En este capítulo hemos determinado las regiones numéricas de estabilidad para las diferentes soluciones. En el caso unidimensional, se han obtenido oscilaciones homogéneas y ondas viajeras y estacionarias. El análisis de Floquet, que determina la estabilidad de los ciclos límite frente a perturbaciones de k finito, predice la transición secundaria entre oscilaciones homogéneas y ondas estacionarias moduladas, así como los números de onda de éstas últimas. La aparición de una segunda escala espacial, obtenida también en las simulaciones, se explica por la competición de un segundo modo, de longitud de onda aproximadamente doble, que finalmente predomina.

La dinámica del sistema bidimensional es mucho más rica: se tienen también espirales y *targets*. Las ondas estacionarias aparecen inicialmente en forma hexagonal, mientras que cuando predomina el número de onda menor, se tiene una estructura cuasi-cuadrada y mucho más irregular, por la presencia de una banda continua de números de onda que se aproxima a cero. La difusión sincroniza la dinámica caótica que se obtuvo lejos del umbral en la Sección 6.4, dando lugar a un patrón de ondas estacionarias moduladas, si bien para condiciones iniciales diferentes se forman espirales irregulares.

Los principales fenómenos mostrados aquí, se discuten en el marco de las ecuaciones de amplitud en el capítulo siguiente.

Capítulo 8

Dinámica en torno a una interacción Onda–Hopf

Existe toda una variedad de comportamientos complejos asociados a la proximidad de un punto de codimensión–2. Se han analizado en diversas áreas de la física desde el punto de vista teórico: convección en fluidos binarios [Brand *et al.*, 1984; Rehberg & Ahlers, 1985; Schöpf & Zimmermann, 1993; Bestehorn & Colinet, 2000], electroconvección [Daya *et al.*, 2001], convección viscoelástica [Martínez-Mardones *et al.*, 1994], etc. Sin embargo, son muy difíciles de encontrar experimentalmente, y normalmente se buscan por la “huella” que dejan en la dinámica.

El análisis de los puntos de bifurcación degenerados comenzó a principios de los años ochenta, centrándose básicamente en la dinámica temporal de sistemas en los que un autovalor real y dos imaginarios puros atraviesan a la vez el eje imaginario [Guckenheimer & Holmes, 1983]. La inclusión del espacio es relativamente nueva y da lugar a un comportamiento espacio–temporal mucho más variado, aunque más difícil de tratar [Kadachi, 1980; De Wit, 1993; Bestehorn & Colinet, 2000; Nicola, 2001].

La confirmación más clara en un sistema químico es la interacción Turing–Hopf en la reacción CDIMA, responsable de la formación de estructuras mixtas, comportamientos caóticos, etc. Algunos aspectos de la dinámica compleja en las proximidades del punto de cod-2 se describen con modelos simplificados, como el Bruselator [De Wit, 1999] o el de Lengyel–Epstein [Mosekilde *et al.*, 1998]. Más recientemente se ha analizado la interacción Onda–Turing en varios modelos sencillos de tres ecuaciones diferenciales acopladas, una de las cuales contiene simplemente un acoplamiento

espacial. Fruto de esta interacción se han obtenido entre otras, estructuras localizadas, regiones de biestabilidad [Nicola *et al.*, 2000] y cuasicristales [Musslimani & Pismen, 2000].

Las ondas estacionarias que forman los gases adsorbidos en un catalizador de platino durante la oxidación de CO se deben a la interacción de un modo cero con un modo k con aproximadamente la misma frecuencia. Como explicamos en la Sección 6.1, alguno de los parámetros del sistema experimental cambia de forma continua sobre la superficie, de manera que en ciertas zonas del catalizador se tienen ondas viajeras, mientras que en otras se dan oscilaciones homogéneas. Entre ambas es muy posible que exista un punto de cod-2, en el cual las inestabilidades de Onda y de Hopf se producen a la vez, de forma similar a lo que sucede en el modelo (6.6) cerca del punto de interacción Onda–Hopf, en el que se estabilizan *ondas estacionarias* por ese mismo tipo de acoplamiento.

En este capítulo realizamos un análisis débilmente no lineal de las inestabilidades del modelo (6.6), que nos permite determinar la estabilidad y la competición de las soluciones¹. Para ello se utiliza nuevamente el método de las múltiples escalas explicado en el apartado 3.1 (los cálculos detallados se recogen en el Apéndice B). En la Sec. 8.1 se tratan las inestabilidades de Onda y de Hopf por separado, mientras que en la Sec. 8.2 se derivan las ecuaciones acopladas de los modos críticos cerca del punto de codimensión-2. Los resultados analíticos del análisis de la estabilidad lineal se compararan con los de la integración numérica del modelo.

8.1 Bifurcaciones de Onda y de Hopf

Como en el Capítulo 3 desarrollamos el parámetro de control y los operadores espacial y temporal en función de la distancia al umbral, ϵ . Recordemos además que $\partial_t \sim \partial_x$ (Sección 6.3.1), de manera que en una dimensión debemos considerar:

$$\begin{aligned} B &= B_c + \epsilon B_1 + \epsilon^2 B_2 + \dots \\ \partial_x &= \partial_{x_0} + \epsilon \partial_{x_1} + \epsilon^2 \partial_{x_2} + \dots \\ \partial_t &= \partial_{t_0} + \epsilon \partial_{t_1} + \epsilon^2 \partial_{t_2} + \dots \end{aligned}$$

¹Para el caso unidimensional que analizamos en este capítulo $\nabla \equiv \partial_x$, mientras que para estructuras bidimensionales, por ejemplo para los hexágonos, habría que considerar el operador bidimensional.

donde B_c es el umbral de la bifurcación primaria (de Hopf o de Onda, según el valor de A).

El operador lineal –en el que se incluye el término difusivo– se desarrolla también en función de ϵ en la forma: $\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \epsilon\mathcal{L}_1 + \epsilon^2\mathcal{L}_2 + \epsilon^3\mathcal{L}_3 + o(\epsilon^3)$, así como la solución: $\mathbf{u} = \epsilon\mathbf{u}_1 + \epsilon^2\mathbf{u}_2 + \epsilon^3\mathbf{u}_3$. La parte no lineal queda: $I = \epsilon^2\mathbf{M}_2\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1 + \epsilon^3(\mathbf{M}_3\mathbf{u}_1\mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1) + o(\epsilon^3)$, donde los operadores a cada orden están definidos en las Ecs. (B.36). La jerarquía de ecuaciones para las perturbaciones son:

$$\mathcal{O}(\epsilon) : \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)\mathbf{u}_1 = 0 \quad (8.1)$$

$$\mathcal{O}(\epsilon^2) : \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)\mathbf{u}_2 = (-\partial_{t_1} + \mathcal{L}_1)\mathbf{u}_1 + \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \mathbf{M}_2\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1 \quad (8.2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\epsilon^3) : \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0)\mathbf{u}_3 &= (-\partial_{t_1} + \mathcal{L}_1)\mathbf{u}_2 + (-\partial_{t_2} + \mathcal{L}_2)\mathbf{u}_1 \\ &+ \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} (\mathbf{M}_3\mathbf{u}_1\mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1\mathbf{u}_1) \quad (8.3) \end{aligned}$$

La ecuación de amplitud se obtiene de la condición de resolubilidad (o de Fredholm) a cada orden en ϵ , para luego reconstruir la solución y los operadores diferenciales de espacio y tiempo. A primer orden se recupera el problema lineal (8.1), cuya solución es una superposición de los modos críticos: para la inestabilidad de Hopf es el modo $(\omega_0, 0)$ y para la de Onda, los modos $(\omega_c, \pm k_c)$. Tratemos cada caso por separado.

8.1.1 Inestabilidad de Hopf

Si $(x_0, y_0, z_0)^T$ es el autovector del problema lineal y Z_0 es la amplitud a primer orden, que depende de las escalas lentas de espacio y tiempo, la solución a orden lineal:

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} Z_0 e^{i\omega_0 t_0} + c.c.$$

Para que la parte inhomogénea de la Ec. (8.2) satisfaga la condición de resolubilidad, ha de cumplirse que $B_1 = 0$, ya que de otro modo la ecuación de amplitud a este orden diverge (véase el apartado B.2). Tal como sugiere

el análisis lineal para la inestabilidad de Hopf, la condición alternativa de Fredholm a este orden es simplemente:

$$\partial_{t_1} Z_0 = 0.$$

Una vez calculada la solución a orden ϵ^2 , de la condición alternativa de Fredholm para la Ec. (8.3) se obtiene que la ecuación de amplitud es del tipo *Ginzburg-Landau compleja*:

$$\partial_t A_0 = \lambda_0 A_0 - g_{10} |A_0|^2 A_0 + D_0 \partial_x^2 A_0, \quad (8.4)$$

donde se ha reagrupado el parámetro de control y los operadores diferenciales y se ha definido la amplitud: $A_0 = \epsilon Z_0$. Los coeficientes, detallados en el Apéndice B.2, son complejos y tienen el significado habitual [Cross & Hohenberg, 1993]: λ_0^R da la distancia al umbral y representa el crecimiento lineal, g_{10}^R da la saturación no lineal y D_0^R es la difusión; D_0^I y g_{10}^I determinan la dispersión lineal y no lineal, respectivamente. (Se ha indicado en el superíndice parte real o imaginaria de cada uno). La parte imaginaria de λ_0 supone un desplazamiento en la frecuencia de la oscilación respecto a ω_0 –proporcional a la distancia al umbral–, que se puede eliminar sin más que reescalar las amplitudes. Si también reescalamos el espacio:

$$x' = \frac{x}{\sqrt{D_0^R}}, \quad A'_0 = e^{-i\lambda_0^I t} \sqrt{g_{10}^R} A_0, \quad (8.5)$$

la ecuación, una vez eliminadas las primas por simplicidad, queda:

$$\partial_t A_0 = \mu_0 A_0 - (1 - ic_{10}) |A_0|^2 A_0 + (1 + id_0) \partial_x^2 A_0, \quad (8.6)$$

donde se han definido los coeficientes:

$$d_0 = \frac{D_0^I}{D_0^R}, \quad c_{10} = -\frac{g_{10}^I}{g_{10}^R}, \quad \mu_0 = \lambda_0^R.$$

Soluciones de amplitud constante. La ecuación de amplitud (8.6) tiene como solución:

$$A_0 = H e^{i\Omega_0 t}, \quad (8.7)$$

cuya amplitud y fase se obtiene separando parte real e imaginaria:

$$H^2 = \mu_0 \quad y \quad \Omega_0 = c_{10} \mu_0.$$

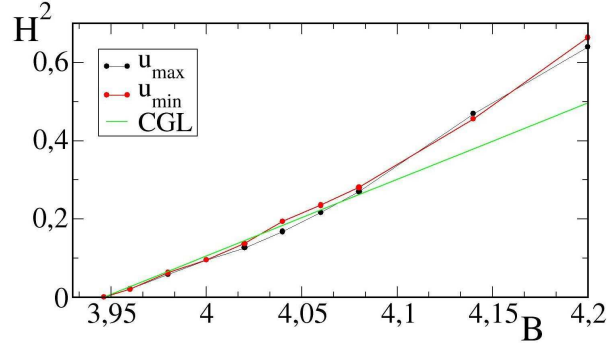


Figura 8.1: Comparación de la amplitud de la solución analítica con la de las simulaciones numéricas unidimensionales para $A = 3.0$ (léase el texto).

Esta oscilación homogénea es estable por encima del umbral. En la Fig. 8.1 hemos comparado la amplitud H^2 (curva en verde) con la de las simulaciones: $u_{max} \equiv U_{max} - U_s$ y $u_{min} \equiv U_s - U_{min}$, es decir, que son la amplitud por encima y por debajo del valor de HSS (para cuantificar la asimetría de la oscilación). Muy cerca del umbral de inestabilidad ambas coinciden, aunque a medida que nos apartamos de él las primeras crecen mucho más rápidamente, debido a interacciones no lineales de orden superior, que no hemos incluido en nuestro análisis.

Respecto a las inestabilidad de fase, si consideramos una perturbación en el número de onda, la condición de estabilidad de *Benjamin-Feir*, $1 - d_0 c_{10} > 0$, se cumple en el rango de parámetros estudiado.

8.1.2 Inestabilidad de Onda

El modo crítico es ahora distinto de cero y, por tanto, la solución general a primer orden es una superposición lineal de dos ondas que viajan en direcciones opuestas, con frecuencia ω_c y número de onda k_c :

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \left(Z_L e^{i(\omega_c t_0 + k_c x_0)} + Z_R e^{i(\omega_c t_0 - k_c x_0)} \right) + c.c.$$

donde Z_L y Z_R denotan las amplitudes dependientes de las escalas lentas y $(x_1, y_1, z_1)^T$ es el autovector del problema lineal (8.1).

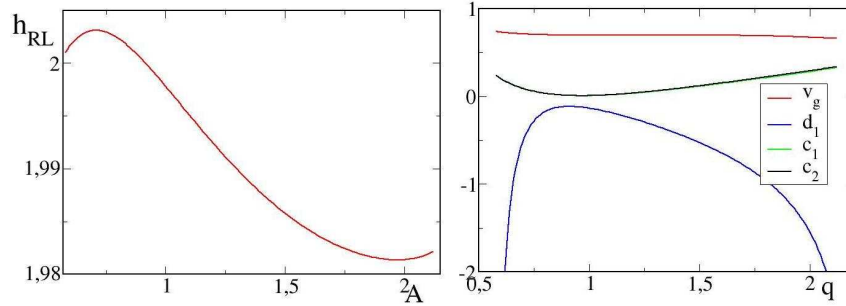


Figura 8.2: Coeficientes de las ecuaciones de amplitud para las ondas: a la izquierda el cúbico h_{RL} y a la derecha v_g , c_1 , c_2 y d_1 .

La condición de resolubilidad de la Ec. (8.2) se reduce en este caso a:

$$(\partial_{t_1} \pm c_g \partial_{x_1}) Z_{R,L} = 0, \quad (8.8)$$

donde c_g es la velocidad de grupo. Esta es la ecuación de las ondas viajeras, que indica que las amplitudes son constantes en un sistema de coordenadas móvil, dado por $(x_1 \pm c_g t_1)$. Para obtener esta condición hay que imponer de nuevo que $B_1 = 0$, ya que de lo contrario la ecuación diverge a este orden (véase la Sección. B.2.1).

A partir de la condición de resolubilidad a este orden y a orden 3 se obtienen las ecuaciones de amplitud (véanse los detalles en el apartado B.2.1):

$$\begin{aligned} (\partial_t + c_g \partial_x) A_R &= \lambda A_R - g_1 |A_R|^2 A_R - g_2 |A_L|^2 A_R + D \partial_x^2 A_R \\ (\partial_t - c_g \partial_x) A_L &= \lambda A_L - g_1 |A_L|^2 A_L - g_2 |A_R|^2 A_L + D \partial_x^2 A_L \end{aligned}$$

donde se ha definido $A_{R,L} = \epsilon A_{R,L}$ y $\lambda \sim (B - B_c)$. Estas ecuaciones, establecidas por Coulet *et al.* [1985] utilizando argumentos de invarianza galileana, son el paradigma para estudiar las ondas viajeras y estacionarias en medios disipativos, pues su forma no depende del sistema particular. Se han aplicado con éxito a sistemas unidimensionales, como en las ondas termocapilares producidas por calentamiento de un hilo o en convección de fluidos binarios. Sin embargo, su validez es más limitada para casos bidimensionales y, en general, no describen adecuadamente la dinámica ([Hecke *et al.*, 1999] y sus referencias).

Los coeficientes son complejos, excepto c_g que corresponde a la velocidad de grupo. Para que estas ecuaciones sean coherentes a orden cúbico en las

amplitudes, es necesario que $c_g \sim \epsilon^{1/2}$. Los coeficientes tienen el mismo significado que en la Ec. (8.4) y hay que añadir el término de acoplamiento cúbico entre los modos: g_2^I da cuenta del efecto dispersivo de un modo sobre el otro y g_2^R determina la supresión mutua de los modos. Con un rescalado similar al de las Ecs. (8.5), se simplifican los coeficientes, de manera que:

$$\begin{aligned} (\partial_t + v_g \partial_x) A_R &= \mu A_R + (1 + id_1) \partial_x^2 A_R \\ &\quad - (1 - ic_1) |A_R|^2 A_R - h_{RL} (1 - ic_2) |A_L|^2 A_R \\ (\partial_t - v_g \partial_x) A_L &= \mu A_L + (1 + id_1) \partial_x^2 A_L \\ &\quad - (1 - ic_1) |A_L|^2 A_L - h_{RL} (1 - ic_2) |A_R|^2 A_L \end{aligned} \quad (8.9)$$

donde hemos eliminado las primas y definido los coeficientes:

$$\begin{aligned} v_g &= c_g / \sqrt{D^R}, & \mu &= \lambda^R, \\ c_1 &= -g_1^I / g_1^R, & c_2 &= -g_2^I / g_2^R, \\ h_{RL} &= g_2^R / g_1^R, & d_1 &= D^I / D^R. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Se han representado en función de A en las Figs. 8.2, en las que se aprecia, por ejemplo, que la velocidad de grupo es pequeña y que la dispersión es negativa.

Soluciones y su estabilidad relativa

La solución más general de las Ecs. (8.9) es una superposición lineal de dos ondas viajeras cuya competición depende del acoplamiento cúbico, que vamos a analizar a continuación.

Es fácil demostrar que las únicas soluciones de amplitud constante son:

- *Ondas viajeras* (TW) de la forma:

$$A_{L,R} = W e^{i(\Omega_T t \pm qx)}, \quad A_{R,L} = 0 \quad (8.11)$$

con

$$W^2 = \mu - q^2 \quad y \quad \Omega_T = v_g q - d_1 q^2 + c_1 W^2.$$

En tal caso, se tienen ondas viajeras por encima del umbral con un número de onda $k = k_c + q / \sqrt{D^R}$ y frecuencia $\omega = \omega_c + \Omega_T$.

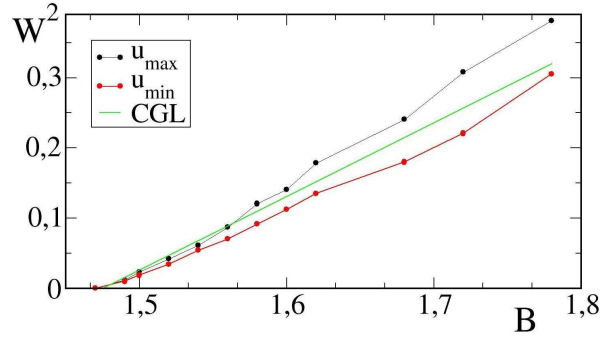


Figura 8.3: Comparación de la amplitud de la solución analítica con la de las simulaciones numéricas unidimensionales para $A = 1.5$.

- *Ondas estacionarias* (SW), formadas por dos ondas viajeras de igual amplitud:

$$A_{L,R} = S e^{i(\Omega_S t \pm qx)} \quad (8.12)$$

donde:

$$\begin{aligned} S^2 &= (\mu - q^2)/(1 + h_{RL}), \\ \Omega_S &= v_g q - d_1 q^2 + (c_1 + h_{RL} c_2) S^2. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Para analizar su estabilidad relativa se realiza el análisis habitual de perturbaciones, en el que para simplificar los cálculos supondremos que $q = 0$. Si se toman perturbaciones, $A_R = W + a_r$ y $A_L = a_l$, se obtiene que las ondas viajeras son estables si $h_{RL} > 1$. Para las ondas estacionarias, por el contrario, la condición de estabilidad es $|h_{RL}| < 1$. Si $h_{RL} < -1$ ambas estructuras son siempre inestables y resulta necesario considerar términos de orden superior para que saturan las ecuaciones de amplitud. En la región de parámetros analizada se tiene siempre $h_{RL} > 1$, tal como muestra en la Fig. 8.2, de manera que cerca del umbral siempre se estabilizan ondas viajeras. Para otros parámetros, sin embargo, las ondas estacionarias surgen de la inestabilidad primaria [Krömker, 1997].

En la Fig. 8.3 se compara la amplitud (8.13) con la de las simulaciones unidimensionales para $A = 1.5$, representando $u_{max} = U_{max} - U_s$ y $u_{min} = U_s - U_{min}$. Cerca del umbral el resultado analítico predice cuantitativamente la amplitud de las ondas viajeras, pero a medida que nos

alejamos de él se pone de manifiesto la rotura de la simetría $A \rightarrow -A$ de las soluciones asintóticas, no considerada a orden cúbico.

Si aplicamos los resultados conocidos sobre las inestabilidades de fase de las ondas viajeras [Stuart & DiPrima, 1978; Kramer & Zimmermann, 1985; Janiaud *et al.*, 1992], se tiene por un lado que las soluciones con un número de onda $k = k_c \pm q/\sqrt{D^R}$ son posibles cuando $\mu > q^2$, de las que son estables aquellas que cumplen:

$$q^2 < \frac{\mu(1 - d_1 c_1)}{2c_1 - d_1 c_1 + 3}. \quad (8.14)$$

Este es el límite de la inestabilidad de *Eckhaus*. La condición de *Benjamin-Feir*, $1 - d_1 c_1 < 0$, indica que en tal caso todas las soluciones de amplitud constante son inestables. En nuestro caso las ondas viajeras son estables frente a perturbaciones de fase cerca del umbral; resultado que está en total acuerdo con las simulaciones del modelo.

8.2 Interacción Hopf-Onda

En este caso es necesario considerar un segundo parámetro de control que dé la distancia al punto de cod-2 y, por tanto, que determine la inestabilidad primaria. En nuestro modelo resulta natural usar los parámetros A y B . En principio éstos se desarrollarían de forma independiente, pero suficientemente cerca del punto de cod-2 existen ligaduras que permiten desarrollarlos en función de ϵ [Kadachi, 1980; De Wit, 1993; Nicola, 2001]. Para justificar este argumento y las escalas espacio-temporales adecuadas, basta hacer un desarrollo de Taylor de la curva marginal y del autovalor que atraviesa el eje imaginario en torno a los valores (A_{CT}, B_{CT}) , que determinan el punto de cod-2. De la curva marginal para la inestabilidad de Onda² se obtiene que:

$$B \simeq B_{CT} + \alpha(A - A_{CT}) - \beta(k - k_c)^2 \quad (8.15)$$

con $\alpha \simeq 1.7$ y $\beta \simeq 0.3$, que indica que $(B - B_{CT}) \sim (A - A_{CT}) \sim (k - k_c)^2$ y que por tanto si $|A - A_{CT}| \ll 1 \Rightarrow |B - B_{CT}| \ll 1$.

²En realidad cerca del punto de cod-2 $B_c^T \simeq B_c^O$. Por tanto daría igual considerar la expresión de la inestabilidad de Hopf para justificar dicho argumento.

| Modo 0 | | Modo $\pm k_c$ | |
|----------------|------------------|----------------|------------------|
| ω_0 | 5.81 | ω_c | 5.83 |
| λ_{01} | $1.47 + 0.72 i$ | λ_1 | $1.51 + 0.86 i$ |
| λ_{02} | $-2.17 + 3.65 i$ | λ_2 | $-2.50 + 3.40 i$ |
| D_0 | $0.13 + 0.21 i$ | D | $0.39 - i$ |
| | | c_g | 0.4132838847 |

Tabla 8.1: Coeficientes lineales de las ecuaciones de amplitud para $D_u = 5$, $D_v = 0.05$ y $p = 1$. El punto de cod-2 viene dado por: $(A_{CT}, B_{CT}) \simeq (2.124, 2.415)$.

Los autovalores asociados a los autoestados $(\omega_0, 0)$ y $(\omega_c, \pm k_c)$ se aproximan a las expresiones:

$$\begin{aligned}\sigma_0 &\simeq i\omega_0 + \lambda_{01}(B - B_{CT}) + \lambda_{02}(A - A_{CT}) - D_0 k^2, \\ \sigma_{\pm k_c} &\simeq i\omega_c + \lambda_1(B - B_{CT}) + \lambda_2(A - A_{CT}) \\ &\quad \pm i c_g(k - k_c) - D(k - k_c)^2,\end{aligned}$$

donde los coeficientes, recogidos en la Tabla 8.1, se calculan a partir de las derivadas parciales valoradas en el punto crítico. Podemos despreciar órdenes superiores por la relación (8.15). A diferencia de lo que ocurría para el Bruselator, aquí hay que tener en cuenta el término lineal en $(k - k_c)$, cuya parte imaginaria da la velocidad de grupo de las ondas.

Para volver al espacio real se sustituye: $\sigma \rightarrow \partial_t$ y $i(k - k_c) \rightarrow \partial_x$ y se obtiene la parte lineal de las ecuaciones de amplitud:

$$\partial_t A_0 = [\lambda_{01}(B - B_{CT}) + \lambda_{02}(A - A_{CT})] A_0 + D_0 \partial_x^2 A_0, \quad (8.16)$$

$$\begin{aligned}\partial_t A_{R,L} &= [\lambda_1(B - B_{CT}) + \lambda_2(A - A_{CT})] A_{R,L} \\ &\quad \mp c_g \partial_x A_{R,L} + D \partial_x^2 A_{R,L},\end{aligned} \quad (8.17)$$

en la que no aparece el término de la frecuencia una vez que se han reescalado las amplitudes. De acuerdo con estas relaciones se pueden desarrollar los parámetros A y B y los operadores diferenciales en función de un mismo parámetro ϵ , que mide la distancia al punto de cod-2:

$$\begin{aligned}B &= B_{CT} + \epsilon B_1 + \epsilon^2 B_2 + \dots \\ A &= A_{CT} + \epsilon A_1 + \epsilon^2 A_2 + \dots \\ \partial_x &= \partial_{x_0} + \epsilon \partial_{x_1} + \epsilon^2 \partial_{x_2} + \dots \\ \partial_t &= \partial_{t_0} + \epsilon \partial_{t_1} + \epsilon^2 \partial_{t_2} + \dots\end{aligned}$$

| Modo 0 | | Modo $\pm k_c$ | |
|----------|-----------------|----------------|-----------------|
| g_{10} | $0.95 + 0.34 i$ | g_1 | $0.90 + 0.40 i$ |
| | | g_2 | $2.19 + .65 i$ |
| g_{30} | $1.95 + .54 i$ | g_3 | $1.90 + 0.95 i$ |
| g_{40} | $2.14 + 0.37 i$ | g_4 | $0.93 + 0.46 i$ |

Tabla 8.2: Coeficientes no lineales de las ecuaciones de amplitud en el punto de cod-2 para los mismos parámetros que la Tabla 8.1.

De acuerdo con el análisis estándar, las perturbaciones, el operador lineal y la parte no lineal, se desarrollan en función de ϵ :

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \mathcal{L}_0 + \epsilon \mathcal{L}_1 + \epsilon^2 \mathcal{L}_2 + \epsilon^3 \mathcal{L}_3 + o(\epsilon^3), \\ \mathbf{u} &= \epsilon \mathbf{u}_1 + \epsilon^2 \mathbf{u}_2 + \epsilon^3 \mathbf{u}_3 + o(\epsilon^3), \\ I &= \epsilon^2 \mathbf{M}_2 \mathbf{u}_1 + \epsilon^3 (\mathbf{M}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1) + o(\epsilon^3).\end{aligned}$$

Las ecuaciones para las perturbaciones a cada orden son de nuevo (8.1)-(8.3), con los operadores definidos en las Ecs. (B.55c) y (B.56). Resumimos aquí las cuestiones relevantes de este análisis, y dejamos los cálculos detallados para el Apéndice B.

La solución general a primer orden es una superposición lineal de tres modos marginales: el modo cero $(\omega_0, 0)$ y los modos $(\omega_c, \pm k_c)$.

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} Z_0 e^{i\omega_0 t_0} + \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \left(Z_L e^{i(\omega_c t_0 + k_c x_0)} + Z_R e^{i(\omega_c t_0 - k_c x_0)} \right) + c.c.$$

Cerca del punto de cod-2 sus frecuencias son muy próximas –tal como se aprecia en la Tabla 8.1–, de manera que el *detuning* se puede considerar despreciable y habrá que tener en cuenta términos resonantes que no aparecerían de otra forma.

Las condiciones de resolubilidad o de Fredholm a orden ϵ^2 son:

$$\partial_{t_1} Z_0 = 0 \quad (8.18a)$$

$$(\partial_{t_1} \pm c_g \partial_{x_1}) Z_{R,L} = 0 \quad (8.18b)$$

donde de nuevo debemos imponer que $A_1 = B_1 = 0$ para que las ecuaciones no diverjan a este orden; la solución particular de la Ec. (8.2) se puede encontrar en el apartado B.2.2.

De la condición alternativa de Fredholm a orden ϵ^3 y las condiciones (8.18) se pueden obtener las ecuaciones de amplitud sin más que reconstruir los operadores y la perturbación, de la misma forma que se hizo para los casos de Hopf y Onda por separado:

$$\begin{aligned} (\partial_t + c_g \partial_x) A_R &= \lambda A_R + D \partial_x^2 A_R - g_1 |A_R|^2 A_R - g_2 |A_L|^2 A_R \\ &\quad - g_3 |A_0|^2 A_R - g_4 A_0^2 A_L^* \end{aligned} \quad (8.19)$$

$$\begin{aligned} (\partial_t - c_g \partial_x) A_L &= \lambda A_L + D \partial_x^2 A_L - g_1 |A_L|^2 A_L - g_2 |A_R|^2 A_L \\ &\quad - g_3 |A_0|^2 A_L - g_4 A_0^2 A_R^* \end{aligned} \quad (8.20)$$

$$\begin{aligned} \partial_t A_0 &= \lambda_0 A_0 + D_0 \partial_x^2 A_0 - g_{10} |A_0|^2 A_0 \\ &\quad - g_{30} (|A_L|^2 + |A_R|^2) A_0 - g_{40} A_0^* A_R A_L \end{aligned} \quad (8.21)$$

donde se han definido las amplitudes $A_{R,L,0} = \epsilon Z_{R,L,0}$. Los términos en g_4 y g_{40} aparecen por la resonancia de las frecuencias, ya que $\omega_0 \simeq \omega_c$. Este acoplamiento junto con el de los términos g_3 y g_{30} será determinante en la competición de las distintas estructuras. Los coeficientes para $p = 1$, $D_u = 5$, $D_v = 0.05$ y $D_w = 1$ se mostraban en la Tabla 8.2.

Si se reescala la coordenada espacial (para eliminar el coeficiente de difusión D_0) y las amplitudes en la forma:

$$x' = \frac{x}{\sqrt{D_0^R}}, \quad A'_0 = A_0 / \sqrt{g_{10}^R}, \quad A'_{R,L} = A_{R,L} / \sqrt{g_1^R},$$

se tiene:

$$\begin{aligned} (\partial_t + v_g \partial_x) A_R &= \lambda A_R - (1 - ic_1) |A_R|^2 A_R + D_W (1 + id_1) \partial_x^2 A_R \\ &\quad - h_{RL} (1 - ic_2) |A_L|^2 A_R \\ &\quad - h_{W0} (1 - ic_3) |A_0|^2 A_R - h_{L0} (1 - ic_4) A_0^2 A_L^* \end{aligned} \quad (8.22a)$$

$$\begin{aligned} (\partial_t - v_g \partial_x) A_L &= \lambda A_L - (1 - ic_1) |A_L|^2 A_L + D_W (1 + id_1) \partial_x^2 A_L \\ &\quad - h_{RL} (1 - ic_2) |A_R|^2 A_L \\ &\quad - h_{W0} (1 - ic_3) |A_0|^2 A_L - h_{L0} (1 - ic_4) A_0^2 A_R^* \end{aligned} \quad (8.22b)$$

$$\begin{aligned} \partial_t A_0 &= \lambda_0 A_0 - (1 - ic_{10}) |A_0|^2 A_0 + (1 + id_0) \partial_x^2 A_0 \\ &\quad - h_{0W} (1 - ic_{30}) (|A_L|^2 + |A_R|^2) A_0 \\ &\quad - h_{0L} (1 - ic_{40}) A_0^* A_R A_L \end{aligned} \quad (8.22c)$$

donde se han eliminado las primas. Nótese que debido al acoplamiento de los términos en g_4 y g_{40} no se pueden suprimir las dos fases que dan λ^I y

λ_0^I ; tan solo sería posible eliminar una de ellas reescalando las amplitudes, pero, dado que no supone una simplificación apreciable, realizaremos el análisis con ambas fases. La definición de los coeficientes viene dada por las Ecs. (8.10) y por:

$$\begin{aligned}
c_3 &= -g_3^I/g_3^R, & c_4 &= -g_4^I/g_4^R, \\
h_{W0} &= g_3^R/g_{10}^R, & h_{L0} &= g_4^R/g_{10}^R, \\
d_1 &= D^I/D^R, & D_W &= D^R/D_0^R, \\
c_{30} &= -g_{30}^I/g_{30}^R, & c_{40} &= -g_{40}^I/g_{40}^R, \\
h_{0W} &= g_{30}^R/g_1^R, & h_{0L} &= g_{40}^R/g_1^R, \\
d_{10} &= D_0^I/D_0^R.
\end{aligned} \tag{8.23}$$

8.2.1 Estabilidad de las soluciones

Las soluciones más representativas de las ecuaciones de amplitud (8.22) son, por un lado, las mismas que cuando estamos lejos del punto de cod-2, es decir, oscilaciones homogéneas, ondas viajeras y ondas estacionarias del tipo (8.7), (8.11) y (8.12), respectivamente; por otro lado, ahora se tienen además soluciones mixtas:

- *Ondas viajeras moduladas* (MTW). Suponiendo propagación hacia la izquierda:

$$A_L = W e^{i\Omega_T t + qx}, \quad A_0 = H e^{i\Omega_0 t}, \quad A_R = 0 \tag{8.24}$$

donde las amplitudes son:

$$W^2 = \frac{\lambda^R - D_W q^2 - \lambda_0^R h_{W0}}{1 - h_{W0} h_{0W}} \quad y \quad H^2 = \frac{\lambda_0^R h_{0W} - (\lambda^R - D_W q^2)}{1 - h_{W0} h_{0W}}$$

y los desplazamientos en las frecuencias son:

$$\begin{aligned}
\Omega_T &= \lambda^I + v_g q - D_W d_1 q^2 + c_1 W^2 + c_3 H^2, \\
\Omega_0 &= \lambda_0^I + c_{10} H^2 + c_{30} W^2.
\end{aligned}$$

- *Ondas estacionarias moduladas* (MSW), en las que las tres amplitudes son distintas de cero:

$$A_{L,R} = W e^{i\Omega t \pm qx}, \quad A_0 = H e^{i\Omega \tau + i\gamma} \tag{8.25}$$

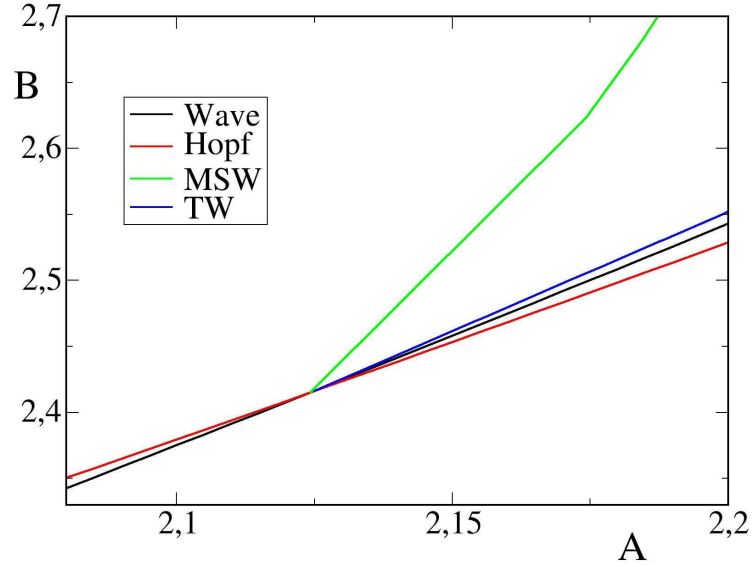


Figura 8.4: Curva de inestabilidad del modo cero frente perturbaciones de tipo onda estacionaria cerca del punto de cod-2.

que satisfacen las ecuaciones:

$$\begin{aligned} i\Omega &= \lambda + iv_g q - D_W(1 + id_1)q^2 - [1 - ic_1 + h_{RL} - ih_{RL}c_2]W^2, \\ &- [h_{W0}(1 - ic_3) + h_{L0}(1 - ic_4)e^{2i\gamma}]H^2 \end{aligned} \quad (8.26)$$

$$\begin{aligned} i\Omega &= \lambda_0 - (1 - ic_{10})H^2 \\ &- [2h_{0W}(1 - ic_{30}) + h_{0L}(1 - ic_{40})e^{-2i\gamma}]W^2. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Guiados por los resultados de las simulaciones numéricas, en las que las ondas estacionarias aparecen como inestabilidad secundaria por la interacción de los modos cero y $\pm k_c$, analizamos a continuación la competición de ondas estacionarias y viajeras y la estabilidad del modo cero frente a perturbaciones de tipo ondas.

Estabilidad de las ondas viajeras. Si consideramos una onda viajera con $k = k_c + q$ y tomamos perturbaciones en los otros dos modos:

$$A_L = (W + a_l)e^{i\Omega_T t + qx}, \quad A_R = a_r e^{i\Omega_T t - qx}, \quad A_0 = a_0 e^{i\Omega_T t} \quad (8.28)$$

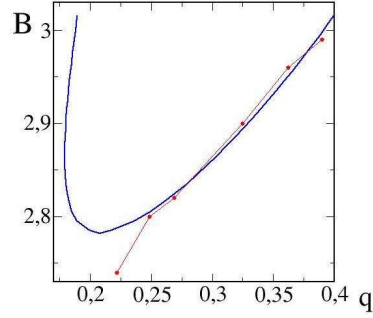


Figura 8.5: Curva de inestabilidad del modo cero frente a perturbaciones de número de onda finito para $k = k_c + q$ ($A = 2.2$).

se tiene que es estable si: (i) $\lambda^R > 0$, (ii) $h_{RL} > 1$ y (iii) $h_{0W}(\lambda^R - D_W q^2) - \lambda_0^R > 0$ [Levine & Zou, 1993]. Las dos primeras, que determinan la estabilidad frente a ondas estacionarias, ya se confirmaron lejos del punto de cod-2 y también se cumplen ahora. La última proporciona la curva azul de la Fig. 8.4, por encima de la cual las ondas viajeras son estables frente a perturbaciones homogéneas (nótese que la condición (iii) se satisface siempre a la izquierda del punto de cod-2 por encima del umbral de Onda, representado en negro en dicha gráfica).

Oscilaciones homogéneas vs. ondas. Para calcular las condiciones de estabilidad de las oscilaciones homogéneas consideramos:

$$A_0 = (H + a_0)e^{i\Omega_0 t}, \quad A_L = a_l e^{i\Omega_0 t + qx + i\gamma}, \quad A_R = a_r e^{i\Omega_0 t - qx + i\gamma}.$$

De la ecuación para a_0 , que está desacoplada de las otras dos, se tiene simplemente que la HO es estable si $\lambda_0^R > 0$, es decir, por encima del umbral. Para a_l y a_r ha de resolverse un problema de autovalores complejos, que conduce a la condición [Levine & Zou, 1993]:

$$\lambda^R - D_W q^2 - \lambda_0 [h_{W0} + h_{L0} \cos(2\gamma) - h_{L0} c_4 \sin(2\gamma)] < 0, \quad (8.29)$$

donde la fase γ ha de cumplir:

$$\begin{aligned} & \lambda^I + v_g q - D_W d_1 q^2 - \lambda_0^I \\ & - \lambda_0^R [c_{10} + h_{W0} c_3 - h_{L0} c_4 \cos(2\gamma) - h_{L0} \sin(2\gamma)] = 0. \end{aligned}$$

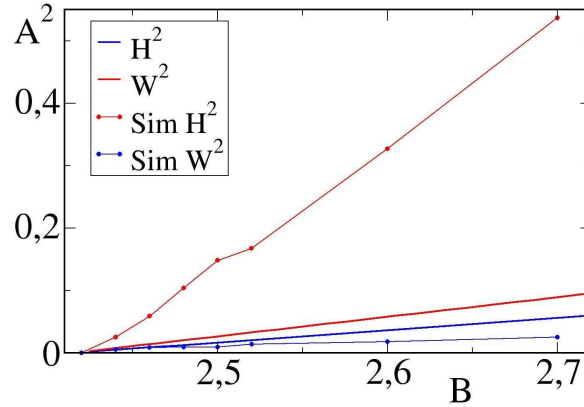


Figura 8.6: Comparación de la amplitud de la solución analítica con la de las simulaciones numéricas para $A \simeq A_c$ (léase el texto).

La condición límite de la Ec. (8.29) da la curva representada en verde en la Fig. 8.4, por encima de la cual la HO es inestable frente a ondas estacionarias.

El acoplamiento en h_{L0} es determinante en esta inestabilidad, ya que el desfase γ se ajusta para conseguir $\Re[h_{L0}(1 + c_4)e^{-2i\gamma}] < 0$ y que la condición (8.29) cambie de signo. En tal caso el modo cero bombea energía a la onda estacionaria a través del acoplamiento $A_0^2 A_{R,L}^*$. Hay que hacer notar, que las oscilaciones homogéneas son marginalmente estables frente al modo crítico k_c , pero son inestables frente a números de onda ligeramente superiores a éste. En la Fig. 8.5 se ha representado, a modo de ejemplo, la condición límite de (8.29) para $A = 2.2$. El rango de números de onda que desestabilizan las oscilaciones uniformes, delimitado por dicha curva, es compatible con el seleccionado en las simulaciones numéricas (puntos representados en rojo).

La amplitud de las ondas estacionarias obtenidas numéricamente difiere notablemente de las soluciones aproximadas (8.25). De nuevo se debe al hecho de que son fuertemente asimétricas respecto al valor del estado básico (véase la Fig. 7.2.1), más aún cuando aparecen fruto de una inestabilidad secundaria. Cabe señalar que muy cerca del umbral se estabilizan HO y ligeramente por encima TW en un pequeño rango de B . Este resultado se encontró gracias al diagrama analítico de la Fig. 8.4, que predice esta secuencia de bifurcaciones cerca del punto de cod-2.

8.2.2 Discusión del caso bidimensional

En ciertas condiciones, las ondas estacionarias que se forman durante la oxidación de CO catalizada por $Pt(110)$ son de tipo romboide (Fig. 6.1c), pero podrían interpretarse como hexágonos achatados por la anisotropía de la superficie de platino [Falcke *et al.*, 1995]. También en la reacción de Belousov–Zhabotinsky en una microemulsión AOT se tienen ondas con simetría hexagonal [Vanag & Epstein, 2001b]. Es muy posible que, al igual que sucede en nuestro modelo, estas estructuras se deban a la interacción entre el modo cero y un modo de número de onda finito $\pm k_c$.

Las ecuaciones de amplitud que describen estos patrones contienen términos cúbicos que han de cumplir la condición de resonancia. Los términos cuadráticos no son posibles en un caso oscilatorio, ya que las frecuencias no satisfacen ninguna condición de cierre. Las ecuaciones de amplitud incluyen tan solo tres coeficientes más que para el caso unidimensional, en particular para los modos A_0 y $A_{\pm 1}$ (equivalentes a R y L del caso unidimensional) [Lima *et al.*, 1998]:

$$\begin{aligned}
\partial_t A_0 &= \lambda_0 A_0 + D_0 \nabla^2 A_0 - g_{10} |A_0|^2 A_0 \\
&- g_{30} \sum_{i=1}^3 (|A_{+1}|^2 + |A_{-1}|^2) A_0 - g_{40} \sum_{i=1}^3 A_0^* A_{+i} A_{-i} \\
&- g_{50} [A_1 A_2 A_{-3}^* + A_1 A_3 A_{-2}^* + A_3 A_2 A_{-1}^* \\
&+ A_{-1} A_{-2} A_3^* + A_{-1} A_{-3} A_2^* + A_{-3} A_{-2} A_1^*] \quad (8.30) \\
(\partial_t \pm c_g (\hat{n}_1 \cdot \nabla)) A_{\pm 1} &= \lambda A_{\pm 1} + D \nabla^2 A_{\pm 1} - g_1 |A_{\pm 1}|^2 A_{\pm 1} \\
&- g_2 \left[|A_{\mp 1}|^2 + \sum_{i=2}^3 (|A_{+i}|^2 + |A_{-i}|^2) \right] A_{\pm 1} \\
&- g_3 |A_0|^2 A_{\pm 1} - g_4 A_0^2 A_{\mp 1}^* - g_5 \sum_{i=2}^3 A_i A_{-i} A_{\mp 1}^* \\
&- g_6 [A_{\mp 2} A_{\mp 3} A_0^* + A_{\pm 2}^* A_{\mp 3} A_0 + A_{\mp 2} A_{\pm 3}^* A_0] \quad (8.31)
\end{aligned}$$

En el caso estacionario, Price [1994] demostró que un acoplamiento cúbico con el modo $k = 0$, permite la coexistencia de los hexágonos de fase opuesta, cosa que no es posible con un acoplamiento cuadrático. Nuestro caso sería el equivalente para sistemas oscilantes.

8.3 Discusión

En este capítulo se ha aplicado el método de las múltiples escalas para derivar las ecuaciones de amplitud en el caso unidimensional lejos y cerca de la interacción Onda–Hopf. Lejos del punto de cod-2 estas ecuaciones predicen la solución asintóticamente estable (ondas viajeras y oscilaciones uniformes, respectivamente) y también su amplitud cerca del umbral.

Cerca del punto de cod-2, se tienen dos acoplamientos cúbicos entre el modo cero y los modos $\pm k_c$: uno, que aparece habitualmente, y otro debido a la resonancia de las frecuencias. Estos términos estabilizan nuevas soluciones lejos de los umbrales lineales: ondas estacionarias moduladas (MSW) que resultan de la superposición de los tres modos críticos. A la derecha del punto de cod-2, las oscilaciones homogéneas se desestabilizan primero frente a ondas viajeras y más allá frente a perturbaciones del tipo onda estacionaria, resultado que se ha confirmado mediante simulaciones numéricas.

La estabilidad de las MSW se había estudiado en el modelo de Krischer con acoplamiento global [Levine & Zou, 1993]. En aquel caso, el resultado no era tan interesante porque las ondas estacionarias surgen directamente de la inestabilidad primaria, mientras que en nuestro modelo éstas son siempre inestables y las que aparecen se deben al acoplamiento de los modos cero y $\pm k_c$. Este mecanismo, más próximo al del sistema experimental, podría contribuir al esclarecimiento del que da lugar a ondas estacionarias en la oxidación catalizada de CO .

Capítulo 9

Conclusiones

En esta segunda parte nos hemos centrado en las estructuras de Turing dependientes del tiempo, que surgen habitualmente como consecuencia de la *inestabilidad de Onda*, definida como una bifurcación supercrítica de Hopf que rompe también la simetría espacial de un estado estacionario y homogéneo [Turing, 1952]. La motivación principal de este trabajo ha sido la formación de *ondas estacionarias* durante la oxidación de CO en la superficie de un catalizador de platino [Jakubith *et al.*, 1990]. Según los últimos resultados experimentales [Oertzen *et al.*, 2000], éstas se deben a la sincronización de ondas viajeras por el forzado intrínseco de una oscilación uniforme, que se mantiene en otras zonas del catalizador. Presentamos a continuación los principales resultados de esta segunda parte.

- Para esclarecer los mecanismos que subyacen en este comportamiento hemos propuesto un modelo, basado en un esquema simple de reacción-difusión, que no sólo sufre una inestabilidad de Onda, sino que presenta además un punto de codimensión-2 entre las bifurcaciones de Onda y de Hopf. Por el interés general y su posible relación con el sistema experimental nos hemos centrado en la dinámica cerca de dicho punto.
- Hemos estudiado la dinámica temporal del modelo teórico en las regiones de inestabilidad de Hopf. Cerca del umbral de ésta, los ciclos límite se hacen más anarmónicos a medida que nos acercamos a $A = 0$: están constituidos por dos ramas con escalas temporales muy diferentes y su frecuencia decrece hacia cero. Este comportamiento se debe

a la singularidad de $A = 0$, en la cual todos los puntos del eje V son puntos fijos estables. Al aumentar el parámetro de control, B , el sistema sigue la ruta al caos por duplicación de periodo, mostrando un diagrama de bifurcaciones muy parecido al del mapa logístico (cabe señalar que en la oxidación de CO en un catalizador de Pt se ha obtenido la misma ruta al caos para parámetros cercanos a los que dan lugar a ondas estacionarias).

- Se han llevado a cabo simulaciones numéricas en torno al punto en que interaccionan las inestabilidades de Hopf y de Onda. Variando los dos parámetros, B y A , se ha obtenido una dinámica muy rica: ondas viajeras, oscilaciones uniformes y espirales; destacan sobre todo las ondas estacionarias moduladas por un modo uniforme, semejantes a las del sistema experimental. El análisis de Fourier de estos patrones demuestra que lo que parecen ser ondas estacionarias resultan, en realidad, de la superposición de tres modos: $k = 0$ y $k = \pm k_c$. Al aumentar B entra en juego una segunda longitud de onda, asociada a la duplicación del periodo temporal, que compite con la primera. Un resultado a destacar es la “sincronización” del comportamiento caótico encontrado para el sistema dinámico, gracias al acoplamiento difusivo.
- Para analizar el comportamiento espacio-temporal se han utilizado dos técnicas diferentes: el método de Floquet y el formalismo de amplitud. El primero es un análisis lineal de estabilidad de los ciclos límite. En particular, lo hemos aplicado a perturbaciones de número de onda finito en una región en la que el modelo sufre una bifurcación primaria de Hopf. Los resultados del análisis de Floquet describen las principales características de las ondas estacionarias obtenidas numéricamente: los umbrales de las transiciones secundarias, los números de onda y la competición de las dos escalas espaciales.
- Finalmente, hemos realizado un análisis débilmente no lineal lejos y cerca del punto de codimensión-2 (cod-2) entre las inestabilidades de Hopf y de Onda. Se ha demostrado que lejos del punto de cod-2 estas ecuaciones predicen la estabilidad de oscilaciones uniformes y ondas viajeras y su amplitud cerca del umbral. Cerca del punto de cod-2, se han analizado las ecuaciones para los tres modos críticos (cero y

$\pm k_c$), en las que aparecen acoplamientos cúbicos debido a la resonancia de las frecuencias. Estos términos estabilizan ondas estacionarias moduladas (MSW), fruto de una inestabilidad secundaria. El análisis de estabilidad de las oscilaciones homogéneas en la región de Hopf predice un estrecho intervalo próximo al punto de cod-2 en el que las ondas viajeras son estables antes de que aparezcan las estacionarias; este hecho se ha comprobado *a posteriori* en las simulaciones.

Cuestiones abiertas

Para completar el trabajo que hemos presentado, quedan pendientes abundantes cuestiones sobre este interesante modelo. Por un lado, el análisis de la dinámica de fase de las soluciones de las ecuaciones de amplitud, así como el estudio detallado de las espirales que surgen en una extensa región de biestabilidad con las ondas estacionarias y viajeras. También cabría analizar la dinámica lejos del umbral, cuya complejidad desemboca en la desestabilización de las ondas estacionarias.

Por otro lado, resultaría interesante investigar el mecanismo de “sincronización” que proporciona la difusión molecular, por el cual el régimen caótico no se manifiesta en las ondas estacionarias. Diversos autores han discutido la sincronización de osciladores a través de un *acoplamiento global* en sistemas biológicos (en el cerebro o en el corazón, por ejemplo), en ciertos fenómenos de poblaciones (luciérnagas, grillos o el público aplaudiendo), o en la ecuación de Ginzburg–Landau compleja [Battogtokh & Mikhailov, 1996; Battogtokh *et al.*, 1997]. Un ejemplo muy reciente es el experimento con electrodos de níquel diseñado para demostrar la sincronización de osciladores caóticos y periódicos [Kiss *et al.*, 2002]. El problema difusivo, más sencillo que el caso de un acoplamiento global, se discutió también para un modelo de terremotos [Cartwright *et al.*, 1997], y se trata de un mecanismo habitual en sistemas de reacción–difusión.

Por último, las técnicas analíticas presentadas en esta parte, podrían aplicarse al modelo para la reacción de Belousov–Zhabotinky en una microemulsión de AOT, que presenta los tres tipos de inestabilidad [Vanag & Epstein, 2001b]. De esta forma se podría determinar si las ondas estacionarias observadas en esa reacción se deben a un mecanismo –similar al nuestro–, en el que interaccionan los modos cero y $\pm k_c$.

Parte III

Discusión y cuestiones abiertas

Capítulo 10

Discusión y cuestiones abiertas

El formalismo de amplitud resulta especialmente útil en situaciones en que basta un desarrollo hasta tercer orden, ya que de lo contrario los cálculos son demasiado complicados y no aportan resultados claros. Sin embargo, a lo largo de la tesis nos hemos encontrado con algunas limitaciones de las ecuaciones de *Ginzburg–Landau*, como por ejemplo que no se tiene en cuenta la variación del número de onda con el parámetro de control o que no recoge una transición secundaria entre ondas viajeras y estacionarias. Una forma de conseguir una mejor aproximación consiste en reducir el problema a una ecuación de *Swift–Hohenberg* con los coeficientes dependientes del número de onda y, a partir de ésta, obtener las ecuaciones para los parámetros de orden [Bestehorn, 1993].

A esto hay que añadir que existen otros fenómenos que no se pueden describir con el formalismo de amplitud, tales como los patrones de espiga (*chevrons*, Fig. 1.2) observados durante la polimerización de la acrilamida (PA-MBO), ya que no se pueden describir con unos pocos modos de Fourier, sino que su espectro es continuo. Tampoco los patrones debidos a inestabilidades morfológicas de frentes, como las flores químicas de la reacción CDIMA [Davies *et al.*, 1998] o la duplicación de *spots* en el modelo de *Gray–Scott*, se pueden describir de esta forma.

No querríamos terminar esta memoria sin mencionar el interés creciente por los problemas de forzado temporal y espacial, que dan lugar a nuevos fenómenos y con los que se trata de controlar la dinámica de las reacciones. Por ejemplo, Swinney *et al.* han observado la formación de paredes de Ising y estructuras en forma de laberintos en la reacción de BZ sometida a

un forzado con luz de amplitud y frecuencia variable [Lin *et al.*, 2000]. El modelo Brusselator –forzado en la región de inestabilidad de Hopf– ha sido útil para hacer ciertas comparaciones cualitativas, pero no recoge toda la dinámica del experimento.

Respecto a la reacción CDIMA, la técnica descrita en la Sección 4.1.1 para imponer bandas se utilizó también para cambiar el número de onda de los hexágonos [Dolnik *et al.*, 2001]. Resultaría interesante estudiar las inestabilidades de fase de estos patrones y el resultado de imponer un número de onda resonante con el propio del sistema. También se ha investigado el efecto de una iluminación periódica [Horváth *et al.*, 1999]. Se observó que mientras que para una amplitud suficientemente pequeña el patrón oscila con la frecuencia impuesta, al aumentar la potencia el patrón espacial es sustituido por una oscilación homogénea. En esa dirección hemos comenzado el estudio del Brusselator con forzado temporal en condiciones de inestabilidad de Turing. Para los parámetros adecuados es posible obtener cuadrados oscilantes, una simetría que no se da en el sistema sin forzado. Aunque de momento no hemos determinado el mecanismo por el que cambia la simetría del patrón pensamos que se debe a la dependencia del número de onda con el parámetro de control. Puesto que esto también sucede en la reacción CDIMA, animamos a investigar la respuesta del sistema experimental en condiciones similares.

En definitiva, las reacciones químicas y, en particular, los sistemas de reacción–difusión se presentan como un magnífico banco de pruebas para estudiar y descubrir fenómenos no lineales. Además de su interés intrínseco, el estudio de los mecanismos e inestabilidades de Turing puede arrojar luz sobre lo que sucede en sistemas biológicos [Murray, 1989; Goldbeter, 1997] y servir para la fabricación de biosensores o de materiales estructurados.

Parte IV
Apéndices

Apéndice A

Análisis lineal de un punto fijo

El análisis lineal revela importantes características de las bifurcaciones que sufren los sistemas de reacción–difusión. En este apéndice determinamos las condiciones de estabilidad de un punto fijo considerando pequeñas perturbaciones y explicamos cómo la *teoría de Routh–Hurwitz* puede ayudar a resolver el problema lineal al que se llega.

A.1 Problema lineal

Dado un sistema de reacción–difusión:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \mathbf{D}\nabla^2 \mathbf{C} + \mathbf{f}(\mathbf{C}; \lambda) \quad (\text{A.1})$$

los puntos fijos pueden hallarse fácilmente con las condiciones:

$$\mathbf{f}(\mathbf{C}; \lambda) = \mathbf{0} \implies C_i = C_i(\lambda) \quad (\text{A.2})$$

Corresponden físicamente a los estados estacionarios y homogéneos del sistema (por ejemplo, el estado conductivo que precede a una convección o la solución de concentraciones uniformes y constantes una reacción química).

Se toman pequeñas variaciones de uno de esos estados y se estudia en qué condiciones crecen en el tiempo. Para ello consideramos $\mathbf{C} = \mathbf{C}_0 + \mathbf{c}$, donde $\mathbf{C}_0 = \mathbf{C}_0(\lambda)$ es el punto fijo elegido y \mathbf{c} las perturbaciones. Sustituyendo en las Ecs. (A.1), la evolución de las perturbaciones viene dada por un sistema de la forma:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = J_{\mathbf{C}_0}(\nabla; \lambda)\mathbf{c} + NL(\mathbf{c}; \mathbf{C}_0, \lambda) \quad (\text{A.3})$$

donde J_{C_0} es el jacobiano valorado en el punto fijo y NL representa los términos no lineales.

El siguiente paso consiste en desarrollar las perturbaciones en ondas planas con un crecimiento exponencial, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_0 \sum_j a_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} e^{\sigma(k_j)t}$, y resolver el problema de autovalores de la parte lineal para cada modo:

$$(J_{C_0} - I\sigma(k_j))\mathbf{c} = 0 \quad (\text{A.4})$$

El signo de la parte real de los autovalores $\sigma(k_j)$ determina la estabilidad del modo: si son negativos para todos los modos el estado básico es estable; de lo contrario sufre una inestabilidad. El tipo de bifurcación depende de la naturaleza de los autovalores y del modo que crece:

- si el autovalor es real y corresponde a un $k \neq 0$ la bifurcación conduce a la formación de una estructura periódica en el espacio (es, por ejemplo, el caso de la bifurcación de Turing).
- si la parte real de un par de complejos conjugados cambia de signo, se rompe la simetría temporal dando lugar a un estado oscilante (es el caso de una bifurcación de Hopf corresponde al modo $k = 0$ o el de la bifurcación de Onda si $k \neq 0$).

A.2 Teoría de Routh–Hurwitz

La teoría de Routh–Hurwitz es de gran ayuda para determinar las condiciones para las distintas bifurcaciones primarias. En la Ref. [Krömker, 1997] puede encontrarse una presentación más detallada de esta teoría, incluyendo las demostraciones de algunos resultados que aquí tan solo se enuncian.

Teorema de Routh–Hurwitz: El número de raíces de un polinomio real $f(x) = x^N + b_0x^{N-1} + a_0x^{N-2} + b_1x^{N-3} + \dots$, que tiene su parte real positiva se calcula como:

$$\begin{aligned} m &= V\left(1, \Delta_1, \frac{\Delta_2}{\Delta_1}, \frac{\Delta_3}{\Delta_2}, \dots, \frac{\Delta_N}{\Delta_{N-1}}\right) \\ &= V(1, \Delta_1, \Delta_3, \dots) + V(1, \Delta_2, \Delta_4, \dots) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

donde V indica el número de cambios de signo de los miembros adyacentes incluidos en el argumento. Δ_i son los menores principales de la matriz

cuadrada construida en la forma:

$$H = \begin{pmatrix} b_0 & b_1 & b_2 & \dots & 0 \\ 1 & a_0 & a_1 & \dots & 0 \\ 0 & b_0 & b_1 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & a_0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Criterio de Routh–Hurwitz: para que todas las raíces tengan su parte real negativa es necesario y suficiente que se cumpla: $\Delta_i > 0$, $i = 1, N$.

Esta teoría puede aplicarse al polinomio característico de la matriz jacobiana (para cada modo) del problema lineal $J_{\vec{C}_0}$ [Krömker, 1997]:

$$\chi_J(\sigma) = \sigma^N - a_1\sigma^{N-1} + a_2\sigma^{N-2} + \dots + (-1)^N a_N = 0$$

donde ahora:

$$H = \begin{pmatrix} -a_1 & -a_3 & -a_5 & \dots & 0 \\ 1 & a_2 & a_4 & \dots & 0 \\ 0 & -a_1 & -a_3 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & a_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & (-1)^{N-1}a_{N-1} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & (-1)^{N-2}a_{N-2} & (-1)^N a_N \end{pmatrix}$$

Sus menores principales, Δ_i , se llaman también determinantes de Hurwitz. En este caso se puede demostrar que:

$$m \text{ impar} \iff (-1)^N \det J < 0 \quad (\text{A.7})$$

Además la fórmula de Orlando proporciona la expresión del penúltimo determinante de Hurwitz:

$$\Delta_{N-1} = (-1)^{\frac{N(N-2)}{2}} \prod_{i < k}^{1, N} (\sigma_i + \sigma_k) \quad (\text{A.8})$$

De ella se deduce fácilmente que $\Delta_{N-1} = 0$ se da únicamente cuando la suma de un par de raíces se anula (por ejemplo, para un par de complejos conjugados).

Estos dos últimos resultados son de gran utilidad para descubrir bifurcaciones oscilatorias, caracterizadas por un par autovalores imaginarios y

todos los demás con parte real negativa. Las condiciones de inestabilidad son:

- (i) $\Delta_i > 0, i = 1, N - 2$
- (ii) $\Delta_{N-1} = 0$
- (iii) $(-1)^N \det(J) > 0$

(Esta última condición asegura que cero no es una raíz múltiple.)

En el caso de un sistema de reacción–difusión el problema de autovalores a resolver tiene un jacobiano dado por:

$$J_{\vec{C}_0}(\vec{k}; \vec{\lambda}) = L(\vec{C}_0; \vec{\lambda}) - Dk^2 \quad (\text{A.9})$$

donde L es la matriz lineal sin dependencia espacial y D es la matriz diagonal que contiene los coeficientes de difusión.

Analizemos con más detalle las condiciones para modelos de dos y tres variables.

A.3 Sistemas de reacción–difusión de dos variables

Consideramos un sistema:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= f(u, v) + D_u \nabla^2 u \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= g(u, v) + D_v \nabla^2 v \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

con un punto fijo en $(u_0, v_0) = (0, 0)^1$, cuyo jacobiano es:

$$J = \begin{pmatrix} f_u - D_u k^2 & f_v \\ g_u & g_v - D_v k^2 \end{pmatrix}_{(0,0)} = L - Dk^2 \quad (\text{A.11})$$

El polinomio característico es $\sigma^2 - \text{tr}(J)\sigma + \det(J) = 0$ (nótese que en este caso $\text{tr}(J) = \sigma_+ + \sigma_-$ y $\det(J) = \sigma_+ \sigma_-$) y la matriz de Hurwitz y sus menores principales:

$$H = \begin{pmatrix} -\text{tr}(J) & 0 \\ 1 & \det(J) \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} \Delta_1 &= -\text{tr}(J) \\ \Delta_2 &= -\text{tr}(J)\det(J) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Si $\Delta_1, \Delta_2 > 0$ el punto fijo es estable.

¹Si no fuese así bastaría tomar el problema de perturbaciones en torno al punto fijo, como se hace, por ejemplo, para el Bruselator en el Capítulo 2

- **Inestabilidad de Turing:**

En primer lugar el punto fijo debe ser estable frente a perturbaciones homogéneas, es decir:

$$\Delta_1(k=0) = -tr(L) > 0 \implies tr(L) < 0 \quad (\text{A.13})$$

$$\Delta_2(k=0) = -tr(L) det(L) > 0 \implies det(L) > 0 \quad (\text{A.14})$$

Además el número de raíces con parte real positiva debe ser $m = 1$, es decir, que uno de los determinantes de Hurwitz ha de cambiar de signo para un modo $k_i \neq 0$. Puesto que la difusión disminuye la traza, $\Delta_1 > 0$ para cualquier k y ha de ser el determinante el que cambia de signo: $det(J(k_i)) < 0$ (y positivo para todos los demás modos):

$$tr(L) < 0 \implies \boxed{f_u + g_v < 0} \quad (\text{A.15})$$

$$det(L) > 0 \implies \boxed{f_u g_v - f_v g_u > 0} \quad (\text{A.16})$$

Además la condición de que el determinante cambie de signo queda:

$$(f_x g_v - f_v g_x) - (D f_x + g_v) k^2 + D k^4 \equiv F(k^2) < 0$$

Puesto que por la condición (A.16) el primer término es positivo, se debe cumplir:

$$\boxed{(D_v f_u + D_u g_v) > 0} \quad (\text{A.17})$$

Teniendo en cuenta (A.15) y (A.16), esto sólo se cumple si f_u y g_v tienen signos opuestos, lo que significa que sólo una de las especies –el activador– es autocatalítica. Además para que el estado estacionario y homogéneo sufra una inestabilidad es necesario que los coeficientes de difusión sean distintos. Si suponemos que $f_u > 0$, es decir, si u es el activador e v el inhibidor, ha de cumplirse que $D_v > D_u$.

Por otro lado, teniendo en cuenta la condición (A.16) y que se puede demostrar fácilmente que $F(k^2)$ tiene un mínimo, para que $F(k^2) < 0$ en algún rango de k dicha función debe tener dos raíces reales:

$$k_{\pm}^2 = \frac{D_v f_u + D_u g_v \pm \sqrt{(D_v f_u + D_u g_v)^2 - 4 D_u D_v (f_u g_v - f_v g_u)}}{2}$$

lo que exige que:

$$\boxed{(D_v f_u + D_u g_v)^2 - 4 D_u D_v (f_u g_v - f_v g_u) \geq 0} \quad (\text{A.18})$$

En tal caso el estado de base resulta inestable frente a perturbaciones con números de onda en el rango $k_- < k < k_+$, siendo reemplazado por un estado estacionario heterogéneo, denominado estructura de Turing. Estas condiciones nos dan el punto de bifurcación y el modo crítico [Murray, 1989].

• **Inestabilidad oscilatoria:**

El número de raíces con parte real positiva debe ser $m = 2$, es decir, un par de complejos conjugados atraviesa el eje imaginario del plano complejo en el punto de bifurcación. Puesto que m es par, $(-1)^N \det(J) > 0 \Rightarrow \det(J) > 0$. Por tanto, la traza debe cambiar de signo: $\text{tr}(J(k_i)) > 0$. Dado que la difusión disminuye la traza, el modo más inestable es siempre $k_i = 0$, es decir, que la bifurcación de Onda no es posible con sólo dos variables: se requiere al menos un sistema de tres ecuaciones.

Veamos en detalle las condiciones para la bifurcación de Hopf:

(i) Para que las raíces sean complejas conjugadas ha de cumplirse:

$$\begin{aligned} g(k^2) &\equiv \text{tr}(J)^2 - 4 \det(J) \\ &= (D_v - D_u)^2 k^4 + 2k^2 (D_v - D_u)(f_u - g_v) \\ &\quad + (f_u - g_v)^2 + 4g_u f_v < 0 \end{aligned}$$

y puesto que $g(k^2)$ tiene un mínimo en $k = 0$, esta condición se traduce en:

$$\boxed{(f_u - g_v)^2 + 4g_u f_v < 0} \quad (\text{A.19})$$

(ii) La parte real además debe ser positiva para algún rango de k :

$$\text{Re}(\sigma_k) = -\frac{(D_v + D_u)k^2 - (f_u + g_v)}{2} < 0$$

que se cumple únicamente si:

$$\boxed{(f_u + g_v) > 0} \quad (\text{A.20})$$

Entonces, las condiciones (A.19) y (A.20) se cumplen cuando:

$$0 < k^2 < \frac{(f_u + g_v)}{D_u + D_v}$$

A.4 Sistemas de reacción–difusión de tres variables

El polinomio característico es:

$$\sigma^3 - \text{tr}(J)\sigma^2 + \sum_{i < j}^{1,3} |J_{ij}| \sigma - \det(J) = 0 \quad (\text{A.21})$$

La matriz y los determinantes de Hurwitz son:

$$H = \begin{pmatrix} -\text{tr}(J) & -\det(J) & 0 \\ 1 & \sum_{i < j}^{1,3} |J_{ij}| & 0 \\ 0 & -\text{tr}(J) & -\det(J) \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} \Delta_1 &= -\text{tr}(J) \\ \Delta_2 &= -\text{tr}(J) \sum_{i < j}^{1,3} |J_{ij}| + \det(J) \\ \Delta_3 &= -\Delta_2 \det(J) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

El punto fijo es de nuevo estable cuando $\Delta_i > 0$, $i = 1, 3$. Aplicando la teoría de Routh–Hurwitz el número de raíces con parte real positiva puede calcularse como [Krömker, 1997]:

$$m = V(1, \Delta_1) + V(\Delta_1, \Delta_3) + V(1, \Delta_2) \quad (\text{A.23})$$

- **Inestabilidad de Turing:** $m = 1$

El punto fijo debe ser de nuevo estable frente a perturbaciones homogéneas, es decir $\Delta_i(k=0) > 0$:

$$-\text{tr}(L) > 0, \quad \Delta_2(k=0) > 0, \quad -\det(J(k=0)) > 0 \quad (\text{A.24})$$

Por otro lado para un modo $k_i \neq 0$ debe cumplirse $\bar{m} = 1$. La traza no puede cambiar de signo, ya que al igual que con dos variables, la difusión disminuye aún más su valor ($V(1, \Delta_1) = 0$ para todos los modos). Se tienen dos posibilidades:

$$\begin{aligned} - \\ \left. \begin{array}{l} V(1, \Delta_2) = 1 \\ V(\Delta_1, \Delta_3) = 0 \end{array} \right] &\implies \left[\begin{array}{l} \Delta_2(k_i) < 0 \\ -\det(J(k_i)) < 0 \end{array} \right] \quad (\text{A.25}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \\ \left. \begin{array}{l} V(1, \Delta_2) = 0 \\ V(\Delta_1, \Delta_3) = 1 \end{array} \right] &\implies \left[\begin{array}{l} \Delta_2 > 0, \quad \forall k \\ -\det(J(k_i)) < 0 \end{array} \right] \quad (\text{A.26}) \end{aligned}$$

Igual que con dos variables, el cambio de signo del determinante para un $k \neq 0$ produce un autovalor real positivo. Este resultado puede generalizarse a cualquier dimensión, ya que la bifurcación de Turing estacionaria queda definida por el signo del determinante.

- **Inestabilidad de Onda:** $m = 2$, $k \neq 0$

De nuevo el estado básico debe ser estable frente a perturbaciones homogéneas:

$$-tr(L) > 0, \quad \Delta_2(k=0) > 0, \quad -det(J(k=0)) > 0 \quad (\text{A.27})$$

Para un cierto número de onda, $k_i \neq 0$, la parte real de 2 autovalores complejos conjugados ha de cambiar de signo. Puesto que al igual que antes la traza no cambia de signo, debe cumplirse:

$$\left. \begin{array}{l} V(1, \Delta_2) = 1 \\ V(\Delta_1, \Delta_3) = 1 \end{array} \right] \implies \left[\begin{array}{l} \Delta_2(k_i) < 0 \\ -det(J) > 0, \quad \forall k \end{array} \right] \quad (\text{A.28})$$

Este es el mismo resultado que habríamos encontrado aplicando directamente al fórmula de Orlando (A.8), ya que el cambio de signo de Δ_2 con $k \neq 0$ indica una bifurcación de onda.

- **Inestabilidad de Hopf:** $m = 2$, $k = 0$

El estado básico debe ser ahora inestable frente a perturbaciones homogéneas, de manera que las condiciones son:

$$\left. \begin{array}{l} V(1, \Delta_2) = 1 \\ V(\Delta_1, \Delta_3) = 1 \end{array} \right]_{k=0} \implies \left[\begin{array}{l} \Delta_2(k=0) < 0 \\ -det(J) > 0, \quad \forall k \end{array} \right] \quad (\text{A.29})$$

Las condiciones generales para sistemas de mayor número de ecuaciones pueden determinarse de forma análoga, pero su análisis es mucho más complicado y no da demasiada información a efectos prácticos.

Apéndice B

Cálculo de las ecuaciones de amplitud

B.1 Modelo Brusselator

Tal como se indica en el Capítulo 2, la evolución de las perturbaciones del estado estacionario y homogéneo en el caso del Brusselator viene dada por la Eq. (2.5):

$$\partial_t \mathbf{u} = \mathcal{L} \mathbf{u} + \left(\frac{B}{A} x^2 + 2 A x y + x^2 y \right) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

donde $\mathbf{u} = (x, y)^T$ es el vector de perturbaciones y \mathcal{L} es el operador lineal:

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} B - 1 + \nabla^2 & A^2 \\ -B & -A^2 + D \nabla^2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Cerca del punto de bifurcación tan solo una estrecha banda en torno al modo crítico es inestable, de manera que la solución del sistema puede aproximarse por una superposición de modos cuyo número de onda es muy cercano a $k_c = \sqrt{A\eta}$:

$$\mathbf{u} = \sum_{|\mathbf{k}_j|=k_c} \mathbf{u}_0 (A_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + c.c.) \quad (\text{B.3})$$

donde $\mathbf{u}_0 = (1, -\eta(1 + A\eta)/A)^T$ son los autovectores de \mathcal{L} de autovalor cero. Las ecuaciones de amplitud, que dan la evolución espacio-temporal de

tales modos, se deducen a continuación aplicando el método de las múltiples escalas. Este método se basa en que los campos y las variables espaciales y temporales (al igual que sus respectivas derivadas) pueden desarrollarse en serie en función de un parámetro pequeño ϵ , que indica la distancia al umbral y que se determinará en este mismo análisis. Tomamos:

$$\begin{aligned} B &= B_c + \epsilon B_1 + \epsilon^2 B_2 + \dots \\ \mathbf{u} &= \epsilon \mathbf{u}_1 + \epsilon^2 \mathbf{u}_2 + \epsilon^3 \mathbf{u}_3 + \dots \end{aligned}$$

B.1.1 Caso de bandas (1D)

En este caso basta considerar modulaciones en la dirección del número de onda de las bandas para simplificar el desarrollo. Teniendo en cuenta la relación $\partial_\tau A \sim \partial_x^2 A$ encontrada en el análisis lineal de la Sección 2.3.1, los operadores se pueden desarrollar en la forma:

$$\begin{aligned} \partial_x &= \partial_{x_0} + \epsilon \partial_X \\ \partial_t &= \partial_\tau + \epsilon^2 \partial_T \end{aligned}$$

Introduciendo estos desarrollos en el operador lineal (B.2), éste se expresa también como una serie de potencias de ϵ :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \epsilon \mathcal{L}_1 + \epsilon^2 \mathcal{L}_2 + \epsilon^3 \mathcal{L}_3 + \dots$$

donde:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_0 &= \begin{pmatrix} B_c - 1 + \partial_{x_0}^2 & A^2 \\ -B_c & -A^2 + D \partial_{x_0}^2 \end{pmatrix} \\ \mathcal{L}_1 &= \begin{pmatrix} B_1 + 2\partial_{x_0} \partial_X & 0 \\ -B_1 & 2D \partial_{x_0} \partial_X \end{pmatrix} \\ \mathcal{L}_2 &= \begin{pmatrix} B_2 + \partial_X^2 & 0 \\ -B_2 & D \partial_X^2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Para obtener las ecuaciones de amplitud basta ir orden por orden en ϵ :

$$\mathcal{O}(\epsilon): \quad (\partial_\tau - \mathcal{L}_0) \mathbf{u}_1 = 0 \quad (\text{B.4})$$

$$\mathcal{O}(\epsilon^2): \quad (\partial_\tau - \mathcal{L}_0) \mathbf{u}_2 = \mathcal{L}_1 \bar{\mathbf{u}}_1 + \left(\frac{B_c}{A} x_1^2 + 2A x_1 y_1 \right) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\epsilon^3): \quad (\partial_\tau - \mathcal{L}_0) \mathbf{u}_3 &= \mathcal{L}_1 \mathbf{u}_2 + (-\partial_T + \mathcal{L}_2) \mathbf{u}_1 \\ &+ \left[\frac{B_c}{A} 2x_1 x_2 + 2A(y_1 x_2 + y_2 x_1) + x_1^2 y_1 \right] \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6}) \end{aligned}$$

Orden ϵ : Se recupera el problema lineal cuyas soluciones se indicaban en la Ec. (B.3). El caso de bandas corresponde a $N = 1$, para el cual:

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \end{pmatrix} (W_1 e^{ik_c x} + c.c.) \quad (\text{B.7})$$

donde: $\alpha = -\eta(1 + A\eta)/A$ y *c.c.* representa el complejo conjugado, que se incluye para que la solución sea real.

A orden 2 y superiores, se obtienen ecuaciones inhomogéneas de la forma:

$$L_0 \mathbf{u}_i \equiv (\partial_\tau - \mathcal{L}_0) \mathbf{u}_i \equiv \mathbf{I}_i, \quad i = 2, 3, \dots \quad (\text{B.8})$$

La matriz L_0 no es invertible, ya que tiene un autovalor cero, el correspondiente al modo crítico. El sistema tiene solución únicamente cuando nos restringimos al subespacio en que el problema es invertible, es decir, cuando $\mathbf{I}_i \perp \text{Ker}(L_0^+)$, que es lo se conoce como *condición alternativa de Fredholm*, dada por la proyección de la parte inhomogénea de las Ecs. (B.5)-(B.6) sobre los autovectores críticos del problema adjunto [Manneville, 1990]:

$$\langle \mathbf{v} | \mathbf{I}_i \rangle = 0 \quad (\text{B.9})$$

Estos vectores se calculan a partir de:

$$\mathcal{L}_0^+ \bar{\mathbf{v}} = 0 \implies \mathbf{v} = (1, \beta) e^{ikx}, \quad \beta = \frac{A\eta}{1 + A\eta}$$

En las condiciones de resolubilidad (B.9), que darán las ecuaciones de amplitud, sólo intervienen términos resonantes debido a la ortogonalidad de los autovectores, ya que cumplen:

$$\langle \mathbf{v}(k) | \mathbf{u}(k') \rangle = \delta_{kk'} (1 - \eta^2)$$

Orden ϵ^2 : Habitualmente no se obtiene nada de este orden, ya que se cumple de manera trivial, como en nuestro caso, que queda:

$$B_1 W_1 + 2ik_c \partial_X W_1 - \eta^2 (-B_1 W_1 + 2ik_c D \partial_X W_1) = 0 \implies B_1 = 0 \quad (\text{B.10})$$

(La parte imaginaria se anula). Esto significa que $\epsilon^2 = (B - B_c)/B_c$, es decir, que la bifurcación es supercrítica, y que la forma normal es:

$$\partial_t A = \mu A - g A^3$$

La solución a orden 2 es suma de la solución general del problema homogéneo y una solución particular del sistema completo. Teniendo en cuenta que la parte no lineal de I_{2i} contiene términos cuadráticos en x_1, y_1 , la solución toma la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2 &= \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \end{pmatrix} (W_2 e^{ik_c x} + c.c.) \\ &+ \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} + \left[\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} e^{ik_c x} + \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} e^{i2k_c x} + c.c. \right] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Podemos encontrar los coeficientes de la solución particular sustituyéndola en la Ec. (B.5) y recordando la ortogonalidad de las ondas planas:

- \mathbf{e}^0 : Se obtienen los coeficientes del modo $k = 0$:

$$a_0 = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$b_0 = \frac{-2}{A^3} (1 - A^2 \eta^2) |W_1|^2 \quad (\text{B.13})$$

- $\mathbf{e}^{ik_c x}$: A pesar de aplicar la condición alternativa de Fredholm, sobreviven términos resonantes debido a los términos espaciales. Se obtiene la relación:

$$a_1 + \frac{Ab_1}{\eta(1 + A\eta)} = \frac{-2i}{A\eta(1 + A\eta)} k_c \partial_X W_1 \quad (\text{B.14})$$

Para obtener los coeficientes explícitamente deberíamos exigir también que la solución particular sea ortogonal a la solución general del problema homogéneo; sin embargo para nuestro análisis nos basta con esta relación.

- $\mathbf{e}^{i2k_c x}$: Los coeficientes del modo $k = 2k_c$ resultan:

$$a_2 = \frac{4(1 - A^2 \eta^2)}{9A^2 \eta} W_1^2 \quad (\text{B.15})$$

$$b_2 = \frac{-(1 + 4A\eta)(1 - A^2 \eta^2)}{9A^3} W_1^2 \quad (\text{B.16})$$

Orden ϵ^3 : De nuevo aplicando la condición de Fredholm, $\langle \mathbf{v} | \mathbf{I}_3 \rangle = 0$, se tiene:

$$\begin{aligned} & -(1 + \alpha\beta)\partial_{\tau_2}W_1 + (1 - \beta)B_2W_1 + (1 + D\alpha\beta)\partial_X^2W_1 \\ & + 2ik_c[\partial_X(a_1 + W_2) + \beta D\partial_X(b_1 + \alpha W_2)] \\ & + \left[\frac{2B_c}{A}a_2 + 2A(b_2 + a_2\alpha) + 3\alpha W_1^2 \right] (1 - \beta)\overline{W}_1 + 2Ab_0(1 - \beta)W_1 = 0 \end{aligned}$$

Sustituyendo α y β , y recordando la relación (B.14) se llega a:

$$\begin{aligned} (1 - \eta^2)\partial_T W_1 &= \frac{B_2}{1 + A\eta}W_1 + \frac{4}{1 + A\eta}\partial_X^2 W_1 \\ &- \frac{-8A^3\eta^3 + 5A^2\eta^2 + 38A\eta - 8}{9A^3\eta}|W_1|^2W_1 \quad (\text{B.17}) \end{aligned}$$

Si multiplicamos esta expresión por ϵ^3 se recuperan los operadores espacio-temporales y se reconstruye la solución:

$$\begin{aligned} \partial_\tau + \epsilon^2\partial_T &= \partial_t & \partial_{x_0} + \epsilon\partial_X &= \partial_x \\ \epsilon^2B_2 &= B - B_c & \epsilon W_1 + \epsilon^2W_2 &= A \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

llegándose a la ecuación de amplitud:

$$\boxed{\tau_0\partial_t A = \mu A - g|A|^2 A + D^T\partial_x^2 A} \quad (\text{B.19})$$

donde:

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \frac{1 - \eta^2}{1 + A\eta} & \mu &= \frac{B - B_c}{B_c} \\ g &= \frac{-8 + 38A\eta + 5A^2\eta^2 - 8A^3\eta^3}{9A^3\eta(1 + A\eta)} & D^T &= \frac{4}{B_c} \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

B.1.2 Caso hexagonal

Los operadores espaciales en este caso se pueden tratar conjuntamente, ya que se desarrollan en la misma escala:

$$\nabla = \nabla_0 + \epsilon\nabla_1 \quad (\text{B.21})$$

Las ecuaciones para las perturbaciones vienen dadas por las mismas expresiones que antes, (B.4)-(B.6), sin más que cambiar $\partial_x \rightarrow \nabla$. Al igual que en el caso anterior, para obtener las ecuaciones de amplitud debemos llegar hasta orden ϵ^3 .

Orden ϵ : Se recupera de nuevo el orden lineal y la solución corresponde al caso $N = 3$ de la Ec. (B.3):

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \end{pmatrix} \sum_{j=1}^3 (W_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + c.c.), \quad |\mathbf{k}_j| = k_c \quad (\text{B.22})$$

donde $\alpha = -\eta(1 + A\eta)/A$ y cuyos vectores de onda satisfacen la condición de resonancia $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0$, es decir, son tres sistemas de bandas a 120° .

Orden ϵ^2 : Debido a la resonancia de los modos, la condición de Fredholm da una ecuación no trivial para cada modo; en particular para \mathbf{k}_1 –indicado en el superíndice– se obtiene de:

$$\langle \mathbf{v} | \mathbf{I}_2 \rangle = 0 \implies v_x I_{2x}^{(1)} + v_y I_{2y}^{(1)} = 0 \quad (\text{B.23})$$

donde $I_{2i}^{(1)}$ son las proyecciones de la parte inhomogénea sobre el modo 1:

$$\begin{aligned} I_{2x}^{(1)} &= B_1 W_1 + 2ik_c(\hat{n}_1 \cdot \nabla_1)W_1 + 2\left(\frac{B_c}{A} + 2A\alpha\right)\overline{W}_2\overline{W}_3 \\ I_{2y}^{(1)} &= -B_1 W_1 + 2iD\alpha k_c(\hat{n}_1 \cdot \nabla_1)W_1 - 2\left(\frac{B_c}{A} + 2A\alpha\right)\overline{W}_2\overline{W}_3 \end{aligned}$$

Recordando que $v_x = 1$ y $v_y = \beta$, la condición resolutive queda:

$$(1 - \beta) \left(B_1 W_1 + \frac{2}{A}(1 - A^2 \eta^2) \overline{W}_2 \overline{W}_3 \right) + 2ik_c(1 + D\alpha\beta)(\hat{n}_1 \cdot \nabla_1)W_1 = 0$$

y dado que la parte imaginaria se anula, se tiene:

$$B_1 W_1 + \frac{2}{A}(1 - A^2 \eta^2) \overline{W}_2 \overline{W}_3 = 0 \quad (\text{B.24})$$

Las otras dos condiciones se obtienen mediante permutación cíclica de los subíndices. De aquí vemos que $B_1 \neq 0$, de modo que la bifurcación es subcrítica.

A este orden la ecuación de amplitud no satura y debemos ir al siguiente orden, para lo cual será necesaria la solución a segundo orden. Puesto que

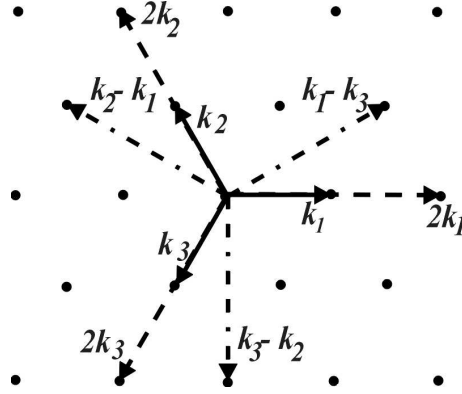


Figura B.1: Modos resonantes del caso hexagonal.

en la Ec. (B.5) hay términos hasta orden cuadrático en x_1, y_1 , la solución general es:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \end{pmatrix} \sum_{j=1}^3 (W_j^{(1)} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + c.c.) + \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} + \left[\sum_{j=1}^3 \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + \sum_{j=1}^3 \begin{pmatrix} a_{jj} \\ b_{jj} \end{pmatrix} e^{i2\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} + \sum_{i < j} \begin{pmatrix} a_{i-j} \\ b_{i-j} \end{pmatrix} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}} + c.c. \right] \quad (\text{B.25})$$

donde el primer sumando corresponde a la solución del problema homogéneo. En la Fig. B.1 se muestran los modos resonantes con los modos críticos.

Sustituyéndola en la Ec. (B.5) encontramos los coeficientes de la solución particular:

- \mathbf{e}^0 : son los mismos que para las bandas:

$$\begin{aligned} a_0 &= 0 \\ b_0 &= \frac{-2}{A^3} (1 - A^2 \eta^2) (|W_1|^2 + |W_2|^2 + |W_3|^2) \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

- $\mathbf{e}^{i2\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}$: se tiene:

$$\begin{aligned} a_{jj} &= \frac{4}{9} \frac{1 - A^2 \eta^2}{A^2 \eta} W_j^2 \\ b_{jj} &= \frac{-1}{4} \frac{\eta(1 + 4A\eta)}{A} a_{jj} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

- $e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}}$: los coeficientes son:

$$a_{l-j} = \frac{3(1 - A^2\eta^2)}{2A^2\eta} W_l W_j^* \quad (\text{B.28})$$

$$b_{l-j} = \frac{-\eta(1 + 3A\eta)}{3A} a_{l-j} \quad (\text{B.29})$$

- $e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}$: al igual que en el caso de bandas, también sobreviven términos resonantes, obteniéndose la misma relación entre los coeficientes:

$$a_j + \frac{Ab_j}{\eta(1 + A\eta)} = \frac{-2i}{A\eta(1 + A\eta)} k_c (\hat{n}_j \cdot \nabla_1) W_j \quad (\text{B.30})$$

En este caso vamos a necesitar las expresiones completas de estos coeficientes. Si imponemos que la condición de que la solución particular sea ortogonal a la solución de la ecuación homogénea, es decir, a los autovectores del problema lineal, se llega a:

$$\begin{aligned} a_j &= \frac{-2ik_c\eta(1 + A\eta)}{A[\eta^2(1 + A\eta)^2 + A^2]} (\hat{n}_j \cdot \nabla_1) W_j \\ b_j &= \frac{A}{\eta(1 + A\eta)} a_j \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

Orden ϵ^3 : La ecuación a este orden para el modo \mathbf{k}_1 es:

$$\langle \mathbf{v} | \mathbf{I}_3 \rangle = 0 \implies v_x I_{3x}^{(1)} + v_y I_{3y}^{(1)} = 0 \quad (\text{B.32})$$

donde ahora:

$$\begin{aligned}
I_{3x}^{(1)} &= -\partial_T W_1 + (B_2 + \nabla_1^2) W_1 + [B_1 + 2ik_c(\hat{n}_1 \cdot \nabla_1)](a_1 + W_1^{(1)}) \\
&+ 2\frac{B_1}{A} \bar{W}_2 \bar{W}_3 + 2A(b_0 W_1 + b_{11} \bar{W}_1 + b_{1-2} W_2 + b_{1-3} W_3 \\
&+ \bar{b}_2 \bar{W}_3 + \bar{b}_3 \bar{W}_2 + \alpha \bar{W}_2^{(1)} \bar{W}_3 + \alpha \bar{W}_3^{(1)} \bar{W}_2) + \alpha(3|W_1|^2 \\
&+ 6|W_2|^2 + 6|W_3|^2) W_1 + 2\left(\frac{B_c}{A} + A\alpha\right) (a_{11} \bar{W}_1 + a_{1-2} W_2 \\
&+ a_{1-3} W_3 + \bar{a}_2 \bar{W}_3 + \bar{a}_3 \bar{W}_2 + \bar{W}_2^{(1)} \bar{W}_3 + \bar{W}_3^{(1)} \bar{W}_2) \\
I_{3y}^{(1)} &= -\alpha \partial_T W_1 + (-B_2 + \alpha D \nabla_1^2) W_1 - B_1(a_1 + W_1^{(1)}) - 2\frac{B_1}{A} \bar{W}_2 \bar{W}_3 \\
&+ 2ik_c D(\hat{n}_1 \cdot \nabla_1)(b_1 + \alpha W_1^{(1)}) - 2A(b_0 W_1 + b_{11} \bar{W}_1 + b_{1-2} W_2 \\
&+ b_{1-3} W_3 + \bar{b}_2 \bar{W}_3 + \bar{b}_3 \bar{W}_2 + \alpha \bar{W}_2^{(1)} \bar{W}_3 + \alpha \bar{W}_3^{(1)} \bar{W}_2) \\
&- \alpha(3|W_1|^2 + 6|W_2|^2 + 6|W_3|^2) W_1 - 2\left(\frac{B_c}{A} + A\alpha\right) (a_{11} \bar{W}_1 \\
&+ a_{1-2} W_2 + a_{1-3} W_3 + \bar{a}_2 \bar{W}_3 + \bar{a}_3 \bar{W}_2 + \bar{W}_2^{(1)} \bar{W}_3 + \bar{W}_3^{(1)} \bar{W}_2)
\end{aligned}$$

Sustituyendo las expresiones de los coeficientes de la solución a orden ϵ^2 y agrupando los términos, la condición resolutive a este orden queda:

$$\begin{aligned}
(1 - \eta^2) \partial_T W_1 &= \frac{1}{1 + A\eta} \left[B_1 W_1^{(1)} + B_2 W_1 + 2\frac{B_1}{A} \bar{W}_2 \bar{W}_3 \right. \\
&- g' |W_1|^2 W_1 - h' (|W_2|^2 + |W_3|^2) W_1 + 4(\hat{n}_1 \cdot \nabla_1)^2 W_1 \\
&+ \left. 2\frac{1 - A^2 \eta^2}{A} (\bar{W}_2^{(1)} \bar{W}_3 + \bar{W}_3^{(1)} \bar{W}_2) \right] \quad (B.33) \\
&+ \frac{4ik_c}{A(1 + A\eta)} [\bar{W}_2(\hat{n}_3 \cdot \nabla_1) \bar{W}_3 + \bar{W}_3(\hat{n}_2 \cdot \nabla_1) \bar{W}_2] \\
&- \frac{4ik_c \eta (1 - A^2 \eta^2)}{A^2 [A^2 + \eta^2 (1 + A\eta)^2]} [\bar{W}_2(\hat{n}_2 \cdot \nabla_1) \bar{W}_3 + \bar{W}_3(\hat{n}_3 \cdot \nabla_1) \bar{W}_2]
\end{aligned}$$

Para obtener las ecuaciones de amplitud debemos mezclar los órdenes, lo cual es lógico si recordamos que la solución no es una función homogénea del parámetro ϵ . Sumando la Ec. (B.24) multiplicada por ϵ^2 y (B.33) por ϵ^3 y tras reconstruir los operadores y la solución como en el caso de bandas:

$$\begin{aligned}
\partial_\tau + \epsilon^2 \partial_T &= \partial_t & \nabla_0 + \epsilon \nabla_1 &= \nabla \\
\epsilon B_1 + \epsilon^2 B_2 &= B - B_c & \epsilon W_i + \epsilon^2 W_i^{(1)} &= A_i, \quad (B.34)
\end{aligned}$$

se tiene:

$$\begin{aligned}
 \tau_0 \partial_t A_1 &= \mu A_1 + v \overline{A_2} \overline{A_3} - g |A_1|^2 A_1 - h (|A_2|^2 + |A_3|^2) A_1 \\
 &+ i \beta_1 [\overline{A_2} (\hat{n}_3 \cdot \nabla) \overline{A_3} + \overline{A_3} (\hat{n}_2 \cdot \nabla) \overline{A_2}] \\
 &+ i \beta_2 [\overline{A_3} (\hat{n}_3 \cdot \nabla) \overline{A_2} + \overline{A_2} (\hat{n}_2 \cdot \nabla) \overline{A_3}] + D^T (\hat{n}_1 \cdot \nabla)^2 A_1
 \end{aligned}
 \tag{B.35}$$

(Mediante la rotación de los subíndices se obtienen las ecuaciones de evolución para las amplitudes A_2 y A_3). Los coeficientes son:

$$\begin{aligned}
 \tau_0 &= \frac{1 - \eta^2}{1 + A\eta} & g &= \frac{1}{9} \frac{-8 + 38 A \eta + 5 A^2 \eta^2 - 8 A^3 \eta^3}{A^3 \eta (1 + A \eta)} \\
 \mu &= \frac{B - B_c}{B_c} & h &= \frac{-3 + 5 A \eta + 7 A^2 \eta^2 - 3 A^3 \eta^3}{A^3 \eta (1 + A \eta)} \\
 D^T &= \frac{4}{B_c} & v &= 2 \frac{1 - A \eta}{A (1 + A \eta)} + 2 \frac{1}{A} \mu \\
 \beta_1 &= \frac{4 k_c}{A B_c} & \beta_2 &= \frac{-4 k_c \eta (1 - A \eta)}{A^2 [A^2 + \eta^2 (1 + A \eta)^2]}
 \end{aligned}$$

B.2 Modelo teórico para la bifurcación de Onda

B.2.1 Bifurcaciones de Onda y de Hopf

De acuerdo con el análisis lineal explicado en la Sección 6.3.1, las escalas espacio-temporales para las ondas son del mismo orden, $\partial_t \sim \partial_x$, de manera que, suponiendo un análisis unidimensional, debemos considerar:

$$\begin{aligned}
 B &= B_c + \epsilon B_1 + \epsilon^2 B_2 + \dots \\
 \partial_x &= \partial_{x_0} + \epsilon \partial_{x_1} + \epsilon^2 \partial_{x_2} + \dots \\
 \partial_t &= \partial_{t_0} + \epsilon \partial_{t_1} + \epsilon^2 \partial_{t_2} + \dots
 \end{aligned}$$

donde B_c es el umbral de la bifurcación primaria (de Hopf o de Onda, dependiendo del valor de A).

El operador lineal se desarrolla también en función de ϵ en la forma:

$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \epsilon \mathcal{L}_1 + \epsilon^2 \mathcal{L}_2 + \epsilon^3 \mathcal{L}_3 + o(\epsilon^3)$, donde:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_0 &= \begin{pmatrix} -2 + D_u \nabla_0^2 & 0 & 3B_c \\ 1 & -\frac{A^2}{p^2} + D_v \nabla_0^2 & -3B_c \\ 0 & 2\frac{A^2}{p^2} & 3B_c - p + \nabla_0^2 \end{pmatrix} \\ \mathcal{L}_1 &= \begin{pmatrix} 2D_u \nabla_0 \nabla_1 & 0 & 3B_1 \\ 0 & 2D_v \nabla_0 \nabla_1 & -3B_1 \\ 0 & 0 & 3B_1 + 2\nabla_0 \nabla_1 \end{pmatrix} \\ \mathcal{L}_2 &= \begin{pmatrix} D_u \nabla_1^2 & 0 & 3B_2 \\ 0 & D_v \nabla_1^2 & -3B_2 \\ 0 & 0 & 3B_2 + \nabla_1^2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

La solución también se expande en función del parámetro ϵ como $\mathbf{u} = \epsilon \mathbf{u}_1 + \epsilon^2 \mathbf{u}_2 + \epsilon^3 \mathbf{u}_3$, de modo que la parte no lineal también queda: $I = \epsilon^2 \mathbf{M}_2 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 + \epsilon^3 (\mathbf{M}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1) + o(\epsilon^3)$ donde:

$$\mathbf{M}_2 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 = 2\frac{A}{p} v_1 w_1 + \frac{3}{2} \frac{B_c p}{A} w_1^2 \quad (\text{B.36a})$$

$$\mathbf{M}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 = 2\frac{A_c}{p} (v_1 w_2 + v_2 w_1) + \frac{3B_c p}{A} w_1 w_2 + \frac{3}{2} \frac{B_1 p}{A} w_1^2 \quad (\text{B.36b})$$

$$\mathbf{N}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 = v_1 w_1^2 \quad (\text{B.36c})$$

Las ecuaciones para las perturbaciones a cada orden son:

$$\mathcal{O}(\epsilon): \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0) \mathbf{u}_1 = 0 \quad (\text{B.37})$$

$$\mathcal{O}(\epsilon^2): \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0) \mathbf{u}_2 = (-\partial_{t_1} + \mathcal{L}_1) \mathbf{u}_1 + \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \mathbf{M}_2 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \quad (\text{B.38})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\epsilon^3): \quad (\partial_{t_0} - \mathcal{L}_0) \mathbf{u}_3 &= (-\partial_{t_1} + \mathcal{L}_1) \mathbf{u}_2 + (-\partial_{t_2} + \mathcal{L}_2) \mathbf{u}_1 \\ &+ \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} (\mathbf{M}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1) \quad (\text{B.39}) \end{aligned}$$

A primer orden se recupera el problema lineal (B.37), de manera que la solución es una superposición de los modos críticos: para la inestabilidad de Hopf es el modo $(\omega_0, 0)$ y para la de Onda, los modos $(\omega_c, \pm k_c)$.

Inestabilidad de Hopf

La solución general a primer orden queda:

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} Z_0 e^{i\omega_0 t} + c.c. \quad (\text{B.40})$$

donde $\mathbf{u}_0 \equiv (x_0, y_0, z_0)^T$ es el autovector del problema lineal. Para el cálculo de las condiciones de resolubilidad a cada orden es necesario calcular los autovectores por la izquierda con autovalor cero (o del problema adjunto):

$$\mathbf{v}_0(i\omega_0 - \mathcal{L}_0) \equiv (\bar{a}_0, \bar{b}_0, \bar{c}_0)(i\omega_0 - \mathcal{L}_0) = 0 \quad (\text{B.41})$$

A segundo orden, la condición de resolubilidad de la Ec. (B.38) es:

$$- \langle \mathbf{v}_0 | \mathbf{u}_0 \rangle \partial_{t_1} Z_0 + 3B_1 z_0 (\bar{a}_0 - \bar{b}_0 + \bar{c}_0) Z_0 = 0 \quad (\text{B.42})$$

Esta ecuación, que se puede integrar directamente, predice que las amplitudes divergen o bien que son iguales a cero. Puesto que ninguna de ellas es compatible con el análisis de perturbaciones debemos imponer que $B_1 = 0$. La solución particular a este orden queda:

$$\mathbf{u}_2 = \mathbf{c}_{01} |Z_0|^2 + (\mathbf{c}_{20} Z_0^2 e^{i2\omega_0 t} + c.c) \quad (\text{B.43})$$

La condición alternativa de Fredholm para la ecuación (B.39) nos da la ecuación de amplitud:

$$\partial_t A_0 = \lambda_0 A_0 - g_{10} |A_0|^2 A_0 + D_0 \nabla^2 A_0 \quad (\text{B.44})$$

donde se ha reconstruido la amplitud, el parámetro de control y los operadores diferenciales. Los coeficientes de la esa ecuación en función de los de la solución a segundo orden, (B.43), son:

$$\lambda_0 = \frac{3z_0(\bar{a}_0 + \bar{c}_0 - \bar{b}_0)}{\bar{a}_0 x_0 + \bar{b}_0 y_0 + \bar{c}_0 z_0} B_2 \quad (\text{B.45a})$$

$$g_{10} = \frac{\bar{b}_0 - 2\bar{c}_0}{\bar{a}_0 x_0 + \bar{b}_0 y_0 + \bar{c}_0 z_0} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_0 w_{20} + z_0 w_{01}) + \bar{y}_0 z_0^2 - 2y_0 |z_0|^2 + 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_0 w_{20} + y_0 w_{01} + \bar{z}_0 v_{20} + z_0 v_{01}) \right] \quad (\text{B.45b})$$

$$D_0 = \frac{\bar{a}_0 x_0 D_u + \bar{b}_0 y_0 D_v + \bar{c}_0 z_0}{\bar{a}_0 x_0 + \bar{b}_0 y_0 + \bar{c}_0 z_0} \quad (\text{B.45c})$$

Inestabilidad de Onda

El modo crítico es ahora distinto de cero y por tanto la solución general a primer orden es:

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \left(Z_L e^{i(\omega_c t + k_c x)} + Z_R e^{i(\omega_c t - k_c x)} \right) + c.c. \quad (\text{B.46})$$

donde $\mathbf{u}_{01} \equiv (x_1, y_1, z_1)^T$ es el autovector del problema lineal y Z_L y Z_R denotan las amplitudes de dos ondas con frecuencia ω_c y número de onda k_c , que viajan en direcciones opuestas. Los autovectores por la izquierda se calculan como antes:

$$\mathbf{v}_{01}(i\omega_c - \mathcal{L}_0) \equiv (\bar{a}_1, \bar{b}_1, \bar{c}_1)(i\omega_c - \mathcal{L}_0) = 0$$

A segundo orden, la condición alternativa de Fredholm se obtiene proyectando la parte de la derecha de la Ec. (B.38) sobre el vector por la izquierda. En este caso no es trivial si tenemos en cuenta los términos espaciales:

$$3z_1(\bar{a}_1 + \bar{c}_1 - \bar{b}_1)B_1 Z_{L,R} - \langle \mathbf{v}_{01} | \mathbf{u}_{01} \rangle \partial_{t_1} Z_{L,R} \pm 2ik_c \langle \mathbf{v}_{01} | \mathbf{D} \mathbf{u}_{01} \rangle \partial_X Z_{L,R} = 0$$

donde \mathbf{D} denota la matriz diagonal con los coeficientes de difusión. Igual que para la Hopf, para que las amplitudes no diverjan es necesario que $B_1 = 0$. Las ecuaciones son pues:

$$(\partial_{t_1} \pm c_g \partial_{x_1}) Z_{R,L} = 0 \quad (\text{B.47})$$

donde se ha definido la velocidad de grupo:

$$c_g \equiv 2ik_c \frac{\langle \mathbf{v}_{01} | \mathbf{D} \mathbf{u}_{01} \rangle}{\langle \mathbf{v}_{01} | \mathbf{u}_{01} \rangle} \quad (\text{B.48})$$

La solución se calcula de la Ec. (B.38) y su forma general es:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2 = & \mathbf{c}_{02}|Z_L|^2 + \mathbf{c}_{03}|Z_R|^2 + \left(\mathbf{c}_{1r} Z_R Z_L e^{i2\omega_c t} + \mathbf{c}_{r1} Z_L \overline{Z_R} e^{i2k_c x} \right. \\ & \left. + \mathbf{c}_{21} Z_L^2 e^{i2(\omega_c t + k_c x)} + \mathbf{c}_{2r} Z_R^2 e^{i2(\omega_c t - k_c x)} + c.c \right) \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

A orden ϵ^3 la condición de resolubilidad resulta:

$$\begin{aligned} (\partial_{t_2} \pm c_g \partial_{x_2}) Z_{L,R} &= B_2 \alpha_0 Z_{L,R} - g_1 |Z_L|^2 Z_{L,R} - g_2 |Z_R|^2 Z_{L,R} + \\ &+ [d_1 \partial_{x_1}^2 \pm d_2 \partial_{t_1} \partial_{x_1} + \partial_{t_1}^2] Z_{L,R} \end{aligned} \quad (\text{B.50})$$

y teniendo en cuenta la condición (8.8), se puede reducir a:

$$[d_1 \partial_{x_1}^2 \pm d_2 \partial_{t_1} \partial_{x_1} + \partial_{t_1}^2] Z_{L,R} \equiv D \partial_{x_1}^2 Z_{L,R} \quad (\text{B.51})$$

En este caso, para obtener las ecuaciones de amplitud debemos tener en cuenta ambas condiciones de resolubilidad, de forma similar a cómo se hizo para los hexágonos en el Bruselator: $\epsilon^2 \cdot (\text{B.47}) + \epsilon^3 \cdot (\text{B.50})$. Si reconstruimos los operadores espacial y temporal y la amplitud de la perturbación, se obtiene:

$$\begin{aligned} \partial_t A_R &= \lambda A_R - g_1 |A_R|^2 A_R - g_2 |A_L|^2 A_R \\ &- c_g (\hat{n} \cdot \partial_{\mathbf{x}}) A_R + D \partial_x^2 A_R \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

$$\begin{aligned} \partial_t A_L &= \lambda A_L - g_1 |A_L|^2 A_L - g_2 |A_R|^2 A_L \\ &+ c_g (\hat{n} \cdot \partial_{\mathbf{x}}) A_L + D \partial_x^2 A_L \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

donde los coeficientes, además de c_g y D definidos en las Ecs. (B.48) y (B.51):

$$\lambda = \frac{3z_1(\bar{a}_1 + \bar{c}_1 - \bar{b}_1)}{\bar{a}_1 x_1 + \bar{b}_1 y_1 + \bar{c}_1 z_1} B_2 \quad (\text{B.54a})$$

$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{\bar{b}_1 - 2\bar{c}_1}{\bar{a}_1 x_1 + \bar{b}_1 y_1 + \bar{c}_1 z_1} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_1 w_{2r} + z_1 w_{03}) + \bar{y}_1 z_1^2 + 2y_1 |z_1|^2 \right. \\ &+ \left. 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_1 w_{2r} + y_1 w_{03} + \bar{z}_1 v_{2r} + z_1 v_{03}) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.54b})$$

$$\begin{aligned} g_2 &= \frac{\bar{b}_1 - 2\bar{c}_1}{\bar{a}_1 x_1 + \bar{b}_1 y_1 + \bar{c}_1 z_1} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_1 w_{lr} + z_1 \bar{w}_{rl} + z_1 w_{02}) \right. \\ &+ \left. 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_1 w_{02} + y_1 \bar{w}_{rl} + \bar{y}_1 w_{lr} + \bar{z}_1 v_{02} + z_1 \bar{v}_{rl} + \bar{z}_1 v_{lr}) \right. \\ &+ \left. 2\bar{y}_1 z_1^2 + 4y_1 |z_1|^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{B.54c})$$

B.2.2 Interacción Hopf-Onda

Partimos del desarrollo:

$$\begin{aligned} B &= B_{CT} + \epsilon B_1 + \epsilon^2 B_2 + \dots \\ A &= A_{CT} + \epsilon A_1 + \epsilon^2 A_2 + \dots \\ \partial_x &= \partial_{x_0} + \epsilon \partial_{x_1} + \epsilon^2 \partial_{x_2} + \dots \\ \partial_t &= \partial_{t_0} + \epsilon \partial_{t_1} + \epsilon^2 \partial_{t_2} + \dots \end{aligned}$$

El operador lineal se desarrolla de nuevo como: $\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \epsilon \mathcal{L}_1 + \epsilon^2 \mathcal{L}_2 + \epsilon^3 \mathcal{L}_3 + o(\epsilon^3)$, donde:

$$\mathcal{L}_0 = \begin{pmatrix} -2 + D_u \partial_{x_0}^2 & 0 & 3B_{CT} \\ 1 & -\frac{A_{CT}^2}{p^2} + D_v \partial_{x_0}^2 & -3B_{CT} \\ 0 & 2\frac{A_{CT}^2}{p^2} & 3B_{CT} - p + \partial_{x_0}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.55a})$$

$$\mathcal{L}_1 = \begin{pmatrix} 2D_u \partial_{x_0} \partial_{x_1} & 0 & 3B_1 \\ 0 & 2D_v \partial_{x_0} \partial_{x_1} - 2\frac{A_{CT}}{p^2} A_1 & -3B_1 \\ 0 & 4\frac{A_{CT}}{p^2} A_1 & 3B_1 + 2\partial_{x_0} \partial_{x_1} \end{pmatrix} \quad (\text{B.55b})$$

$$\mathcal{L}_2 = \begin{pmatrix} D_u \partial_2 & 0 & 3B_2 \\ 0 & -\frac{A_{CT}^2}{p^2} \left(\frac{A_1^2}{A_{CT}^2} + 2\frac{A_2}{A_{CT}} \right) + D_v \partial_2 & -3B_2 \\ 0 & 2\frac{A_{CT}^2}{p^2} \left(\frac{A_1^2}{A_{CT}^2} + 2\frac{A_2}{A_{CT}} \right) & 3B_2 + \partial_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.55c})$$

con $\partial_2 \equiv \partial_{x_1}^2 + 2\partial_{x_0} \partial_{x_2}$. La solución también se desarrolla en función del parámetro ϵ como $\mathbf{u} = \epsilon \mathbf{u}_1 + \epsilon^2 \mathbf{u}_2 + \epsilon^3 \mathbf{u}_3$, de modo que la parte no lineal es $I = \epsilon^2 \mathbf{M}_2 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 + \epsilon^3 (\mathbf{M}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 + \mathbf{N}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1) + o(\epsilon^3)$, con:

$$\mathbf{M}_2 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 = 2\frac{A_{CT}}{p} v_1 w_1 + \frac{3}{2} \frac{B_{CT} p}{A_{CT}} w_1^2 \quad (\text{B.56a})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_2 &= 2\frac{A_{CT}}{p} (v_1 w_2 + v_2 w_1) + 2\frac{A_1}{p} v_1 w_1 + 3\frac{B_{CT} p}{A_{CT}} w_1 w_2 \\ &+ \frac{3}{2} \frac{B_1 p}{A_{CT}} w_1^2 - \frac{3}{2} \frac{B_{CT} p}{A_{CT}^2} A_1 w_1^2 \end{aligned} \quad (\text{B.56b})$$

$$\mathbf{N}_3 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{u}_1 = v_1 w_1^2 \quad (\text{B.56c})$$

Las ecuaciones para las perturbaciones a cada orden son de nuevo (B.37)-(B.39) con los operadores que acabamos de definir.

A primer orden se tiene una vez más el problema lineal (B.37), cuya solución general es una superposición de los tres modos marginales:

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} Z_0 e^{i\omega_0 t} + \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \left(Z_L e^{i(\omega_c t + k_c x)} + Z_R e^{i(\omega_c t - k_c x)} \right) + c.c. \quad (\text{B.57})$$

Denotaremos los autovectores por la izquierda como (a_0, b_0, c_0) y (a_1, b_1, c_1) para las frecuencias ω_0 y ω_c , respectivamente. Cerca del punto de cod-2 estas frecuencias son muy próximas tal como se ve en la Tabla 8.1, y por tanto el *detuning* se puede considerar despreciable.

A orden ϵ^2 debemos imponer de nuevo que $A_1 = B_1 = 0$ para que las amplitudes no diverjan. En tal caso las condiciones de resolubilidad son las mismas que para las bifurcaciones de Hopf y de Onda por separado:

$$\begin{aligned} \partial_{t_1} Z_0 &= 0 \\ (\partial_{t_1} \pm c_g \partial_{x_1}) Z_{R,L} &= 0 \end{aligned}$$

con la misma expresión para la velocidad de grupo (B.48). La solución a este orden es:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2 &= \mathbf{c}_{01} |Z_0|^2 + \mathbf{c}_{02} |Z_L|^2 + \mathbf{c}_{03} |Z_R|^2 + \left(\mathbf{c}_1 Z_L e^{i(\omega_c t + k_c x)} + \mathbf{c}_r Z_R e^{i(\omega_c t - k_c x)} \right) \\ &+ \mathbf{c}_{1r} Z_R Z_L e^{i2\omega_c t} + \mathbf{c}_{r1} Z_L \overline{Z_R} e^{i2k_c x} \quad (\text{B.58}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ \mathbf{c}_{0r} Z_0 Z_R e^{i((\omega_0 + \omega_c)t - k_c x)} + \mathbf{c}_{0l} Z_0 Z_L e^{i((\omega_0 + \omega_c)t + k_c x)} + \\ &+ \mathbf{c}_{r0} Z_0 \overline{Z_L} e^{i((\omega_0 - \omega_c)t + k_c x)} + \mathbf{c}_{l0} Z_0 \overline{Z_R} e^{i((\omega_0 - \omega_c)t - k_c x)} + \\ &+ \mathbf{c}_{20} Z_0^2 e^{i2\omega_0 t} + \mathbf{c}_{2l} Z_L^2 e^{i2(\omega_c t + k_c x)} + \mathbf{c}_{2r} Z_R^2 e^{i2(\omega_c t - k_c x)} + c.c. \quad (\text{B.59}) \end{aligned}$$

cuyos coeficientes se han calculado con un programa de *Maple*, sustituyendo esta expresión en la Ec. (B.38) y separando las condiciones para cada modo.

La condición alternativa de Fredholm para la Ec. (B.39) junto con las condiciones al orden ϵ^2 nos dan las ecuaciones de amplitud:

$$\begin{aligned} \partial_t A_R &= \lambda A_R - g_1 |A_R|^2 A_R - g_2 |A_L|^2 A_R - g_3 |A_0|^2 A_R - g_4 A_0^2 A_L^* \\ &- v_g (\hat{n} \cdot \nabla) A_R + D \nabla^2 A_R \quad (\text{B.60}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_t A_L &= \lambda A_L - g_1 |A_L|^2 A_L - g_2 |A_R|^2 A_L - g_3 |A_0|^2 A_L - g_4 A_0^2 A_R^* \\ &+ v_g (\hat{n} \cdot \nabla) A_L + D \nabla^2 A_L \quad (\text{B.61}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_t A_0 &= \lambda_0 A_0 - g'_1 |A_0|^2 A_0 - g'_3 (|A_L|^2 + |A_R|^2) A_0 - g'_4 A_0^* A_R A_L \\ &+ D_0 \nabla^2 A_0 \quad (\text{B.62}) \end{aligned}$$

Los coeficientes de los términos no lineales quedan (véase Tabla 8.2):

$$g_1 = \frac{\bar{b}_1 - 2\bar{c}_1}{\bar{a}_1 x_1 + \bar{b}_1 y_1 + \bar{c}_1 z_1} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_1 w_{2r} + z_1 w_{03}) \right. \\ \left. + 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_1 w_{2r} + y_1 w_{03} + \bar{z}_1 v_{2r} + z_1 v_{03}) + \bar{y}_1 z_1^2 + 2y_1 |z_1|^2 \right] \quad (\text{B.63})$$

$$g'_1 = \frac{\bar{b}_0 - 2\bar{c}_0}{\bar{a}_0 x_0 + \bar{b}_0 y_0 + \bar{c}_0 z_0} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_0 w_{20} + z_0 w_{01}) \right. \\ \left. + 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_0 w_{20} + y_0 w_{01} + \bar{z}_0 v_{20} + z_0 v_{01}) + \bar{y}_0 z_0^2 + 2y_0 |z_0|^2 \right] \quad (\text{B.64})$$

$$g_2 = \frac{\bar{b}_1 - 2\bar{c}_1}{\bar{a}_1 x_1 + \bar{b}_1 y_1 + \bar{c}_1 z_1} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_1 w_{lr} + z_1 \bar{w}_{rl} + z_1 w_{02}) \right. \\ \left. + 2 \frac{A}{p} (y_1 w_{02} + y_1 \bar{w}_{rl} + \bar{y}_1 w_{lr} + z_1 v_{02} + z_1 \bar{v}_{rl} + \bar{z}_1 v_{lr}) \right. \\ \left. + 2\bar{y}_1 z_1^2 + 4y_1 |z_1|^2 \right] \quad (\text{B.65})$$

$$g_3 = \frac{\bar{b}_1 - 2\bar{c}_1}{\bar{a}_1 x_1 + \bar{b}_1 y_1 + \bar{c}_1 z_1} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_0 w_{0r} + z_0 \bar{w}_{r0} + z_1 w_{01}) \right. \\ \left. + 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_0 w_{0r} + y_0 \bar{w}_{r0} + y_1 w_{01} + \bar{z}_0 v_{0r} + z_0 \bar{v}_{r0} + z_1 v_{01}) \right. \\ \left. + 2z_1 (\bar{y}_0 z_0 + \bar{z}_0 y_0) + 2y_1 |z_0|^2 \right] \quad (\text{B.66})$$

$$g'_3 = \frac{\bar{b}_0 - 2\bar{c}_0}{\bar{a}_0 x_0 + \bar{b}_0 y_0 + \bar{c}_0 z_0} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_1 w_{0r} + z_0 \bar{w}_{r0} + z_0 w_{03}) \right. \\ \left. + 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_1 w_{0r} + y_1 w_{r0} + y_0 w_{03} + \bar{z}_1 v_{0r} + z_1 v_{r0} + z_0 v_{03}) \right. \\ \left. + 2z_1 (\bar{y}_1 z_0 + \bar{z}_1 y_0) + 2y_0 |z_1|^2 \right] \quad (\text{B.67})$$

$$g_4 = \frac{\bar{b}_1 - 2\bar{c}_1}{\bar{a}_1 x_1 + \bar{b}_1 y_1 + \bar{c}_1 z_1} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_1 w_{20} + z_0 w_{10}) \right. \\ \left. + 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_1 w_{20} + y_0 w_{10} + \bar{z}_1 v_{20} + z_0 v_{10}) + \bar{y}_1 z_0^2 + 2y_0 z_0 \bar{z}_1 \right] \quad (\text{B.68})$$

$$g'_4 = \frac{\bar{b}_0 - 2\bar{c}_0}{\bar{a}_0 x_0 + \bar{b}_0 y_0 + \bar{c}_0 z_0} \left[3 \frac{B_c p}{A} (\bar{z}_0 w_{lr} + z_1 \bar{w}_{l0} + z_1 \bar{w}_{r0}) \right. \\ \left. + 2 \frac{A}{p} (\bar{y}_0 w_{lr} + y_1 \bar{w}_{l0} + y_1 \bar{w}_{r0} + \bar{z}_0 v_{lr} + z_1 \bar{v}_{l0} + z_1 \bar{v}_{r0}) \right. \\ \left. + 2\bar{y}_0 z_1^2 + 4y_1 z_1 \bar{z}_0 \right] \quad (\text{B.69})$$

Se han expresado en función de los coeficientes de la solución a segundo orden (B.59), cuyas componentes se denotan por u , v y w con sus mismos subíndices. Las expresiones de los coeficientes D_0 y D son las mismas de (B.45c) y (B.51), mientras que la parte lineal:

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= \frac{3z_0(\bar{a}_0 + \bar{c}_0 - \bar{b}_0)}{\bar{a}_0x_0 + \bar{b}_0y_0 + \bar{c}_0z_0} (B - B_{CT}) \\ &+ 2\frac{A_{CT}}{p^2} \frac{(2\bar{c}_0 - \bar{b}_0)y_0}{\bar{a}_0x_0 + \bar{b}_0y_0 + \bar{c}_0z_0} (A - A_{CT})\end{aligned}\quad (\text{B.70})$$

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{3z_1(\bar{a}_1 + \bar{c}_1 - \bar{b}_1)}{\bar{a}_1x_1 + \bar{b}_1y_1 + \bar{c}_1z_1} (B - B_{CT}) \\ &+ 2\frac{A_{CT}}{p^2} \frac{(2\bar{c}_1 - \bar{b}_1)y_1}{\bar{a}_1x_1 + \bar{b}_1y_1 + \bar{c}_1z_1} (A - A_{CT})\end{aligned}\quad (\text{B.71})$$

cuyos coeficientes ya se mostraron en la Tabla 8.1.

Apéndice C

Ecuaciones de fase

C.1 Hexágonos achatados

Deducimos a continuación la ecuación de la fase a partir de la ecuación de amplitud (3.22) para el caso de los hexágonos distorsionados estudiados en el Capítulo 3, que vienen dados por la expresión:

$$A_1 = \mathcal{A}_1, \quad A_2 = \mathcal{A}_2 e^{i\delta y}, \quad A_3 = \mathcal{A}_3 e^{-i\delta y} \quad (\text{C.1})$$

Por simplicidad en los cálculos vamos a considerar $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$. Las ecuaciones de evolución para estas amplitudes son:

$$\begin{aligned} \partial_T \mathcal{A}_1 &= \mu \mathcal{A}_1 + v \bar{\mathcal{A}}_2 \bar{\mathcal{A}}_3 + \partial_1^2 \mathcal{A}_1 - g |\mathcal{A}_1|^2 \mathcal{A}_1 - h [|\mathcal{A}_2|^2 + |\mathcal{A}_3|^2] \mathcal{A}_1 \\ \partial_T \mathcal{A}_2 &= \left(\mu - \frac{3}{4} \delta^2\right) \mathcal{A}_2 + v \bar{\mathcal{A}}_1 \bar{\mathcal{A}}_3 + \partial_2^2 \mathcal{A}_2 - g |\mathcal{A}_2|^2 \mathcal{A}_2 - h [|\mathcal{A}_1|^2 + |\mathcal{A}_3|^2] \mathcal{A}_2 \\ \partial_T \mathcal{A}_3 &= \left(\mu - \frac{3}{4} \delta^2\right) \mathcal{A}_3 + v \bar{\mathcal{A}}_1 \bar{\mathcal{A}}_2 + \partial_3^2 \mathcal{A}_3 - g |\mathcal{A}_3|^2 \mathcal{A}_3 - h [|\mathcal{A}_1|^2 + |\mathcal{A}_2|^2] \mathcal{A}_3 \end{aligned}$$

Considerando perturbaciones de amplitud y fase dependientes del espacio en la forma:

$$\mathcal{A}_1 = A(1 + a_1 + i\phi_1), \quad \mathcal{A}_2 = A(1 + a_2 + i\phi_2), \quad \mathcal{A}_3 = A(1 + a_3 + i\phi_3)$$

se obtiene un sistema de tres ecuaciones para la parte real:

$$\begin{aligned} \partial_T a_1 &= v \frac{B^2}{A} (a_2 + a_3 - a_1) + \partial_1^2 a_1 - 2gA^2 a_1 - 2hB^2 (a_2 + a_3) \\ \partial_T a_2 &= vA (a_1 + a_3 - a_2) + \partial_2^2 a_2 - 2gB^2 a_2 - 2h(A^2 a_1 + B^2 a_3) - \sqrt{3}\delta \partial_2 \phi_2 \\ \partial_T a_3 &= vA (a_1 + a_2 - a_3) + \partial_3^2 a_3 - 2gB^2 a_3 - 2h(A^2 a_1 + B^2 a_2) + \sqrt{3}\delta \partial_3 \phi_3 \end{aligned}$$

y para la parte imaginaria:

$$\begin{aligned}
\partial_T \phi_1 &= -v \frac{B^2}{A} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) + \partial_1^2 \phi_1 \\
\partial_T \phi_2 &= -v \frac{B^2}{A} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) + \partial_2^2 \phi_2 + \sqrt{3} \delta \partial_2 a_2 \\
\partial_T \phi_3 &= -v \frac{B^2}{A} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) + \partial_3^2 \phi_3 - \sqrt{3} \delta \partial_3 a_3
\end{aligned} \tag{C.2}$$

Se aplica la aproximación adiabática para eliminar las amplitudes, ya que igual que para los hexágonos equiláteros son modos amortiguados en el régimen de fase: $\partial_T a_i = 0$. Las ecuaciones para las fases quedan:

$$\begin{aligned}
\partial_T \phi_1 &= -v \frac{B^2}{A} \varphi + \partial_1^2 \phi_1 \\
\partial_T \phi_2 &= -v \frac{B^2}{A} \varphi + \partial_2^2 \phi_2 + \sqrt{3} \delta \mathcal{U} (a \partial_2^2 \phi_2 + b \partial_{23} \phi_3) \\
\partial_T \phi_3 &= -v \frac{B^2}{A} \varphi + \partial_3^2 \phi_3 + \sqrt{3} \delta \mathcal{U} (b \partial_{23} \phi_2 + a \partial_3^2 \phi_3)
\end{aligned} \tag{C.3}$$

donde hemos definido las siguientes constantes:

$$\begin{aligned}
\mathcal{U} &= \frac{\sqrt{3} \delta}{F^2 - E^2 - 2B^2 \frac{D^2}{C} (F + E)} \\
a &= B^2 \frac{D^2}{C} - F \\
b &= B^2 \frac{D^2}{C} + E
\end{aligned} \tag{C.4}$$

con:

$$\begin{aligned}
C &= v \frac{B^2}{A} + 2gA^2 & D &= v - 2hA \\
E &= vA - 2hB^2 & F &= vA + 2gB^2
\end{aligned} \tag{C.5}$$

La fase total, definida como $\varphi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$, también es un modo rápido, esclavizado a la dinámica de las dos fases libre. Por tanto:

$$\begin{aligned}
\partial_T \varphi = 0 &= -v \left(\frac{B^2}{A} + 2A \right) \varphi + \partial_1^2 \phi_1 + \partial_2^2 \phi_2 + \partial_3^2 \phi_3 \\
&\quad + \sqrt{3} \delta \mathcal{U} (a \partial_2^2 \phi_2 + b \partial_{23}^2 (\phi_2 + \phi_3) + a \partial_3^2 \phi_3)
\end{aligned} \tag{C.6}$$

La modulación lenta $\partial_{x_i}^2 \varphi$ se puede despreciar y el modo $\phi_1 = \varphi - \phi_2 - \phi_3$, de manera que de la suma de las Ecs. (C.3) se puede despejar la fase total:

$$\varphi \simeq \frac{A}{v(B^2 + 2A^2)} \left[-\partial_1^2(\phi_2 + \phi_3) + \partial_2^2\phi_2 + \partial_3^2\phi_3 + \sqrt{3} \delta \mathcal{U} (a\partial_2^2\phi_2 + b\partial_{23}^2(\phi_2 + \phi_3) + a\partial_3^2\phi_3) \right] \quad (\text{C.7})$$

De esta expresión y de las Ecs. (C.3), se tiene que las fases $(\phi_x, \phi_y) = (-\phi_2 - \phi_3, (\phi_2 - \phi_3)/\sqrt{3})$ se rigen por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \partial_T \phi_x &= 2A\varphi - (\partial_2^2\phi_2 + \partial_3^2\phi_3) - \sqrt{3} \delta \mathcal{U} (a\partial_2^2\phi_2 + b\partial_{23}^2(\phi_2 + \phi_3) + a\partial_3^2\phi_3) \\ \partial_T \phi_y &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\partial_2^2\phi_2 - \partial_3^2\phi_3) + \delta \mathcal{U} (a\partial_2^2\phi_2 + b\partial_{23}^2(\phi_3 - \phi_2) - a\partial_3^2\phi_3) \end{aligned}$$

que expresadas en función de las coordenadas cartesianas:

$$\partial_T \begin{pmatrix} \phi_x \\ \phi_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1\partial_x^2 + D_2\partial_y^2 & D_5\partial_{xy} \\ D_6\partial_{xy} & D_3\partial_x^2 + D_4\partial_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_x \\ \phi_y \end{pmatrix} \quad (\text{C.8})$$

donde los coeficientes vienen dados por las expresiones de la Ec. (4.28). Nótese que en el caso $A = B$ y $\delta = 0$ este resultado coincide con la ecuación de la fase para los hexágonos equiláteros obtenida en [Echebarria, 1998].

Bibliografía

- Agladze, K., Dulos, E., & De Kepper, P. [1992] "Turing patterns in confined gel and gel-free media." *J. Chem. Phys.* **96**, 2400–2403.
- Ammelt, E., Astrov, Y.A., & Purwins, H.-G. [1997] "Stripe Turing structures in a two-dimensional gas discharge system." *Phys. Rev. E* **55**, 6731–6740.
- Aranson, I.S. & Kramer, L. [2002] "The world of the complex Ginzburg-Landau equation." *Rev. Mod. Phys.* **74**, 99–143.
- Argyris, J., Faust, G., & Haase, M. [1994] *An Exploration of Chaos*. North-Holland, Amsterdam.
- Assenheimer, M. & Steinberg, V. [1996] "Observation of coexisting up- and downflow hexagons in Boussinesq Rayleigh-Benard convection." *Phys. Rev. Lett.* **76**, 756–759.
- Bär, M., Falcke, M., & Eiswirth, M. [1992] "Dispersion relation and spiral rotation in an excitable surface reaction." *Physica A* **188**, 78–88.
- Bär, M., Gottschalk, N., Hildebrand, M., & Eiswirth, M. [1995] "Spirals and chemical turbulence in an excitable surface reaction." *Physica A* **213**, 173–180.
- Barteanu, M.A., Ko, E.I., & Madix, R.J. [1981] "The oxidation of CO on the Pt(100)-(5 x 20) surface." *Surf. Sci.* **104**, 161–180.
- Battogtokh, D. & Mikhailov, A. [1996] "Controlling turbulence in the complex Ginzburg-Landau equation." *Physica D* **90**, 84–95.

- Battogtokh, D., Preusser, A., & Mikhailov, A. [1997] “Controlling turbulence in the complex Ginzburg-Landau equation II. Two-dimensional systems.” *Physica D* **106**, 327–362.
- Bénard, H. [1900] “Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide.” *Rev. Gen. Sciences Pures & Appl.* **11**, 1261–1271.
- Bestehorn, M. [1993] “Phase and amplitude instabilities for Bénard-Marangoni convection in fluid layers with large aspect ratio.” *Phys. Rev. E* **48**, 3622–3634.
- Bestehorn, M. [1995] *Strukturbildung durch Selbstorganisation in Flüssigkeiten und in chemischen Systemen*. Verlag Harri Deutsch, Stuttgart.
- Bestehorn, M. & Colinet, P. [2000] “Bénard-Marangoni convection of a binary mixture as an example of an oscillatory bifurcation under strong symmetry-breaking effects.” *Physica D* **145**, 84–109.
- Boissonade, J. & De Kepper, P. [1980] “Transitions from bistability to limit cycle oscillations. Theoretical analysis and experimental evidence in an open chemical system.” *J. Phys. Chem.* **84**, 501–506.
- Boissonade, J., Dulos, E., & De Kepper, P. [1995] “Turing patterns: from myth to reality”, págs. 221–268 en [Kapral & Showalter, 1995].
- Borckmans, P., Dewel, G., De Wit, A., & Walgraef, D. [1995] “Turing bifurcations and pattern selection”, págs. 323–363 in Ref. Kapral & Showalter [1995].
- Bragard, J. [1996] *Estructuras Convectivas y Ondas Inducidas por Gradientes Térmicos en Capas Fluidas*. Tesis doctoral, Universidad Complutense, Madrid.
- Brand, H. [1989] “Envelope equations near the onset of a hexagonal pattern.” *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **99**, 442–449.
- Brand, H.R., Hohenberg, P.C., & Steinberg, V. [1984] “Codimension-2 bifurcation for convection in binary fluid mixtures.” *Phys. Rev. A* **30**, 2548–2561.
- Burguete, J. [1995] *Inestabilidades Convectivas Producidas por un Calentamiento Localizado*. Tesis doctoral, Universidad de Navarra.

- Campbell, C.T., Ertl, G., Kuipers, H., & Segner, J. [1980] "A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface." *J. Chem. Phys.* **73**, 5862–5873.
- Caroli, B., Caroli, C., & Roulet, B. [1984] "On the stability of hexagonal interfacial patterns in directional solification in binary mixtures." *J. Crystal Growth* **68**, 677–690.
- Cartwright, J.H.E., Hernández-García, E., & Piro, O. [1997] "Burrige-Knopoff Models as Elastic Excitable Media." *Phys. Rev. Lett.* **79**, 527–530.
- Castets, V., Dulos, E., Boissonade, J., & De Kepper, P. [1990] "Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical patterns." *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2953–2956.
- Coulet, P., Fauve, S., & Tirapegui, E. [1985] "Large scale instability of non-linear standing waves." *J. Physique Lett.* **46**, L787–L791.
- Cross, M.C. & Hohenberg, P.H. [1993] "Pattern formation outside of equilibrium." *Rev. Mod. Phys.* págs. 851–1112.
- Davies, P.W., Blanchedeau, P., Dulos, E., & Kepper, P. De [1998] "Dividing blobs, chemical flowers and patterned islands in a reaction-diffusion system." *J. Chem. Phys.* **102**, 8236–8244.
- Daya, Z.A., Deyirmenjian, V.B., & Morris, S.W. [2001] "Sequential bifurcations in sheared annular electroconvection." *Enviado a Phys. Rev. Lett.* (<http://mobydick.physics.utoronto.ca/abstracts/DDM02abstract.html>) .
- De Kepper, P., Perraud, J.J., Rudovics, B., & Dulos, E. [1994] "Experimental study of stationary Turing patterns and their interaction with traveling waves in a chemical system." *Int. J. Bif. Chaos* **4**, 1215–1231.
- De Wit, A. [1993] *Brisure de Symétrie Spatiale et Dynamique Spatio-Temporelle dans les Systèmes Réaction-Diffusion*. Tesis doctoral, Université Libre de Bruxelles.
- De Wit, A. [1999] "Spatial patterns and spatio-temporal dynamics in chemical systems." *Adv. Chem. Phys* **109**, 435–513.

- De Wit, A., Dewel, G., & Borckmans, P. [1993] “Chaotic Turing-Hopf mixed mode.” *Phys. Rev. E* **48**, R4191–R4194.
- De Wit, A., Lima, D., Dewel, G., & Borckmans, P. [1996] “Spatio-temporal dynamics near a codimension-two point.” *Phys. Rev. E* **54**, 261–271.
- Dolnik, M., Berenstein, I., Zhabotinky, A.M., & Epstein, I.R. [2001] “Spatial periodic forcing of Turing structures.” *Phys. Rev. Lett.* **87**, 238301.
- Dufiet, V. [1994] *Dynamique et Morphologie de Structures de Réaction–Diffusion*. Tesis doctoral, Université de Bordeaux.
- Dufiet, V. & Boissonade, J. [1991] “Conventional and unconventional Turing patterns.” *J. Chem. Phys.* **96**, 664–673.
- Dufiet, V. & Boissonade, J. [1992] “Numerical studies of Turing patterns selection in a two-dimensional system.” *Physica A* **188**, 158–171.
- Dulos, E., Davies, P., Rudovics, B., & De Kepper, P. [1996] “From quasi-2D to 3D Turing patterns in ramped systems.” *Physica D* **98**, 53–66.
- Echebarria, B. [1998] *Inestabilidades Termocapilares en una Capa de Fluido*. Tesis doctoral, Universidad de Navarra.
- Echebarria, B. & Pérez-García, C. [1998] “Phase instabilities in hexagonal patterns.” *Europhys. Lett.* **43**, 35–41.
- Echebarria, B. & Pérez-García, C. [2001] “Stability of hexagonal patterns in Bénard-Marangoni convection.” *Phys. Rev. E* **63**, 66307.
- Eckhaus, W. [1965] *Studies in Nonlinear Stability Theory*. Springer Verlag, New York.
- Eiswirth, M. [1993] “Chaos in surface-catalyzed reactions”, págs. 141–174 en [Field & Györgyi, 1993].
- Eiswirth, M., Bär, M., & Rotermund, H.-H. [1995] “Spatiotemporal self-organization on isothermal catalysts.” *Physica D* **84**, 40–57.
- Eiswirth, M., Krischer, K., & Ertl, G. [1988] “Transition to Chaos in an Oscillating Surface Reaction.” *Surf. Sci.* **202**, 565–591.

- Epstein, I.R., Lengyel, I., Kadar, S., Kagan, M., & Yokoyama, M. [1992] "New systems for pattern formation studies." *Physica A* **188**, 26–33.
- Epstein, I.R. & Pojman, J.A. [1998] *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*. Oxford University Press, New York.
- Epstein, I.R. & Showalter, K. [1996] "Nonlinear chemical dynamics: oscillations, patterns and chaos." *J. Phys. Chem.* **100**, 13132–13147.
- Ertl, G. [1991] "Oscillatory kinetics and spatio-temporal self-organization in reactions at solids surfaces." *Science* **254**, 1750–1755.
- Ertl, G., Norton, P.R., & Rüstig, J. [1982] "Kinetic oscillation in the platinum-catalyzed oxidation of CO." *Phys. Rev. Lett.* **49**, 177–180.
- Falcke, M., Bär, M., Engel, H., & Eiswirth, M. [1992] "Traveling waves in the CO oxidation on Pt(110): Theory." *J. Chem. Phys.* **97**, 4555–4563.
- Falcke, M. & Engel, H. [1994a] "Influence of global coupling through the gas on the dynamics of CO oxidation on Pt(110)." *Phys. Rev. E* **50**, 1353–1359.
- Falcke, M. & Engel, H. [1994b] "Pattern formation during the CO oxidation on Pt(110) surfaces under global coupling." *J. Chem. Phys.* **101**, 6255–6263.
- Falcke, M., Engel, H., & Neufeld, M. [1995] "Cluster formation, standing waves and stripe patterns in oscillatory active media with local and global coupling." *Phys. Rev. E* **52**, 763–771.
- Fecher, F., Strasser, P., Eiswirth, M., Schneider, F.W., & Münster, A.F. [1999] "Spatial entrainment of patterns during the polymerization of acrylamide in the presence of the methylene blue-sulfide chemical oscillator." *Chem. Phys. Lett.* **313**, 205–210.
- Field, R.J. & Györgyi, L. [1993] *Chaos in Chemistry and Biochemistry*. World Scientific, Singapore.
- Glansdorff, P. & Prigogine, I. [1971] *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Interscience, New York.

- Goldbeter, A. [1997] *Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms: The Molecular Bases of Periodic and Chaotic Behaviour*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Guckenheimer, J. & Holmes, P. [1983] *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*. Springer-Verlag, New York.
- Gunaratne, G.H., Ouyang, Q., & Swinney, H.L. [1994] "Pattern formation in the presence of symmetries." *Phys. Rev. E* **50**, 2802–2820.
- Haken, H. [1977] *Synergetics: An Introduction. Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry, and Biology*. Springer Verlag, Berlin.
- Haken, H. [1987] *Advanced Synergetics: Instability Hierarchies of Self-Organizing Systems and Devices*. Springer Verlag, Berlin.
- Hecke, M. van, Storm, C., & van Saarloos, W. [1999] "Sources, sinks and wavenumber selection in coupled CGL equations and experimental implications for counter-propagating wave systems." *Physica D* **134**, 1–47.
- Hildebrand, M., Bär, M., & Eiswirth, M. [1995] "Statistics of topological defects and spatiotemporal chaos in a reaction-diffusion system." *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1503–1506.
- Horváth, A.K., Dolnik, M., nuzuri, A.P. Mu Zhabotinsky, A.M., & Epstein, I.R. [1999] "Control of Turing structures by periodic illumination." *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2950–2952.
- Hoyle, R.B. [1995] "Nonlinear phase diffusion equations for the long-wave instabilities of hexagons." *Appl. Math. Lett.* **89**, 81–85.
- Jakubith, S., Rotermund, H.H., Engel, W., & A. von Oertzen, G. Ertl [1990] "Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: propagating and standing waves, rotating spirals and turbulence." *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3013–3016.
- Janiaud, B., Pumir, A., Bensimon, D., Croquette, V., Richter, H., & Kramer, L. [1992] "The Eckhaus instability for travelling waves." *Physica D* **55**, 269–286.

- Jensen, O., Mosekilde, E., Borckmans, P., & Dewel, G. [1996] "Computer simulation of Turing structures in the chlorite-iodide-malonic acid system." *Phys. Scr.* **53**, 243–251.
- Jensen, O., Pannbacker, V.O., Dewel, G., & Borckmans, P. [1993] "Subcritical transitions to Turing structures." *Phys. Lett. A* **179**, 91–96.
- Jensen, O., Pannbacker, V.O., Mosekilde, E., Dewel, G., & Borckmans, P. [1994] "Localized structures and front propagation in the Lengyel-Epstein model." *Phys. Rev. E* **50**, 736–749.
- Just, W., Bose, M., Bose, S., Engel, H., & Schöll, E. [2001] "Spatio-temporal dynamics near a supercritical Turing–Hopf bifurcation in a two-dimensional reaction–diffusion system." *Phys. Rev. E* **64**, 026219.
- Kadachi, H. [1980] "On mode interactions in reaction diffusion equation with nearly degenerate bifurcations." *Prog. Theor. Phys.* **63**, 1152–1169.
- Kapral, R. & Showalter, K. [1995] *Chemical Waves and Patterns*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Kawasaki, K. & Ohta, T. [1982] "Kink dynamics in one-dimensional nonlinear systems." *Physica A* **116**, 573–593.
- Kiss, I.Z., Zhai, Y., & Hudson, J.L. [2002] "Emerging coherence in a population of chemical oscillators." *Science* **296**, 1676–1678.
- Kramer, L. & Zimmermann, W. [1985] "On the Eckhaus instability for spatially periodic patterns." *Physica D* **16**, 221–231.
- Krischer, K., Eiswirth, M., & Ertl, G. [1992] "Oscillatory CO oxidation on Pt(110): modeling of temporal self-organization." *J. Chem. Phys.* **96**, 9161–9172.
- Krömker, S. [1997] *Model and Analysis of Heterogeneous Catalysis with Phase Transition*. Tesis doctoral, Ruprecht–Karls–Universität.
- Kurin-Csörgei, K., Orbán, M., Zhabotinsky, A. M., & Epstein, I.R. [1998] "On the nature of patterns arising during polymerization of acrylamide in the presence of the methylene blue-sulfide-oxygen oscillating reaction." *Chem. Phys. Lett.* **295**, 70–74.

- Landau, L.D. & Lifshitz, E.M. [1969] *Teoría de la elasticidad*. Ed. Reverté, Barcelona.
- Lauzeral, J., Mètens, S., & Walgraef, D. [1993] “On the phase dynamics of hexagonal patterns.” *Europhys. Lett.* **24**, 707–712.
- Lee, K.J., McCormick, W.D., Swinney, H.L., & Noszticzius, Z. [1992] “Turing patterns visualized by index of refraction variations.” *J. Chem. Phys.* **96**, 4048–4049.
- Lengyel, I. & Epstein, I.R. [1991] “Modeling of Turing structures in the chlorite-iodide-malonic acid-starch reaction system.” *Science* **251**, 650–652.
- Lengyel, I., Rabai, G., & Epstein, I.R. [1990] “Experimental and modeling study of oscillations in the chlorine dioxide-iodine-malonic acid reaction.” *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9104–9110.
- Lev, O., Sheintuch, M., Pismen, L.M., & Yarnitzky, C. [1988] “Standing and propagating wave oscillations in the anodic dissolution of nickel.” *Nature* **336**, 458–459.
- Levine, H. & Zou, X. [1992] “Standing waves in catalysis at single-crystal surfaces.” *Phys. Rev. Lett.* **69**, 204–207.
- Levine, H. & Zou, X. [1993] “Catalysis at single-crystal Pt(110) surfaces: global coupling and standing waves.” *Phys. Rev. E* **48**, 50–64.
- Li, T-Y. & Yorke, J.A. [1975] “Period three implies chaos.” *Am. Math. Monthly* **82**, 985–992.
- Li, Y.J., and N. Mazouz, J. Oslovovitch, and K. Krischer, F. Plenge, & Ertl, G. [2001] “Turing-type patterns on electrode surfaces.” *Science* **291**, 2395–2398.
- Lima, D., Battogtokh, D., Mikhailov, A., Borckmans, P., & Dewel, G. [1998] “Pattern selection in oscillatory media with global coupling.” *Europhys. Lett.* **42**, 631–636.
- Lin, A.L., Bertram, M., Martinez, K., Swinney, H.L., Ardelea, A., & Carey, G.F. [2000] “Resonant phase patterns in a reaction-diffusion system.” *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4240–4243.

- Lorenz, E.N. [1963] “Deterministic non-periodic flow.” *J. Atmos. Sci.* **20**, 130–141.
- Malomed, B.A., Nepomnyashchy, A.A., & Nuz, A.E. [1994] “Nonequilateral hexagonal patterns.” *Physica D* **70**, 357–369.
- Manneville, P. [1990] *Dissipative Structures and Weak Turbulence*. Academic Press, San Diego.
- Martínez-Mardones, J., Tiemann, R., Zeller, W., & Pérez-García, C. [1994] “Amplitude equations in polymeric fluid convection.” *Int. J. of Bif. & Chaos* **4**, 1347–1351.
- Mazouz, N. & Krischer, K. [2000] “A theoretical study of Turing patterns in electrochemical systems.” *J. Phys. Chem. B* **104**, 6081–6090.
- Mazouz, N. & Krischer, K. [2001] “Turing-type patterns on electrode surfaces.” *Science* **291**, 2395–2398.
- Meixner, M., Wit, A. De, Bose, S., & Schöll, E. [1997] “Generic spatiotemporal dynamics near codimension-two Turing-Hopf bifurcations.” *Phys. Rev. E* **55**, 6690–6697.
- Mertens, F., Imbühl, R., & Mikhailov, A. [1993] “Breakdown of global coupling in oscillatory chemical reactions.” *J. Chem. Phys.* **99**, 8668–8671.
- Mikhailov, A.S. [1992] “Stable autonomous pacemakers in the enlarged Ginzburg–Landau model.” *Physica D* **55**, 99–112.
- Mosekilde, E., Larsen, F., Dewel, G., & Borckmans, P. [1998] “Re-entrant hexagons and locked Turing-Hopf fronts in the CIMA reaction.” *Int. J. of Bif. & Chaos* **8**, 1003–1012.
- Murray, J.D. [1989] *Mathematical Biology*. Springer Verlag, Berlin.
- Muslimani, Z.H. & Pismen, L.M. [2000] “Dynamic quasicrystalline patterns: wave-mode–Turing-mode resonance with Turing-mode self-interaction.” *Phys. Rev. E* **62**, 389–396.
- Nepomnyashchy, A.A. & Pismen, L.M. [1994] “Comment on ‘Complex spatial patterns on planar continua:’” *Phys. Rev. Lett.* **72**, 944–945.

- Nettesheim, S., von Oertzen, A., Rotermund, H.-H., & Ertl, G. [1993] "Reaction diffusion patterns in the catalytic CO-oxidation on Pt(110): front propagation and spiral waves." *J. Chem. Phys.* **98**, 9977–9985.
- Newell, A.C., Passot, T., & Lega, J. [1993] "Order parameter equations for patterns." *Ann. Rev. Fluid Mech.* **25**, 399–453.
- Newell, A.C. & Whitehead, J.A. [1969] "Finite bandwidth, finite amplitude convection." *J. Fluid Mech.* **38**, 279–303.
- Nicola, E.M. [2001] *Interfaces Between Competing Patterns in Reaction-Diffusion Systems with Nonlocal Coupling*. Tesis doctoral, Technische Universität Dresden.
- Nicola, E.M., Or-Guil, M., Wolf, W., & Bär, M. [2000] "Drifting pattern domains in a reaction-diffusion system with non local coupling." <http://xxx.unizar.es/abs/nlin.PS/0005043> .
- Nicolis, G. & Prigogine, I. [1977] *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. John Wiley, New York.
- Niedernostheide, F.J., Ardes, M., Or-Guil, M., & Purwins, H.-G. [1994] "Spatiotemporal behavior of localized current filaments in p-n-p-n diodes: numerical calculations and comparison with experimental results." *Phys. Rev. B* **49**, 7370–7384.
- Noszticzius, Z., Ouyang, Q., McCormick, W.D., & Swinney, H.L. [1992] "Effect of Turing pattern indicators on CIMA reaction." *J. Phys. Chem.* **96**, 6302–6307.
- Oertzen, A. von, Mikhailov, A., Rotermund, H.J., & Ertl, G. [1998] "Sub-surface oxygen in the CO oxidation reaction on Pt(110): experiments and modeling." *J. Phys. Chem. B* **102**, 4966–4981.
- Oertzen, A. von, Rotermund, H.J., Mikhailov, A., & Ertl, G. [2000] "Standing wave patterns in the CO oxidation reaction on a Pt(110) surface: Experiments and modeling." *J. Phys. Chem. B* **104**, 3155–3178.
- Ouyang, Q., Noszticzius, Z., & Swinney, H.L. [1992] "Spatial bistability of two-dimensional Turing patterns in a reaction-diffusion system." *J. Phys. Chem.* **96**, 6773–6776.

- Ouyang, Q. & Swinney, H.L. [1991a] “Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns.” *Nature* **352**, 610–612.
- Ouyang, Q. & Swinney, H.L. [1991b] “Transition to chemical turbulence.” *Chaos* **1**, 411–420.
- Ouyang, Q. & Swinney, H.L. [1995] “Onset and beyond Turing pattern formation”, págs. 269–295 en Kapral & Showalter [1995].
- Peña, B., Gómez-Míguez, D., Sanz-Anchelergues, A., Pérez-Muñuzuri, A., & Pérez-García, C. [2002] “Sideband instabilities in striped Turing patterns.” *en preparación* .
- Peña, B. & Pérez-García, C. [2000] “Selection and competition of Turing patterns.” *Europhys. Lett.* **51**, 300–306.
- Peña, B. & Pérez-García, C. [2001a] “Conventional and unconventional Turing patterns.” En *Compte-rendus de la 4^{eme} Rencontre du Non-Linéaire*, Pomeau, Y. & Ribotta, R., editores, págs. 201–206. Institut H. Poincaré, París.
- Peña, B. & Pérez-García, C. [2001b] “Phase instabilities of distorted hexagonal patterns.” *Int. J. of Bif. & Chaos* **11**, 2771–2777.
- Peña, B. & Pérez-García, C. [2001c] “Stability of Turing patterns in the Brusselator model.” *Phys. Rev. E* **64**, 56213–56221.
- Peña, B., Pérez-García, C., & Echebarria, B. [2001] “Stability of hexagonal patterns in a generalized Swift-Hohenberg equation.” En *Space Time Chaos: Characterization, Control and Synchronization*, Boccaletti, S., Burguete, J., W. González-Viñas, H.L. Mancini, & Valladares, D.L., editores, págs. 123–136. World Scientific, Singapur.
- Pérez-Muñuzuri, A. & Gómez-Míguez, D. [2002] *Comunicación privada* .
- Perraud, J.J., Agladze, K., Dulos, E., & Kepper, P. De [1992] “Stationary Turing patterns versus time-dependent structures in the chlorite-iodide-malonic acid reaction.” *Physica A* **188**, 1–16.
- Perraud, J.J., Wit, A. De, Dulos, E., Kepper, P. De, & G. Dewel, P. Borckmans [1993] “One-dimensional “Spirals”: Novel asynchronous chemical waves sources.” *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1272–1275.

- Poincaré, H. [1908] *Science et Méthode*. Flammarion, Paris.
- Pomeau, I. & Manneville, P. [1979] “Stability and fluctuations of a spatially periodic convective flow.” *J. Phys. Lett.* **40**, L-609.
- Price, C.B. [1994] “Turing hexagons in pure cubic nonlinear fields.” *Phys. Lett. A* **194**, 385–390.
- Prigogine, I. & Lefever, R. [1968] “Symmetry breaking instabilities in dissipative systems II.” *J. Chem. Phys.* **48**, 1695–1700.
- Rashevsky, N. [1938] *Mathematical Biophysics*. University of Chicago Press.
- Razón, L.F., Chang, S-M., & Schmitz, R. A. [1986] “Chaos during the oxidation of carbon monoxide on platinum-experiments and analysis.” *Chem. Eng. Sci.* **41**, 1561–1576.
- Rehberg, I. & Ahlers, G. [1985] “Experimental observation of a codimension 2 bifurcation in a binary fluid mixture.” *Phys. Rev. E* **55**, 500–503.
- Rotermund, H.H., Engel, W., Kordesch, M.E., & Ertl, G. [1990] “Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum.” *Nature* **343**, 355–357.
- Rudovics, B., Barillot, E., Davies, P.W., Dulos, E., Boissonade, J., & De Kepper, P. [1999] “Experimental studies and quantitative modeling of Turing patterns in the CDIMA reaction.” *J. Phys. Chem. A* **103**, 1790–1800.
- Rudovics, B., Dulos, E., & De Kepper, P. [1996] “Standard and nonstandard Turing patterns and waves in the CIMA reaction.” *Physica Scripta* **T67**, 43–50.
- Sakaguchi, H. [1991] “Defect creation by the Eckhaus instability.” *Prog. Theor. Phys.* **85**, 927.
- Schatz, M.F., VanHook, S.J., McCormick, W.D., Swift, J.B., & Swinney, H.L. [1999] “Time-dependent square patterns in surface-tension-driven Bénard convection.” *Phys. Fluids* **11**, 2577–2582.
- Schöll, E. [2001] *Nonlinear Spatio-Temporal Dynamics and Chaos in Semiconductors*. Cambridge University Press, Cambridge.

- Schöpf, W. & Zimmermann, W. [1993] “Convection in binary fluids: Amplitude equations, codimension-2 bifurcation and thermal fluctuations.” *Phys. Rev. E* **47**, 1739–1764.
- Steinbock, O., Kasper, E., & Müller, S.C. [1999] “Complex pattern formation in the polyacrylamide-methylene blue-oxygen reaction.” *J. Phys. Chem. A* **103**, 3442–3446.
- Stich, M., Ipsen, M., & Mikhailov, A.S. [2001] “Self-organized stable pacemakers near the onset of birhythmicity.” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4406–4409.
- Strasser, P., Christoph, J., Lin, W-F., Eiswirth, M., & Hudson, J.L. [2000] “Standing wave oscillations in an electrocatalytic reaction.” *J. Phys. Chem. A* **104**, 1854–1860.
- Stuart, J.T. & DiPrima, R.C. [1978] “The Eckhaus and Benjamin–Feir resonance mechanisms.” *Proc. R. Soc. London* **362**, 27–41.
- Tlidi, M., Mandel, P., & Haelterman, M. [1997] “Spatiotemporal patterns and localized structures in nonlinear optics.” *Phys. Rev. E* **56**, 6524–6530.
- Turing, A. [1952] “The chemical basis of morphogenesis.” *Philos. Trans. R. Soc. B* **237**, 37–72.
- Vanag, V.K. & Epstein, I.R. [2001a] “Inwardly rotating spiral waves in a reaction–diffusion system.” *Science* **294**, 835–837.
- Vanag, V.K. & Epstein, I.R. [2001b] “Pattern formation in a tunable medium: the Belousov–Zhabotinsky reaction in an aerosol OT microemulsion.” *Phys. Rev. Lett.* **87**, 228301.
- Vanag, V.K. & Epstein, I.R. [2002] “Packet waves in a reaction–diffusion system.” *Phys. Rev. Lett.* **88**, 088303.
- Verdasca, J., De Wit, A., Dewel, G., & Borckmans, P. [1992] “Reentrant hexagonal Turing structures.” *Phys. Lett. A* **168**, 194–198.
- Vigil, R.D., Ouyang, Q., & Swinney, H.L. [1992] “Turing patterns in a simple gel reactor.” *Physica A* **188**, 17–25.
- Vince, J.-M. [1994] *Ondes Propagatives dans des Systèmes Convectifs Soumis à des Effets de Tension Superficielle*. Tesis doctoral, Université Paris 7.

- Walgraef, D. [1997] *Spatio-temporal pattern formation with examples from physics, chemistry, and materials science*. Springer, New York.
- Watzl, M., Fecher, F., & Münster, A.F. [1999] “Experimental realization and control of chemical Turing-like patterns.” *Lec. Notes Phys.* **532**, 349–366.
- Watzl, M. & Münster, A.F. [1995] “Turing-like spatial patterns in a polyacrylamide-methylene blue-sulfide-oxygen system.” *Chem. Phys. Lett.* **242**, 273–278.
- Watzl, M. & Münster, A.F. [1998] “Control of mosaic and Turing patterns by light and electric field in the methylene blue-sulfide-oxygen system.” *J. Phys. Chem.* **102**, 2540–2546.
- Zaleski, S. [1980] *Stabilité et Modes de Diffusion des Structures Hors d’équilibre*. Tesis doctoral, Université de Paris VI.
- Zhabotinsky, A.M., Dolnik, M., & Epstein, I.R. [1995] “Pattern formation arising from wave instability in a simple reaction-diffusion system.” *J. Chem. Phys.* **103**, 10306–10314.
- Zhou, C., Guo, H., & Ouyang, Q. [2002] “Experimental study of the dimensionality of black-eye patterns.” *Phys. Rev. E* **65**, 036118.

Summary of the work

This thesis is a contribution to the theoretical analysis of Turing instabilities. It is divided in two parts focused on the stationary and oscillatory patterns, respectively.

Part I is motivated by the stationary Turing patterns observed in the *Chlorite-Iodide-Malonic Acid* (CIMA) reaction. We carry out an approximation to the real problem by using the Brusselator model, a simple reaction scheme which allows to understand many of the experimental results. Stability diagrams calculated from the amplitude and phase equations are compared with numerical simulations of the model. We pay special attention to the role of spatial modulations on the stability of patterns. In particular, distorted hexagons are stabilized, similarly to the experimental findings. Phase instabilities of stripes with non-critical wavenumber are investigated from a numerical point of view. We find evidence of a mechanism through which transient hexagons changes the wavenumber of the initially imposed solution to become stable. This result has been confirmed in recent experiments in CDIMA reaction.

Time-dependent Turing patterns are studied in Part II. We propose a new chemical model to study the Wave instability and its interaction with a homogeneous Hopf instability. Near the codimension-2 point, modulated standing waves are stabilized as a superposition of zero and $\pm k_c$ modes. Such kind of patterns have been observed during the oxidation of *CO* catalyzed by a platinum surface. We think that the underlying mechanisms in both systems should be similar. We perform a linear and a weakly nonlinear stability analysis of the model. On one hand, thresholds of secondary instabilities and wavenumbers of the patterns agree with those predicted by the Floquet stability analysis of the limit cycles. On the other hand, the competition of different solutions are investigated within the framework of amplitude equations.