



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

**LOTKA-VOLTERRA EN MEDIOS
TORTUOSOS Y MAL
AGITADOS:
ESTUDIO IN SILICO**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

QUE PRESENTA EL

Q. ROGELIO OMMAR CRUZ VÁZQUEZ

MATRÍCULA: 208180173

DR. ARMANDO DOMÍNGUEZ ORTIZ

A S E S O R

LOS MIEMBROS DEL JURADO:

PRESIDENTE: **DR. FRANCISCO MÉNDEZ RUÍZ**

VOCAL: **DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN**

SECRETARIO: **DR. ISAAC KORNHAUSER STRAUS**



IZTAPALAPA, MÉXICO, D. F., A 11 DE ENERO DE 2012



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por el apoyo brindado, el cual ha repercutido en las metas que me he fijado.

Al Dr. Armando Domínguez por que me ha tenido confianza y paciencia. ¡Mil gracias!

A los miembros del jurado: Dr. Isaac Kornhauser, Dr. Francisco Méndez y al Dr. Jorge Uruchurtu por tomarse la molestia de revisar y enriquecer este trabajo.

Al CONACyT por el apoyo económico que me brindo.

A todos los compañeros, alumnos y profesores del Departamento de Química, con los cuales he compartido espacio, alegrías y tristezas en todo el tiempo que he sido alumno de la UAM.

Y finalmente no podía olvidarme del culpable de mi acercamiento a la ciencia, el cual me ha regalado la oportunidad de disfrutar de un sol majestuoso, de un cielo azul imponente, del vuelo y canto de las aves, del bello color de las flores y de tantas maravillas más que desde niño me han causado admiración y hacen que me sienta feliz de estar vivo; a ese universo inmenso, responsable de todo esto, le agradezco infinitamente por tan portentosa oportunidad.

– A la memoria de mi abuelo –
el señor Raúl Vázquez Romero
(1930 - 2012)

LISTA DE SÍMBOLOS Y NOTACIÓN

Símbolo o notación	Descripción	Página
Ω	Área de traslape entre la distribución de sitios y enlaces para la construcción de redes cuadradas de conectividad cuatro	1
d_s	Dimensión espectral	1
DSBM	Modelo dual de sitios y enlaces	1
d_f	Dimensión fractal	2
μ	Exponente de transporte	3
ξ	Longitud de correlación	5
Λ	Lagunaridad	5
d_w	Dimensión de la trayectoria de un caminante aleatorio	6
R	Propiedad intrínseca de un sistema complejo	6
$F_S(R_S)$	Función normalizada de tamaño de sitios	6
$F_B(R_B)$	Función normalizada de tamaño de enlaces	6
R_S	Propiedad de un sitio	6
R_B	Propiedad de un enlace	6
$F(R_S, R_B)$	Función de densidad de probabilidad conjunta	7
$\Phi(R_S, R_B)$	Función de correlación	7
$C(r)$	Coefficiente de correlación	7
R_{S_i}	Valor numérico del i -ésimo sitio	8
$\overline{R_S}$	Promedio de todos los valores asociados a los sitios en la red	8
$R_S(r)$	Promedio de los valores asociados a sitios separados a una distancia r del i -ésimo sitio	8
ρ_c	Umbral de percolación	9
$\langle r^2 \rangle$	Desplazamiento cuadrático medio	9
$S(t)$	Número de sitios distintos visitados por un caminante aleatorio	10

$x(t)$	Población de la especie x	21
$y(t)$	Población de la especie y	21
k_i	i -ésima constante del sistema Lotka-Volterra	21
x_0	Población inicial de la especie x	22
y_0	Población inicial de la especie y	22
$z(t)$	Población de la especie z	22
z_0	Población inicial de la especie z	23
$[]$	Para indicar concentración	25
$[]_0$	Para indicar concentración inicial	25
a_n	Transformada de Fourier de alguna función del tiempo	28
n	Frecuencia de la descomposición de Fourier	28
$ a_n ^2$	Peso relativo de la descomposición de Fourier	28
K	Constante de velocidad de reacción	19
$\Gamma()$	Función gamma	44
D_c^α	Operador diferencial de orden no entero de Riemann-Liouville	44
J_c^α	Operador integral de orden no entero de Riemann-Liouville	44
D_*^α	Operador diferencial de orden no entero de Caputo	44
A_n	Polinomio n -ésimo de Adomian	46



RESUMEN

La difusión de partículas en un cúmulo de percolación (medio fractal) es un tema de gran importancia tanto en el ámbito científico como en el tecnológico; por ejemplo, en la liberación controlada de fármacos o en la adsorción de vapor, por mencionar algunos. Dicha difusión de materia en un medio fractal está caracterizada mediante la dimensión espectral, d_s . En el campo de la difusión en medios fractales existe una conjetura conocida como “La conjetura de **Alexander y Orbach**”, la cual señala que para difusión dentro de un cúmulo de percolación clásica $d_s = \frac{4}{3}$.

Después de muchas investigaciones sobre el tema, esta conjetura continúa siendo una muy buena aproximación para el valor de d_s cuando el medio no presenta correlación espacial. ¿Qué ocurre con el valor de d_s cuando el medio presenta una marcada correlación espacial? En nuestro primer capítulo¹ dicho problema es estudiado mediante simulación con métodos de Montecarlo. Los resultados obtenidos muestran que la conjetura de Alexander y Orbach no siempre se cumple.

Lo anterior nos motivó a iniciar el estudio del sistema **Lotka-Volterra** de dos y tres especies evolucionando en el seno de un medio de baja dimensionalidad (e.g. un medio poroso), debido a que la cinética involucrada en dicho sistema es netamente controlada por el transporte difusivo de las especies.

¹Los resultados en ese capítulo han sido publicados en: *Adsorption Science & Technology* Vol. 29 No. 7 2011.

En los capítulos 2 y 3 se presenta el estudio del sistema Lotka-Volterra mencionado utilizando dos aproximaciones cinéticas: (i) ***cinética química fractal*** y (ii) ***cinética química con derivadas de orden no entero***.

De este modo, los objetivos del trabajo son los siguientes:

- 1** ESTUDIAR EL EFECTO DE LA CORRELACIÓN DEL MEDIO EN PROCESOS DIFUSIVOS.
- 2** ESTUDIAR LA EVOLUCIÓN DEL SISTEMA LOTKA-VOLTERRA EN MEDIOS TORTUOSOS Y MAL AGITADOS.



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	I
LISTA DE SÍMBOLOS Y NOTACIÓN	V
RESUMEN	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XIII
CAPÍTULO 1	
DIFUSIÓN EN REDES CON CORRELACIÓN ESPACIAL	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.1.1 DIFUSIÓN	2
1.1.2 PERCOLACIÓN	4
1.2 METODOLOGÍA	5
1.2.1 SEGREGACIÓN Y DIRECCIONALIDAD EN REDES	6
1.2.2 MODELO DE PERCOLACIÓN CLÁSICA EN LOS MEDIOS POROSOS	8
1.2.3 CAMINATA ALEATORIA DENTRO DEL CÚMULO DE PERCOLACIÓN	9
1.3 RESULTADOS	10
1.3.1 GRÁFICAS CORRELACIONADAS	10
1.3.2 CÚMULOS DE PERCOLACIÓN CLÁSICA	11
1.3.3 DIFUSIÓN EN MEDIO POROSO	15
CAPÍTULO 2	
CINÉTICA QUÍMICA FRACTAL	19
2.1 INTRODUCCIÓN	19
2.2 REACCIONES QUÍMICAS CONTROLADAS POR DIFUSIÓN	20
2.3 MODELO DE LOTKA-VOLTERRA (2 Y 3 ESPECIES)	21
2.4 EL MECANISMO DE LOTKA-VOLTERRA EN CINÉTICA QUÍMICA	25
2.5 CINÉTICA QUÍMICA FRACTAL	28
2.6 RESULTADOS	31
2.6.1 ESTUDIO DEL SISTEMA LOTKA-VOLTERRA DE 2 ESPECIES CON LA APROXIMACIÓN FRACTAL	31

2.6.2 ESTUDIO DEL SISTEMA LOTKA-VOLTERRA DE 3 ESPECIES
CON LA APROXIMACIÓN FRACTAL 35

CAPÍTULO 3

CINÉTICA QUÍMICA CON DERIVADAS DE ORDEN NO ENTERO 43

3.1 CÁLCULO DE ORDEN NO ENTERO 43

3.1.1 MÉTODO DE ADOMIAN 45

3.2 RESULTADOS 47

3.2.1 EFECTO DEL ORDEN DE DERIVACIÓN SOBRE EL SISTEMA
LOTKA-VOLTERRA DE 2 ESPECIES 47

CONCLUSIONES 49

REFERENCIAS 51

ÍNDICE DE FIGURAS

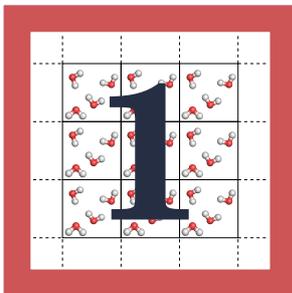
1.1	Impacto de Ω sobre la longitud de correlación sitio-sitio en las redes de conectividad cuatro construidas. Resultados de la simulación y curva de ajuste, ecuación (1.9). Para $\Omega < 0.42$, $\xi \approx 0$	11
1.2	Efecto de Ω sobre la topología del cúmulo percolante. A la izquierda de cada imagen se muestran todos los cúmulos coloreados y a la derecha se muestra sólo el cúmulo percolante en color negro.	12
1.3	Efecto de Ω sobre la lagunaridad en (a) y sobre la dimensión fractal en (b). . .	14
1.4	Abatimiento del umbral de percolación que provoca la variación de Ω sobre las redes correlacionadas de conectividad cuatro. Se muestra la curva de ajuste.	14
1.5	Variación de la dimensión del caminante por efecto de Ω . Datos obtenidos de las simulaciones Montecarlo. Se muestra la curva de ajuste.	15
1.6	Efecto de Ω sobre el número de sitios distintos visitados por un caminante aleatorio clásico en el cúmulo de percolación.	16
1.7	La dimensión espectral y su variación frente a Ω . Datos obtenidos de las simulaciones Montecarlo. Los cuadrados se obtienen a partir de la ecuación (1.7) y los puntos a partir de la ecuación (1.8).	17
2.1	Solución del sistema de ecuaciones (2.1), con condiciones iniciales $(x_0, y_0) = (2, 0.8)$ y parámetros $k_1 = 0.4$, $k_2 = 1.5$, $k_3 = 1.2$ y $k_4 = 1.5$. Se puede observar el comportamiento acoplado, oscilatorio y periódico de las especies.	22
2.2	Orbita en el espacio fase de la solución numérica del modelo de Lotka-Volterra (2.1) de acuerdo a las condiciones indicadas en la Figura 2.1. Cada punto sobre la orbita representa un estado del sistema a esas condiciones.	23
2.3	Solución al sistema de ecuaciones (2.2) con $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$. En (a) todas las constantes son iguales a 1, y en (b) sólo se cambio el valor de g , en este caso vale 1.6. Puede verse en (b) que $\{x(t), z(t)\} \rightarrow \infty$ cuando $t \rightarrow \infty$. Como en el caso de dos especies, se observa el comportamiento acoplado, oscilatorio y periódico de las tres especies.	24
2.4	Solución al sistema de ecuaciones (2.3). La especie y se extingue, mientras que las las especies x y z se mantienen acopladas, oscilando en todo momento.	25
2.5	La reacción de Lotka-Volterra, sistema (2.7). En (a) se observa la orbita en el espacio fase del sistema; en (b) las oscilaciones periódicas de los intermedarios X y Y como función del tiempo; en (c) el espectro de potencia de la especie X donde se muestra la frecuencia característica de una oscilación. Las concentraciones iniciales son $[X]_0 = 2.0$, $[Y]_0 = 0.1$	27

2.6	Efecto de h en la evolución del sistema (2.10), con $k_1 = 1, k_2 = 0.01, k_3 = 1$ y $k_4 = 0.02, (x_0, y_0) = (59, 50)$. Al crecer h mayor es el periodo y la amplitud de las oscilaciones a medida que el sistema evoluciona en el tiempo.	32
2.7	Evolución del sistema (2.10) en los espacios fase bajo las mismas condiciones indicadas en la Figura 2.6. Con la aproximación fractal se puede observar una evolución en forma de espirales.	33
2.8	Espectros de potencia de las soluciones del sistema (2.10). En cada inciso se muestra a la izquierda el espectro de $x(t)$ y a la derecha el de $y(t)$	34
2.9	Efecto de h sobre la evolución del sistema (2.11). Todas las k_i son iguales a 1, $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$. Al crecer h mayor es el periodo y la amplitud de las oscilaciones a medida que el sistema evoluciona en el tiempo.	37
2.10	Evolución del sistema (2.11) en los espacios fase tridimensionales bajo las mismas condiciones indicadas en la Figura 2.9. Como la especie y desaparece por completo casi instantáneamente, la evolución del sistema se observa prácticamente en el plano $x-z$	38
2.11	Espectros de potencia de las soluciones del sistema (2.11). En cada inciso se muestra a la izquierda el espectro de $x(t)$, en medio el de $y(t)$ y a la derecha el de $z(t)$	39
2.12	Solución del sistema Lotka-Volterra de 3 especies bajo la aproximación fractal, sistema (2.12). Con $k_i = 1$ y $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$. Puede verse que conforme h crece mayor es el periodo y la amplitud de las oscilaciones a medida que el sistema evoluciona en el tiempo; al igual que un comportamiento acoplado, oscilatorio y periódico de las especies.	40
2.13	Evolución del sistema (2.12) en los espacios fase tridimensionales bajo las mismas condiciones indicadas en la Figura 2.12. Se observa que conforme h crece, cada nuevo ciclo, conforme evoluciona el sistema, tiene un mayor número de puntos sobre el plano $x-y$	41
2.14	Espectros de potencia de las soluciones del sistema (2.12). En cada inciso se muestra a la izquierda el espectro de $x(t)$, en medio el de $y(t)$ y a la derecha el de $z(t)$	42
3.1	Derivadas de orden no entero de la función $f(x) = x$	45
3.2	Efecto del orden de derivación en la solución del sistema (3.1) de acuerdo con el método de descomposición Adomian. En (a) $(x_0, y_0) = (14, 18)$, $a = 0.1$ y $b = c = d = 1$; en (b) las mismas condiciones iniciales y constantes que en (a). Un orden de derivación distinto provoca una aparente evolución antisimétrica del sistema.	48



ÍNDICE DE TABLAS

3.1 Definiciones de Riemann-Liouville y Caputo para la integral y derivada no entera ($\alpha \in \mathbb{R}^+$, $m - 1 < \alpha \leq m$ con $m \in \mathbb{N}$). 44



DIFUSIÓN EN REDES CON CORRELACIÓN ESPACIAL



J. M. Kalthoff

La teoría guía, el experimento decide.

RESUMEN: A través de modelos de red abordamos el transporte de materia en medios porosos. Dichos medios son obtenidos de cúmulos infinitos de percolación clásica generados sobre redes correlacionadas de conectividad cuatro, las cuales se construyeron vía el Modelo Dual de Sitios y Enlaces (DSBM). Nuestro interés se centró en conocer como la configuración del cúmulo afecta las propiedades de transporte del medio poroso. Por medio de métodos de Montecarlo se simuló la manera en que una partícula difunde dentro de un cúmulo de percolación, los cuales son objetos fractales, y la difusión dentro de ellos es caracterizada por medio de la dimensión espectral (d_s). Los resultados mostraron que la d_s es función del traslape (Ω), entre la distribución de sitios y enlaces, generado por la correlación espacial de las redes de acuerdo al DSBM. De esta dependencia entre d_s y Ω se mostró que la conocida conjetura de Alexander y Orbach no siempre se cumple.

§1.1

INTRODUCCIÓN

Alexander y Orbach establecieron una conjetura en la cual afirman que, para difusión dentro de un “cúmulo” de percolación clásica $d_s = \frac{4}{3}$, siendo el valor de d_s mayor que uno en todas las dimensiones [1, 29]. Aun en la actualidad sigue habiendo intentos por probar o refutar tan notable resultado; no obstante, esta conjetura sigue siendo una buena aproximación en el estudio de la difusión de partículas en medios heterogéneos aleatorios [5]. Una partícula que se mueve por difusión a través de un medio poroso es de gran importancia en muchos campos, por ejemplo, en la liberación controlada de fármacos [55] y en la cinética de sorción de vapor [56]. El modelado matemático del transporte de materia en medio poroso generalmente se hace utilizando modelos de red (o gráficas como en la terminología matemática [9]) para representar la morfología del espacio vacío. Tales gráficas permiten que gran parte de la complejidad estructural del espacio vacío esté incluida

en el modelo, al tiempo que conserva una tratabilidad matemática adecuada [36]. En este modelo los tamaños de poro se distribuyen de acuerdo a una función de densidad de probabilidad y se asocian de manera aleatoria a los elementos de la red.

Sin embargo, correlación espacial y direccionalidad se observan en medios porosos reales [18, 54], y existen evidencias de que tales variables provocan significativos efectos sobre la forma y la cinética de los fenómenos que ocurren dentro de estos medios [20, 32]. Por ejemplo, la dimensión fractal, d_f , de un cúmulo de percolación invasiva no es una cantidad universal, sino que varía con la correlación espacial [34].

La mayoría de los sistemas pueden representarse como redes en las cuales los elementos del sistema conforman nodos, y tales nodos son considerados como conectados en el caso de que exista algún tipo de interacción entre ellos. La ventaja de visualizar sistemas como redes es que la mayor parte de su comportamiento termodinámico está determinado por el patrón o la topología de la red.

Esta sorprendente representación ha demostrado su gran eficacia en investigaciones recientes [9], de modo que el comportamiento de un sistema se puede deducir a partir de la topología de la red que lo representa, i.e., la secuencia precisa y estadísticamente expresada de la forma en que se distribuyen los valores numéricos que identifican a cada elemento de la red. En la naturaleza la mayoría de los sistemas observados son más desordenados que una red regular pero más organizados que una red aleatoria [22].

Existe un modelo, llamado **Modelo Dual de Sitios y Enlaces** (DSBM), el cual proporciona una manera elegante de modelar la estructura de un sistema complejo [16, 36]. Con él se pueden construir redes con diversos grados de correlación entre los elementos de la red. El medio poroso es modelado mediante un cúmulo de percolación infinita sobre redes generadas con el modelo DSBM. Los objetos percolantes tienen la ventaja de representar adecuadamente a los sistemas reales y son una herramienta básica para entender la difusión a través materiales fractales o desordenados. Como ya se ha mencionado, la estructura de un cúmulo de percolación es función de la correlación de la red. En este sentido, analizamos por medio de la difusión de una partícula dentro del cúmulo de percolación, i.e un caminante aleatorio, cómo las propiedades de transporte del medio son afectadas [8, 25].

1.1.1

DIFUSIÓN

En muchas ocasiones cuando se define a un fluido no se hace mención de su estructura molecular. Todos los fluidos, como sabemos, están compuestos de moléculas que se

mueven constantemente. Sin embargo, con fines aplicativos, interesa más conocer el efecto global o promedio (es decir, macroscópico) de la gran cantidad de moléculas que forman al fluido, siendo estos efectos macroscópicos los que pueden medirse. De esta manera, es válido considerar que un fluido está compuesto de una sustancia infinitamente divisible (como un continuo), lo cual, nos permite despreocupar el comportamiento de las moléculas individuales.

Este concepto de continuo es la base de la mecánica de fluidos clásica. La hipótesis de un continuo es válida si se quiere estudiar el comportamiento de los fluidos en condiciones normales.

Una de las consecuencias de la hipótesis del continuo es que cada una de las propiedades de un fluido se supone que tenga un valor definido en cada punto del espacio. De esta manera, propiedades como la densidad, temperatura, velocidad, etc., pueden considerarse como funciones continuas de la posición y del tiempo [23].

Los *caminantes aleatorios* (random walks) modelan una gran cantidad de fenómenos y encuentran aplicaciones en todas las áreas de la ciencia. Con ajustes menores se pueden utilizar para representar el movimiento térmico de los electrones en un metal, o la migración de hoyos en un semiconductor, por citar algunos ejemplos. La difusión es un caso particular del modelo de caminos aleatorios conocido como límite del continuo. Esta puede describir el movimiento browniano de una partícula sumergida en un fluido, así como la propagación del calor, el movimiento bacteriano y otros tipos de migración biológica o la propagación de enfermedades en poblaciones densas. De este modo, el modelo de un caminante aleatorio es de gran utilidad en áreas científicas y tecnológicas tan diversas como la termodinámica, cristalografía, astronomía, biología e incluso economía, en la cual se modelan las fluctuaciones en los mercados bursátiles [5].

En la teoría de caminantes aleatorios el tiempo puede ser una variable discreta o continua. Cuando este y el espacio se consideran continuos, estamos hablando de *difusión*. De hecho en el límite de tiempos largos no hay diferencia entre los caminantes aleatorios discretos y la difusión. En términos microscópicos la difusión puede verse como la migración de moléculas o pequeñas partículas a causa del movimiento debido a la energía térmica. Esta migración se modela con una ecuación diferencial que describe la distribución espacial y temporal de una distribución no uniforme de partículas (ecuación de Fick) [6].

En algunos textos relacionan los fenómenos de transporte con la evolución de momentos y definen el parámetro μ como un exponente de transporte cuya expresión es:

$$\mu = \frac{2\beta}{\alpha} \tag{1.1}$$

donde α y β son parámetros dinámicos llamados *exponentes críticos*. En el caso $\mu = 1$ se habla de *difusión normal*, $\mu > 1$ corresponde a *superdifusión* y $\mu < 1$ se entiende como *subdifusión* [58]. Nuestro interés se centra en el caso de la subdifusión, i.e. consideramos que la reacción ocurre en el seno de un medio (e.g. un medio poroso) que obstaculiza el transporte difusivo.

1.1.2

PERCOLACIÓN

Existe un modelo para el estudio de materiales desordenados el cual permite una mejor y simple descripción: el modelo de la *percolación*. En este modelo se intenta describir un material poroso a través del cual ciertas partículas pueden difundir (o percolar) si existen rutas continuas a través de los poros. La geometría de los poros generados de forma aleatoria se describe mediante la teoría de la percolación. En su forma más general un proceso percolativo es un modelo matemático de una propagación aleatoria de un fluido dentro de algún medio.

La teoría de la percolación describe las propiedades emergentes relacionadas a la conectividad de un gran número de objetos. Tales objetos poseen una extensión espacial, y sus relaciones espaciales son de relevancia y estadísticamente señaladas. De esta manera la teoría de la percolación esta relacionada a las teorías de *gráficas* y de *redes*.

Fenómenos de transporte y percolativos relacionados con una gran variedad de problemas físicos, que tienen lugar en la superficie y en el interior de la materia, se simulan con la ayuda de un espacio discreto representado por un arreglo regular de sitios o enlaces, o por una combinación de ambos, en cuyo caso hablamos de una red de simulación.

Muchos problemas físicos pueden abordarse asociando cada elemento de la red (sitios y enlaces) con alguna propiedad del sistema bajo estudio; por ejemplo, un sólido poroso puede ser representado por una red tridimensional de poros (sitios) conectados por canales (enlaces), donde la propiedad relevante en este caso es el tamaño característico del poro o del canal. Una superficie adsorptiva heterogénea puede ser representada por una red bidimensional de pozos adsorbentes (sitios) conectados por barreras de potencial (enlaces) a través de los cuales las partículas adsorbidas podrán migrar de un sitio a otro, en este caso la propiedad relevante de cada elemento es la energía. La propiedad asociada con cada elemento tiene una distribución de probabilidad.

A continuación se dan algunas definiciones de las cantidades que se pueden medir en un cúmulo de percolación y que aparecen en los apartados siguientes.

- ▶ **Dimensión fractal** (d_f). Es una cantidad estadística que da una idea de cuan completamente llena el espacio un objeto. Nos da información sobre la longitud, el área o el volumen de un objeto. Su valor puede ser entero o no entero. Se mide en sistemas que son invariantes ante dilatación.
- ▶ **Dimensión espectral** (d_s). Es una medida de la continuidad de un objeto fractal. Objetos con dimensión espectral alta presentan un transporte de materia más eficiente.
- ▶ **Dimensión del caminante** (d_w). Es la dimensión fractal de la trayectoria trazada por un caminante aleatorio.
- ▶ **Longitud de correlación** (ξ). Es la distancia desde un punto más allá de la cual no existe correlación adicional de una propiedad física asociada a ese punto. Los valores de una propiedad dada a distancias mayores a la longitud de correlación pueden considerarse puramente aleatorios.
- ▶ **Lagunaridad** (Λ). Cantidad que está relacionada con el grado de homogeneidad de un fractal. Puede pensarse como una medida de que tan hueca es una estructura geométrica o de cuanto se aleja un objeto geométrico de la invarianza ante dilatación. Una lagunaridad baja indica que el sistema se aleja del comportamiento fractal y se aproxima a un comportamiento euclídeo. Un objeto se dice más lagunar, o que tiene lagunaridad alta, si posee tamaños de hueco distribuidos sobre un amplio intervalo.

§1.2

METODOLOGÍA

La sección consta de tres partes que a continuación se describen.

- 1 Creación de diversas redes cuadradas numéricas con diferentes grados de correlación espacial entre sus componentes. Las redes se construyeron utilizando el DSBM reportado en [17] y caracterizadas por medio de su longitud de correlación espacial ξ .
- 2 Obtención del medio poroso. Estos medios se obtuvieron a partir de cúmulos de percolación clásica formados en las redes correlacionadas y su caracterización se realizó por medio de su lagunaridad, Λ [31], y su dimensión fractal, d_f [51].

- 3 Estudio, con métodos de Montecarlo, del proceso de difusión que ocurre dentro de los medios porosos creados, y caracterizando dicho proceso por medio de su exponente de difusión d_w (o dimensión del caminante) y de la dimensión espectral d_s [5].

1.2.1

SEGREGACIÓN Y DIRECCIONALIDAD EN REDES

Un *sistema complejo* es aquel que se compone de partes interconectadas que como un todo exhibe una o más propiedades, las cuales parecen no ser propiedades de sus partes individuales [22]. Un medio poroso se ajusta muy bien a tal definición, aun cuando a primera vista pareciera ser un medio desordenado, y aún así, cumplen con impresionantes leyes relacionadas con su morfología [36]. Los modelos de red son utilizados para representar medios porosos, y el DSBM es una poderosa herramienta en ese contexto. Algunas de las características más importantes de dicho modelo se resumen a continuación.

- 1 El sistema se descompone en dos tipos de elementos que lo caracterizan, los *sitios* y los *enlaces*, y cada uno de estos juega un papel claramente definido en la red. Cada sitio y enlace se colocan de tal modo que forman una configuración particular dentro de la red; en nuestro caso trabajamos con redes cuadradas en las que los sitios se colocan en los nodos y un enlace entre dos sitios adyacentes, i.e. dos sitios cualesquiera comparten un enlace en común y cada sitio tiene asociados cuatro enlaces.
- 2 Para identificar una propiedad R , como por ejemplo la energía de adsorción en el caso de una superficie sólida [37] o la energía capilar en el caso de un medio poroso [19], se les asocia un valor a cada tipo de elemento que cumple con una distribución establecida, i.e. una distribución para sitios y una para enlaces, de este modo cada elemento de la red tiene asociado un valor que representa la propiedad. Así, para comparar dicha propiedad entre los dos tipos de elementos se definen dos cantidades que estarán asociadas a estos. Estas cantidades son $F_S(R_S)$ y $F_B(R_B)$ definidas como las funciones de densidad de probabilidad, asociadas a la propiedad R_S y R_B de sitios y enlaces respectivamente.
- 3 Establece un *principio de construcción*: una constante relación colindante entre la propiedad de cada sitio y la propiedad de cualquiera de sus enlaces correspondientes. Por ejemplo, en un medio poroso la energía capilar de un sitio nunca es mayor que la energía capilar de sus enlaces asociados [16]. La manera en la que sitios y enlaces

se interconectan para formar una configuración espacial dada se expresa por una función de densidad de probabilidad conjunta, $F(R_S, R_B)$, de encontrar un sitio con la condición R_S conectado a un enlace con la condición R_B . Esta situación local se expresa en la forma:

$$F(R_S, R_B) = 0 \text{ si } R_S < R_B, \text{ de otro modo } F(R_S, R_B) > 0 \quad (1.2)$$

La ecuación (1.2) es la piedra angular del DSBM, y expresa el hecho de que *la propiedad de un enlace cualquiera no puede ser mayor a la propiedad de los dos enlaces que conecta*; por lo que durante el proceso de construcción de la red esta condición es primordial. Ahora, para proporcionar una noción clara de la *anisotropía* introducida en la red por medio de la ecuación (1.2), se establece la función de probabilidad conjunta en términos de la propiedad de sitios y de enlaces:

$$F(R_S, R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \Phi(R_S, R_B) \quad (1.3)$$

En la ecuación (1.3) la función de correlación $\Phi(R_S, R_B)$ engloba el proceso de asignación de sitios y enlaces dentro de la red. A fin de examinar la manera en la que los elementos de la red se interconectan, definimos al *área de traslape*, entre la distribución asociada a sitios y la distribución asociada a enlaces, como Ω , la cual toma valores entre cero y uno. Se sabe que Ω determina la topología de la red [46, 53]. Cuando Ω se acerca a uno se produce un efecto de segregación como consecuencia de una estructuración de la red, efecto que puede cuantificarse con la *longitud de correlación*, ξ . Esta longitud representa la extensión promedio de las regiones en las que coexisten elementos de propiedades similares. En la literatura existen propuestas que relacionan ξ con Ω obtenidas de forma empírica, las cuales se utilizan en la construcción de redes [33]. El método de construcción empleado aquí no contempla ninguna relación entre ξ y Ω . La forma en que se calculó ξ fue por medio de la ecuación:

$$C(r) = e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (1.4)$$

donde $C(r)$ es el *coeficiente de correlación* que existe entre dos sitios cualesquiera de la red, separados por una distancia r y ξ es la *longitud de correlación* típica de la red.

$C(r)$ se calcula a partir de:

$$C(r) = \frac{\langle (R_{S_i} - \overline{R_S})(R_S(r) - \overline{R_S}) \rangle}{\langle (R_S(r) - \overline{R_S})^2 \rangle} \quad (1.5)$$

en la que R_{S_i} es el valor numérico del i -ésimo sitio. $\overline{R_S}$ es el promedio de todos los valores asociados a los sitios en la red. $R_S(r)$ es el promedio de los valores asociados a sitios separados a una distancia r del i -ésimo sitio.

1.2.2

MODELO DE PERCOLACIÓN CLÁSICA EN LOS MEDIOS POROSOS

Utilizamos *cúmulos de percolación clásica* para simular el medio poroso, los cuales se obtuvieron a partir de redes de conectividad cuatro construidas de acuerdo al método DSBM, como se indicó en la sección anterior. La construcción de las redes se realizó a partir de una rutina en lenguaje C. Los demás resultados se obtuvieron a partir de rutinas implementadas en el programa Mathematica versión 8. Los umbrales de percolación se calcularon como sigue:

- 1 Se recorre cada sitio de la red, si el valor del sitio es mayor que la media¹ de su distribución se cambia su valor a cero (sitio bloqueado), de otro modo, se cambia su valor a uno (sitio disponible).
- 2 El proceso de binarización en el paso anterior produce una configuración a la que se aplica un algoritmo de etiquetado de cúmulos para verificar si ya se tiene un cúmulo que atraviese la red de arriba a bajo (cúmulo percolante). La rutina se encarga de encontrar el valor, alrededor de la media, al cual aparece por primera vez el cúmulo percolante; es decir, en el paso 1 se prueban valores menores o mayores a la media de la distribución de sitios en el caso en el que el valor de la media no produzca la configuración que provoca la aparición del cúmulo percolante.
- 3 Una vez que se encontró el valor al cual la red presenta por primera vez un cúmulo percolante, se hace un conteo de los unos en la red y este número se divide entre

¹Ello debido a que el umbral de percolación de sitios para una red cuadrada y aleatoria se encuentra alrededor de 0.59.

250000, el total de sitios de cada red, tomándose dicho valor como el umbral de percolación ρ_c .

El cúmulo de percolación tiene asociadas dos cantidades que lo identifican para su caracterización: la *lagunaridad*, Λ , y la *dimensión fractal*, d_f . La lagunaridad está fuertemente relacionada a la manera en que un fractal llena el espacio; fractales densos tendrán una lagunaridad baja. Esta cantidad se obtuvo con la ayuda del software libre ImageJ y su herramienta FracLac, la cual hace uso del “*gliding box method*” para datos binarios [2]. La d_f cuantifica el grado de irregularidad o fragmentación de un objeto con patrones espaciales. El procedimiento más común para cuantificar la fractalidad de una imagen binaria es el “*box counting method*” [48].

1.2.3

CAMINATA ALEATORIA DENTRO DEL CÚMULO DE PERCOLACIÓN

Los procesos de difusión se simularon con una caminata aleatoria sencilla [24, 38], en la cual, un paso de la caminata corresponde a un cambio unitario de coordenadas dentro de la red, lo que corresponde a un paso de Montecarlo. Con esto se persigue estudiar las consecuencias de la correlación espacial existente entre las entidades porosas con respecto a la transferencia de masa debida a la difusión. Los procesos difusivos pueden caracterizarse considerando la evolución temporal del *desplazamiento cuadrático medio*, $\langle r^2 \rangle$, siendo r la distancia que el caminante aleatorio ha recorrido a partir del punto inicial al tiempo t . Cuando la difusión se lleva a cabo en un medio ordenado, e.g. un sólido cristalino, el desplazamiento cuadrático medio guarda una relación lineal con el tiempo, a lo que se llama *difusión normal*. Cuando dicha relación ya no es lineal, entonces se habla de *difusión anómala*. Algunos ejemplos que se basan en evidencia experimental de dicho fenómeno se pueden encontrar en [26, 27], y con respecto a estudios numéricos del mismo tema en [41, 42].

En términos de d_w la difusión anómala se expresa como:

$$\langle r^2 \rangle = t^{2/d_w} \quad (1.6)$$

Nótese que en el caso $d_w = 2$ corresponde a una difusión normal, y $d_w > 2$ corresponde a difusión anómala, que implica un comportamiento subdifusivo, en el cual, el caminante se

desplaza con mayor dificultad que en el caso de difusión normal. Esta anomalía es debida a la estructura desordenada del sustrato en el cual se lleva a cabo la difusión, por lo que es normal relacionar las propiedades estructurales del medio con las propiedades de difusión. Tradicionalmente, d_w , d_f y d_s se relacionan por la siguiente ecuación [5]:

$$d_s = \frac{2 d_f}{d_w} \quad (1.7)$$

donde la *dimensión espectral* caracteriza la evolución temporal del *número de sitios distintos visitados por un caminante aleatorio*, $S(t)$, en la forma:

$$S(t) \sim t^{d_s/2} \quad (1.8)$$

§1.3

RESULTADOS

1.3.1

GRÁFICAS CORRELACIONADAS

Cabe señalar que no se consideró como variable los efectos del tamaño de la red. El tamaño de las redes fue de 500×500 sitios, tamaño suficiente para garantizar que no existe ningún efecto de borde y una buena representación estadística [7]. Todos los valores de ξ obtenidos fueron pequeños respecto al tamaño de red. En la Figura 1.1², se muestra ξ como función de Ω para $\Omega \in [0.42, 0.87]$; $\xi \approx 0$ para $\Omega < 0.42$. Se puede observar la fuerte variación de Ω desde valores bajos a valores altos. Un $\xi \approx 0$ significa que grandes regiones en las que elementos de tamaño similar pueden coexistir son prácticamente nulas en esa configuración. Cuando $\Omega = 0.86$, $\xi \approx 12$, lo que significa que están presentes zonas repartidas en una región formada por cerca de 12 sitios de largo y ancho. El ajuste de los datos arroja una relación del tipo:

$$\xi = 0.78 e^{6.60 \Omega^{5.79}} \quad (1.9)$$

²En las figuras correspondientes las barras de error representan la desviación estándar.

Este comportamiento es similar al obtenido por otros métodos basados en el DSBM [16], i.e. Ω no tiene influencia en la estructura de la red cuando es menor a 0.5, mientras que ejerce un fuerte efecto sobre esta cuando es mayor a ese valor. Así, consideramos que el método de construcción que se utilizó es competitivo con respecto a otros que se han desarrollado con el mismo propósito. Al variar Ω , el método de construcción de redes reportado en [17] proporciona redes cuadradas numéricas con diferentes topologías que van desde $\xi = 0$ hasta $\xi \approx 12$. Dado el tamaño de red utilizado, 500×500 , este intervalo de variación para ξ es adecuado para estudiar las consecuencias de la topología de la red sobre la estructura del cúmulo percolante y el problema de difusión.

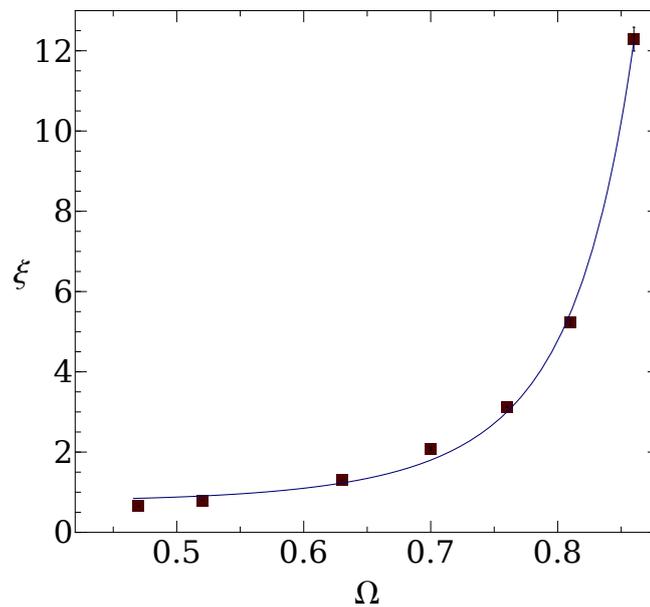


Figura 1.1: Impacto de Ω sobre la longitud de correlación sitio-sitio en las redes de conectividad cuatro construidas. Resultados de la simulación y curva de ajuste, ecuación (1.9). Para $\Omega < 0.42$, $\xi \approx 0$.

1.3.2

CÚMULOS DE PERCOLACIÓN CLÁSICA

La influencia de Ω sobre la morfología de los cúmulos de percolación se muestra en la Figura 1.2. En dicha figura se observan las características típicas de los cúmulos de percolación clásica [5, 7], i.e. aspectos irregulares de la fase permeable junto con algunos entrapamientos de la fase impermeable. Además, deja en claro que el DSBM basado en Ω es capaz de producir una amplia variedad de topologías, principalmente como se muestra en los cúmulo percolantes.

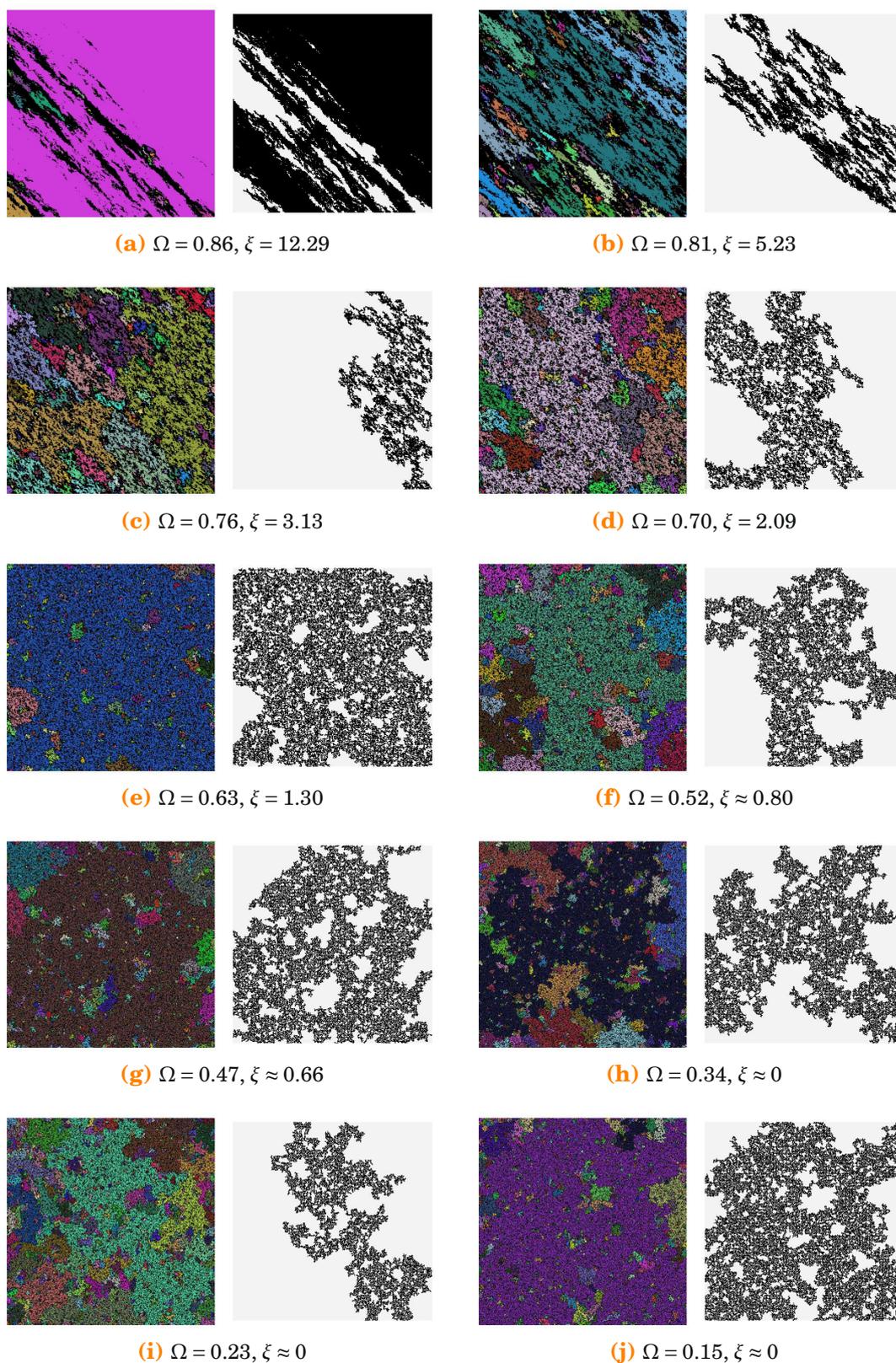


Figura 1.2: Efecto de Ω sobre la topología del cúmulo percolante. A la izquierda de cada imagen se muestran todos los cúmulos coloreados y a la derecha se muestra sólo el cúmulo percolante en color negro.

Se puede ver que el cúmulo percolante, que representa el medio poroso, se convierte de una estructura isótropa a una anisótropa cuando Ω crece, sobre todo cuando $\Omega \geq 0.70$. Entonces, podemos observar que el método de construcción de redes empleado produce dos efectos aditivos cuando Ω se incrementa: una fuerte **segregación y direccionalidad**. El cúmulo percolante se vuelve denso al crecer Ω debido a la segregación y como consecuencia se pierde detalle de su estructura. Por otro lado, la *direccionalidad* promueve direcciones preferenciales, el cúmulo percolante se vuelve estrecho (tiende a ser más lineal cuando $\Omega \rightarrow 1$) y llena poco el espacio cuando Ω se incrementa. La direccionalidad es la principal causa para que se presente anisotropía.

A pesar de la anisotropía observada en los cúmulos de percolación cuando $\Omega \rightarrow 1$, todos ellos son estructuras autosimilares como se observa en la Figura 1.2. Se puede ver que tales estructuras presentan simetría de dilatación isotrópica. La anisotropía por sí misma no implica *autoafinidad*, la autoafinidad es una característica de objetos que poseen simetría de dilatación anisotrópica [35].

Buscando cuantificar los efectos de la topología de la red sobre la estructura del cúmulo percolante, hemos recurrido a parámetros como la lagunaridad, Λ , y la dimensión fractal, d_f , ya que nos brindan información de la complejidad de los cúmulos a diferentes escalas.

En la Figura 1.3 se muestra la dependencia de Λ y d_f con Ω . Las curvas de ajuste tienen la forma:

$$\Lambda = 0.18 e^{1.95\Omega^{10.98}} \quad (1.10)$$

$$d_f = 1.87 - 0.11\Omega \quad (1.11)$$

Al igual que ξ , la evolución de Λ tiene dos comportamientos: su valor es pequeño y prácticamente invariable para $\Omega \leq 0.5$, mientras que para $\Omega > 0.5$ comienza a crecer muy rápido. Así, el tamaño de los hoyos se incrementa con Ω , lo que significa que la textura del cúmulo se pierde gradualmente al incrementarse Ω . La Figura 1.3b respalda lo dicho previamente. En general, la d_f disminuye al aumentar Ω . Como se mencionó recientemente, tal consecuencia es debida a dos efectos combinados: la dimensión fractal es una medida del nivel de detalle del cúmulo percolante, densificación significa una forma eficiente de llenar el espacio, el detalle de la estructura y por ello es que d_f disminuye. Por otro lado, aunque de menor importancia, la direccionalidad reduce el espacio de saturación del cúmulo (el cúmulo percolante se vuelve lineal cuando $\Omega \rightarrow 1$), provocando que d_f se reduzca al crecer Ω . En general, observamos que la topología de la red afecta las propiedades de percolación clásica del medio. Por ejemplo, en la Figura 1.4 se observa que el umbral de percolación también es una función de Ω .

Subrayamos entonces que la lagunaridad y la longitud de correlación son variables de mayor importancia para el estudio de este tipo de sistemas, ya que caracterizan mejor sus propiedades estáticas; no así la dimensión fractal, la cual es considerablemente menos sensible a la estructuración de la red.

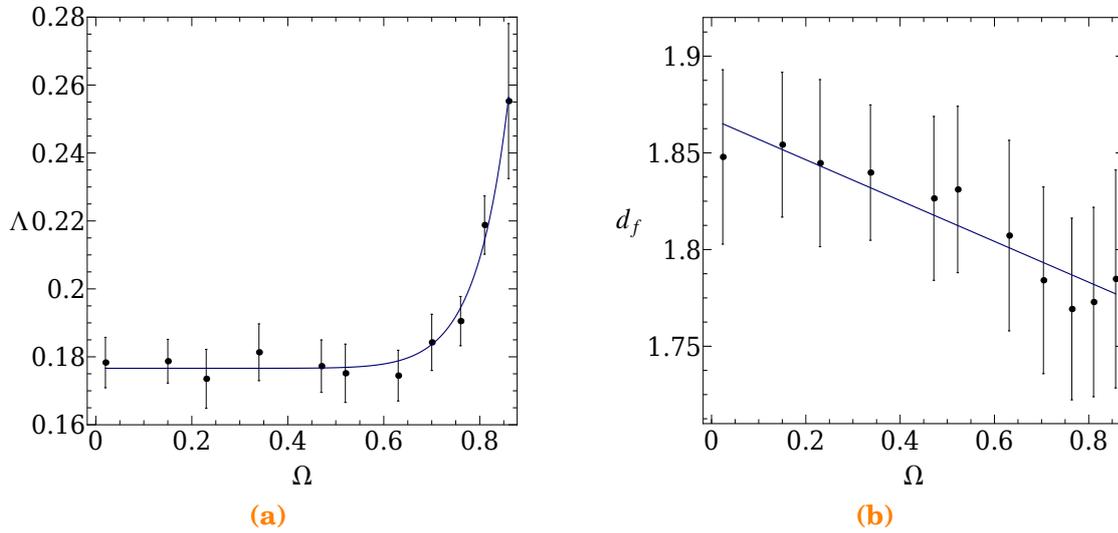


Figura 1.3: Efecto de Ω sobre la lagunaridad en (a) y sobre la dimensión fractal en (b).

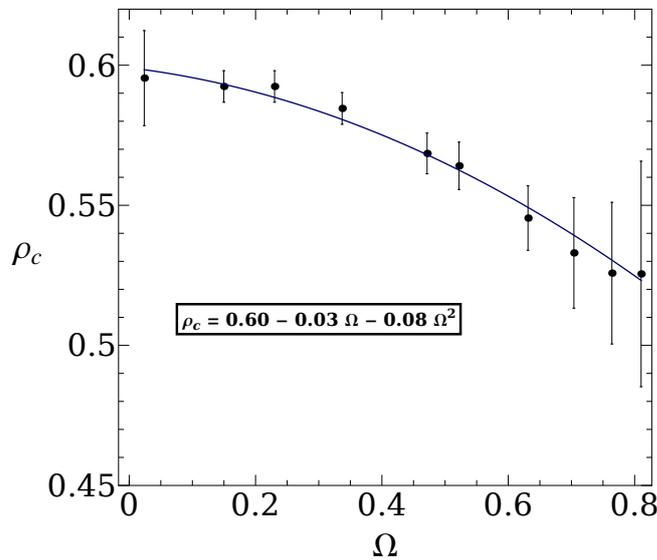


Figura 1.4: Abatimiento del umbral de percolación que provoca la variación de Ω sobre las redes correlacionadas de conectividad cuatro. Se muestra la curva de ajuste.

1.3.3

DIFUSIÓN EN MEDIO POROSO

La difusión en medio poroso es básicamente diferente a la que se lleva a cabo en espacios regulares [8]. Esta diferencia se debe al desorden encontrado en el substrato heterogéneo donde el transporte toma lugar. Por lo que no es sorprendente relacionar las propiedades estructurales del medio con sus propiedades de transporte. En objetos fractales la difusión se vuelve anómala, i.e. $d_w > 2$, lo que implica un comportamiento subdifusivo. El valor de d_w crece cuando el transporte por difusión se dificulta. La trayectoria que sigue el caminante aleatorio está limitada por la textura del medio poroso.

A fin de conocer los efectos del medio sobre el proceso difusivo se tomaron 10 redes por cada valor de Ω y en cada una se simuló 2000 trayectorias del caminante aleatorio de 600 pasos de Montecarlo cada una, de modo que los resultados mostrados en esta sección son el promedio de 10.

Los resultados dejaron ver que el comportamiento de la curva d_w vs Ω es similar al que presentaron ξ y Λ . Ahora encontramos que, al igual que ξ y Λ , d_w es constante cuando $\Omega \leq 0.5$, pero disminuye cuando $\Omega > 0.5$. En la Figura 1.5 se muestra como se comportó esta cantidad de acuerdo a nuestras simulaciones.

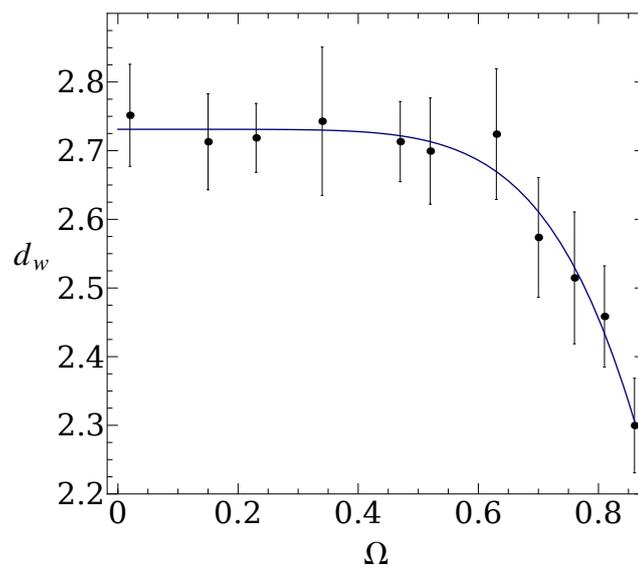


Figura 1.5: Variación de la dimensión del caminante por efecto de Ω . Datos obtenidos de las simulaciones Montecarlo. Se muestra la curva de ajuste.

La curva de ajuste tiene la forma:

$$d_w = 2.73 e^{-0.45 \Omega^{6.44}} \quad (1.12)$$

El proceso de difusión en medios fractales puede caracterizarse por medio de la dimensión espectral d_s . De las curvas $S(t)$ vs t se calculó d_s vía la ecuación (1.8). En la Figura 1.6 se muestra el comportamiento del número de sitios visitados por el caminante aleatorio como función del tiempo para cada valor de Ω . En ella se puede ver claramente el efecto de la correlación en las propiedades de transporte del medio: *a mayor correlación mayor es el número de sitios distintos que visita el caminante aleatorio, lo que se traduce en un transporte de materia más eficiente.*

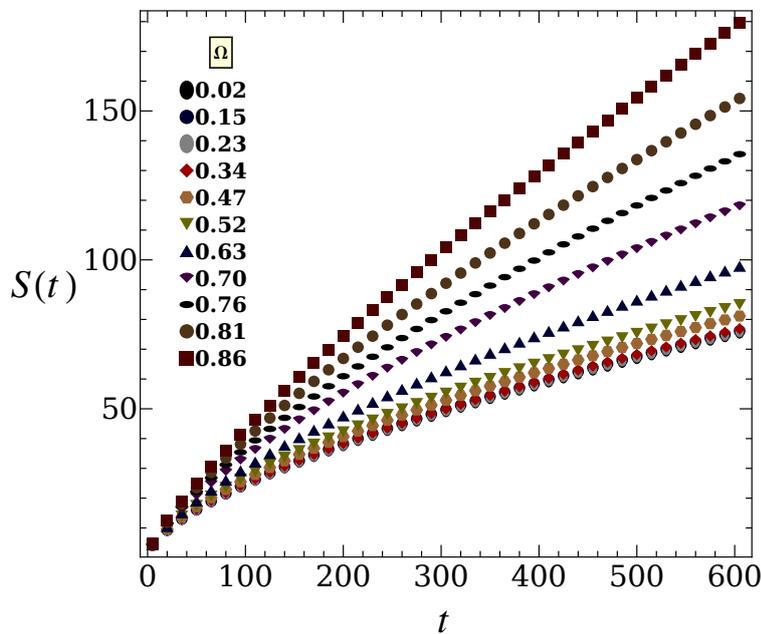


Figura 1.6: Efecto de Ω sobre el número de sitios distintos visitados por un caminante aleatorio clásico en el cúmulo de percolación.

En la Figura 1.7 se muestra la dependencia de d_s con Ω , obtenida de las ecuaciones (1.7) y (1.8), puede verse nuevamente un comportamiento similar al de ξ y Λ . Los datos obtenidos a partir de la ecuación (1.7) quedan por arriba del $\frac{4}{3}$ de Alexander y Orbach, mientras que en el otro caso, para $\Omega \leq 0.7$, quedan por debajo de dicho valor. Cuando $\Omega \leq 0.7$, los datos obtenidos con la ecuación (1.7) predicen un transporte de materia más eficiente que los obtenidos con la ecuación (1.8), pero cuando $\Omega > 0.7$, esta condición se invierte presentando un comportamiento similar ambos conjuntos de datos. Por ello, se puede decir que la ecuación (1.7) es válida para el estudio de procesos de difusión en redes con correlación espacial cuando $\Omega \geq 0.7$.

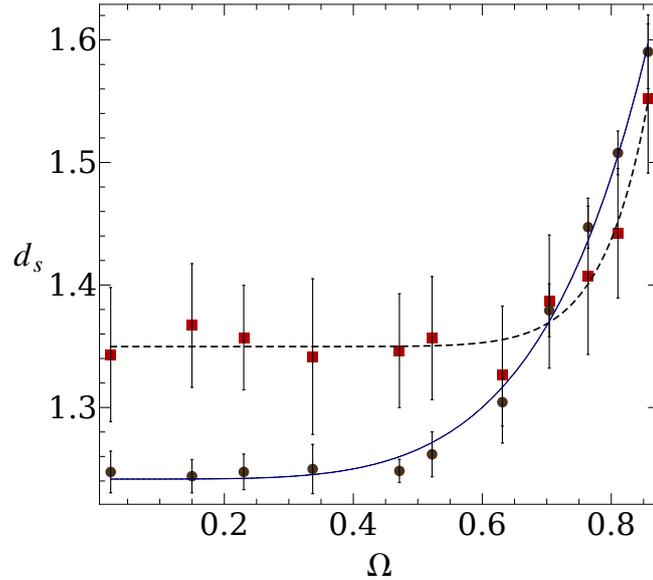
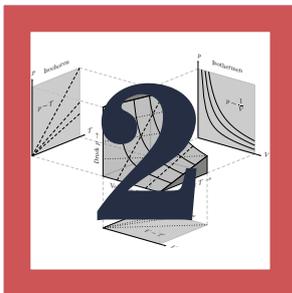


Figura 1.7: La dimensión espectral y su variación frente a Ω . Datos obtenidos de las simulaciones Montecarlo. Los cuadrados se obtienen a partir de la ecuación (1.7) y los puntos a partir de la ecuación (1.8).

A partir de los datos obtenidos con la ecuación (1.8) se puede decir que la segregación produce zonas permeables libres de obstáculos impermeables. Para este conjunto de datos la ecuación de ajuste tiene la forma:

$$d_s = 1.24 e^{0.51 \Omega^{4.62}} \quad (1.13)$$

Por otro lado, los datos obtenidos a partir de la ecuación (1.7) presentan una zona de estabilidad desde $\Omega = 0.02$ hasta $\Omega = 0.7$, y cuando $\Omega > 0.7$ el d_s comienza a crecer rápidamente. También, los datos que se obtuvieron vía la ecuación (1.8) predicen una menor zona de estabilidad, desde $\Omega = 0.02$ hasta $\Omega = 0.34$, y para $\Omega > 0.34$ nuevamente el d_s crece rápidamente. La Figura 1.6 respalda esto último, en ella se puede observar que las cuatro curvas con los traslapes más bajos se comportan de forma muy similar, comenzándose a ver claras diferencias sólo cuando $\Omega > 0.34$. En general, se observa que la d_s es poco sensible para valores pequeños de Ω . Pudimos notar que cuando $\Omega \rightarrow 0$ los datos obtenidos a partir de la ecuación (1.7) cumplen con la conjetura de Alexander y Orbach, mientras que en el otro caso se observa una desviación constante a dicha conjetura, hecho que también ha sido observado por otros autores. No se tiene una explicación concluyente al respecto.



CINÉTICA QUÍMICA FRACTAL



H. Poincaré

El científico no estudia la naturaleza por la utilidad que le puede dar. La estudia por el gozo que le proporciona; y este gozo se debe a la belleza que hay en ella. Si la naturaleza no fuera hermosa no valdría la pena su estudio; y si no valiera la pena conocerla, la vida no merecería ser vivida.

RESUMEN: Iniciamos con una descripción de los modelos de Lotka-Volterra de 2 y 3 especies en su forma original, ya que han servido para describir la evolución temporal de reacciones químicas que oscilan en el tiempo. La sencillez de los modelos justifica su utilización. A tales modelos se les ha aplicado la aproximación de Kopelman, la cual consiste en reemplazar cada K_i ¹ por $k_i t^{-h}$ en los términos del tipo xy , xz o yz ; es decir, los coeficientes de velocidad ya no son números reales, ahora son funciones del tiempo. Tal reemplazo es el caso más simple de una aproximación de tipo cinética química fractal. Son presentados los sistemas mencionados con tal aproximación y resueltos con el método de Runge-Kutta de orden 4. La solución de tales sistemas se presenta para distintos valores de h entre cero y uno y representados gráficamente para observar el efecto de este exponente en su evolución temporal, incluida su evolución en sus espacios fase correspondientes. Se calcularon de forma preliminar los espectros de potencia para determinar caos, pero sabemos que se requiere un estudio más profundo al respecto.

§2.1

INTRODUCCIÓN

Las reacciones químicas no siempre evolucionan de manera *monótona* como usualmente describen los textos clásicos de cinética química [30]. Diversos sistemas químicos presentan comportamientos no lineales, i.e. pueden presentar oscilaciones periódicas o caóticas, multiestabilidad y estructura espacial [52]. La experiencia acumulada señala que tales comportamientos son estimulados por la presencia de medios de reacción tortuosos y carentes de agitación. Además de su interés fundamental, el estudio de estos sistemas

¹Se ha utilizado la notación de Kopelman para referirnos a las constantes de velocidad.

permite explicar diversos comportamientos observados en la naturaleza y en procesos industriales.

En 1925 Alfred Lotka propuso, con fines educativos, un ejemplo simplísimo de un sistema de reacción exhibiendo oscilaciones periódicas. En 1926, de manera independiente, el matemático italiano Vito Volterra propuso un modelo de dinámica de población entre dos especies que interaccionan (predador-presa). Este último es conocido como *el modelo de Lotka-Volterra*, el cual se ha extrapolado al estudio de reacciones químicas. Este modelo ha sido bastante estudiado y actualmente es incluido en diversos textos de fisicoquímica [3]. Representa pues un buen punto de partida para el estudio de la cinética de reacciones químicas ocurriendo en medios tortuosos y mal agitados.

Nuestro interés se centra en el estudio del sistema de Lotka-Volterra con dos y tres especies evolucionando en el seno de un medio de baja dimensionalidad (e.g. un medio poroso). Aquí la cinética es netamente controlada por el transporte difusivo de las especies. Intentamos modelar tal situación mediante *cinética química fractal*.

§2.2

REACCIONES QUÍMICAS CONTROLADAS POR DIFUSIÓN

En el estudio de reacciones químicas en solución (tanto en fluidos viscosos como no viscosos) es de interés la frecuencia con la cual las especies reactivas se encuentran entre sí [11, 15, 50]. Si la probabilidad de encuentro efectivo se acerca a la unidad, entonces, la velocidad de la reacción estará limitada por la frecuencia de tales encuentros y, se dice entonces, que la reacción está *controlada por difusión*; ningún requerimiento químico es necesario para que se lleve a cabo la reacción, tal como podría ser una barrera energética, etc. Ejemplos de este tipo de reacciones se encuentran en catálisis enzimática, reacciones por transferencia de protón o de electrón, en procesos de inactivación fluorescente y fosforescente (para medir la afinidad de unión entre ligantes y proteínas), crecimiento de partículas coloidales, etc. [49]. Así, al calcular las velocidades de reacción solo se consideran las interacciones entre las moléculas que reaccionan, por ejemplo A y B , y se ignoran las interacciones tipo $A - A$ y $B - B$, i.e. estamos en un escenario de soluciones diluidas.

La *aproximación de Smoluchowsky* se utiliza en el estudio de las reacciones controladas por difusión en fase líquida. La solución de esta ecuación está relacionada con cantidades físicas como la velocidad de recombinación o la proximidad de un par de partículas reaccionantes [57]. Su validez depende de la existencia de un *volumen elemental represen-*

tativo [4], lo que en el caso de sistemas heterogéneos (e.g. un medio poroso), no siempre es posible, es por ello que recurriremos a opciones que no requieren la condición de homogeneidad. La *cinética química fractal* y la *cinética química descrita mediante derivadas de orden no entero* se muestran más adecuadas para el estudio de reacciones químicas ocurriendo en medios tortuosos y mal agitados.

§2.3

MODELO DE LOTKA-VOLTERRA (2 Y 3 ESPECIES)

El modelo de ecuaciones diferenciales, propuesto por Vito Volterra, para describir la dinámica de la población de dos especies que interactúan, un predador y su presa, ha probado ser de gran utilidad para describir como varían las poblaciones en el tiempo.

De forma independiente, en los Estados Unidos, las ecuaciones estudiadas por Volterra, fueron derivadas por Alfred Lotka para describir una reacción química hipotética en la cual la concentración química de las especies oscila [14]. Dentro del campo de la ecología de poblaciones ha sido importante desarrollar modelos de población para estudiar los efectos de la interacción predador-presa. En dicho campo el modelo de Lotka-Volterra incorpora una modificación simple a la *ecuación logística*, la cual consiste en agregar un término que representa el consumo de presas y que ayuda a estimar la evolución temporal de las poblaciones. El modelo de Lotka-Volterra de dos especies consiste del siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 x - k_2 x y \\ \frac{dy}{dt} &= -k_3 y + k_4 x y\end{aligned}\tag{2.1}$$

donde $x(t)$ y $y(t)$ representan, respectivamente, la población de presa y predador como función del tiempo. Las constantes k_i son todas mayores que cero y se interpretan como sigue:

- k_1 Representa la velocidad de crecimiento natural de la presa en ausencia de predador.
- k_2 Representa el efecto de la predación sobre la presa.
- k_3 Representa la velocidad de muerte natural del predador en ausencia de presa.

k_4 Representa la eficiencia y la velocidad de propagación del predador en presencia de presa.

La solución numérica del sistema de ecuaciones (2.1) se obtuvo por medio del método de Runge-Kutta de orden 4² y se muestra en la Figura 2.1.

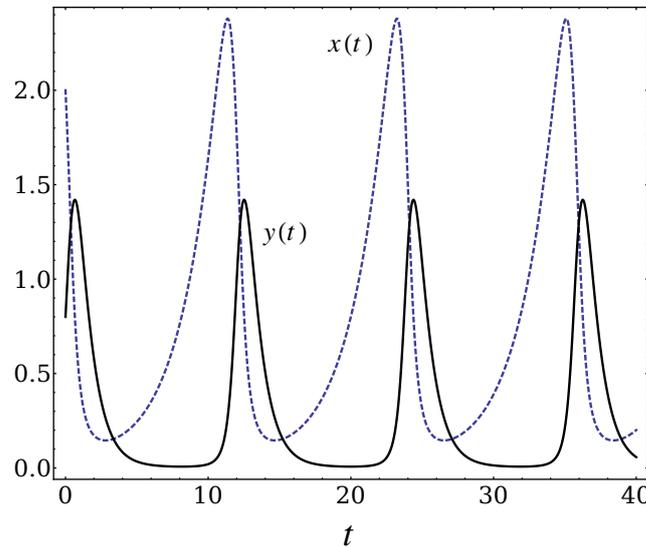


Figura 2.1: Solución del sistema de ecuaciones (2.1), con condiciones iniciales $(x_0, y_0) = (2, 0.8)$ y parámetros $k_1 = 0.4$, $k_2 = 1.5$, $k_3 = 1.2$ y $k_4 = 1.5$. Se puede observar el comportamiento acoplado, oscilatorio y periódico de las especies.

Se puede interpretar a cada punto $(x(t), y(t))$ como un estado del sistema y representarlos geoméricamente en el plano cartesiano. La evolución del sistema con el tiempo visualizada como una trayectoria de un punto $(x(t), y(t))$ es llamado un *plano* o *espacio fase* en la teoría de sistemas dinámicos como se muestra en la Figura 2.2.

En el caso de tres especies, se tienen tres ecuaciones diferenciales que describen el modelo, con z como la tercera especie. Aquí, se presentan dos situaciones: en la primera solo la especie y es presa de la especie z , mientras que en la segunda, tanto x como y son presas de z .

Ejemplos de dichos ecosistemas pueden ser “ratón-serpiente-búho”, “hierba-liebre-lince” o “gusano-petirrojo-halcón”. El modelo propuesto es:

²Este método fue el utilizado en la solución numérica de los sistemas de ecuaciones diferenciales de esta y las siguientes secciones a menos que se indique lo contrario.

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= ax - bxy \\ \frac{dy}{dt} &= -cy + dxy - eyz \\ \frac{dz}{dt} &= -fz + gyz\end{aligned}\tag{2.2}$$

con todos los coeficientes del sistema mayores a cero, siendo a , b , c y d las constantes (números reales) de la ecuación de Lotka-Volterra. Además:

- ▶ e representa el efecto de la predación de la especie z sobre y .
- ▶ f representa la velocidad de muerte natural del predador z en ausencia de presa.
- ▶ g representa la eficiencia y velocidad de propagación del predador z en presencia de presa.

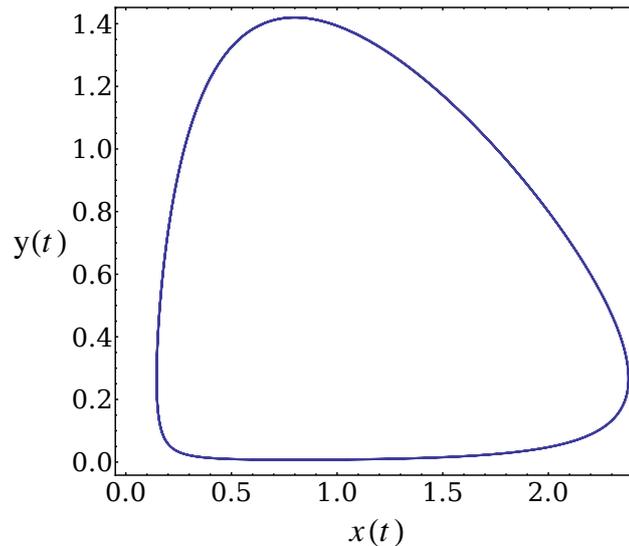


Figura 2.2: Órbita en el espacio fase de la solución numérica del modelo de Lotka-Volterra (2.1) de acuerdo a las condiciones indicadas en la Figura 2.1. Cada punto sobre la órbita representa un estado del sistema a esas condiciones.

La solución numérica del sistema (2.2), se muestra en la Figura 2.3. En (a) todas las constantes son iguales a 1, y en (b) solo se cambio la constante g de 1 a 1.6. En ambos casos las condiciones iniciales son $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$.

La evolución del sistema (2.2) se torna drástica al variar el parámetro g de 1 a 1.6. En la Figura 2.3a el sistema evoluciona de manera monótona, en tanto que en la Figura 2.3b, $x(t)$ y $z(t)$ tienden a ∞ cuando $t \rightarrow \infty$. Nuevamente observamos en (a) el comportamiento acoplado, oscilatorio y periódico de las especies.

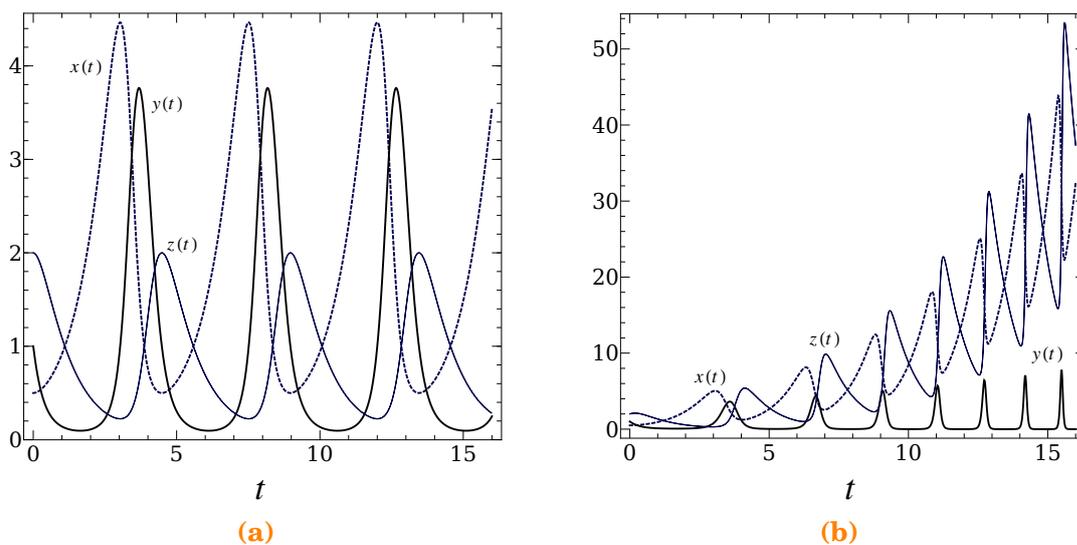


Figura 2.3: Solución al sistema de ecuaciones (2.2) con $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$. En (a) todas las constantes son iguales a 1, y en (b) sólo se cambió el valor de g , en este caso vale 1.6. Puede verse en (b) que $\{x(t), z(t)\} \rightarrow \infty$ cuando $t \rightarrow \infty$. Como en el caso de dos especies, se observa el comportamiento acoplado, oscilatorio y periódico de las tres especies.

El caso “pulgón-catarina nativa-catarina externa”, correspondería al de un depredador y dos presas, el cual puede modelarse con el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales lineales:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= ax - bxy - cxz \\ \frac{dy}{dt} &= -dy + exy - fyz \\ \frac{dz}{dt} &= -gz + hzy + kxz \end{aligned} \tag{2.3}$$

donde: x representa el pulgón, presa de la catarina nativa y , y z es la catarina externa, la cual es depredador tanto de x como de y . Las constantes tienen un significado similar al de las del sistema (2.2). En este modelo ninguna de las catarinas vuela, aquí nos limitaremos al estudio de un régimen subdifusivo.

En la Figura 2.4 se muestra la solución numérica del sistema (2.3) con $(x_0, y_0, z_0) = (1, 0.8, 1)$ y $a = b = f = g = h = k = 1$, $c = 0.2$ y $d = e = 2$. En ella puede observarse que la catarina externa finalmente reemplaza a la catarina nativa, y ello no resuelve el problema de la población excesiva -para la generación de uva- del pulgón, por lo que la introducción de la catarina externa al ecosistema, con fines de control biológico, no parece haber sido una buena elección, sobre todo que el gusto de la catarina asiática no es grato a los amantes

del buen vino. Los efectos reales parecen ser más graves, ya que la catarina asiática mutó, i.e. desarrolló alas y es capaz de volar, cosa que la catarina local, que se encamina a la extinción, no ha podido hacer.

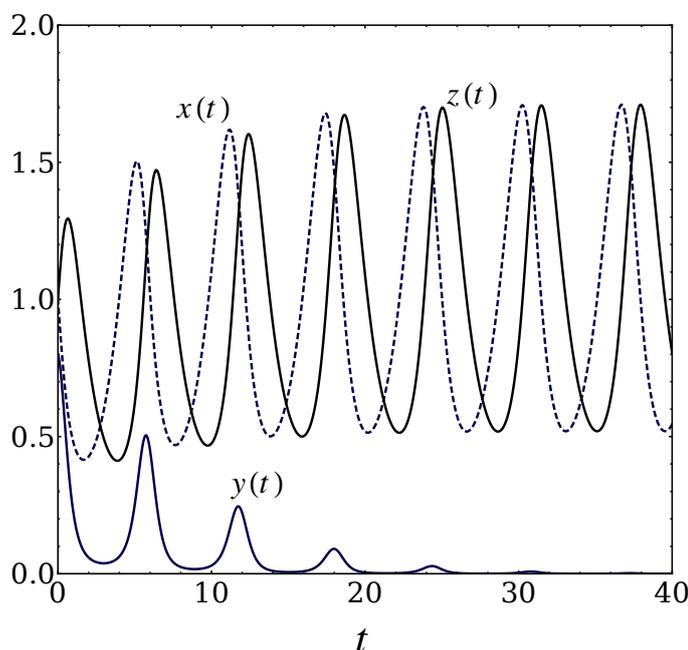


Figura 2.4: Solución al sistema de ecuaciones (2.3). La especie y se extingue, mientras que las especies x y z se mantienen acopladas, oscilando en todo momento.

§2.4

EL MECANISMO DE LOTKA-VOLTERRA EN CINÉTICA QUÍMICA

El mecanismo de Lotka-Volterra describe la cinética de una *reacción autocatalítica*, que dependiendo de las condiciones de reacción, los resultados pueden ser radicalmente diferentes. En algunos casos, las concentraciones de los intermediarios son constantes, lo que sugiere una cinética de *estado estacionario*. Bajo otras condiciones, la autocatálisis se vuelve una reacción que oscila, i.e. las concentraciones de reactivos, intermediarios y productos oscila tanto en tiempo como en espacio a medida que la reacción progresa [3].

Como ya se mencionó, en 1925, Alfred Lotka diseñó un ejemplo muy simple de una reacción que exhibe un comportamiento temporal caracterizado por oscilaciones amortiguadas. La reacción converge de manera oscilante a un estado estacionario estable. En el

caso de dos especies, X y Y , el mecanismo de Lotka consta de los tres pasos siguientes:



cuyas ecuaciones de velocidad asociadas son [21]:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] - k_2[X][Y] \\
 \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[X][Y] - k_3[Y] \\
 \frac{d[P]}{dt} &= k_3[Y]
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

donde usualmente la concentración del reactivo A se mantiene fija. Las primeras dos ecuaciones pueden tratarse por separado.

Un año después del trabajo de Lotka, el modelo para la dinámica de poblaciones de organismos que interaccionan, propuesto por Vito Volterra, pudo interpretarse de igual manera en términos de un mecanismo de reacción cuyas soluciones son oscilaciones estacionarias sin amortiguamiento. Un mecanismo cinético de tres especies puede llevarse a cabo como sigue:



donde se observa que existen 2 pasos autocatalíticos (pasos 1 y 2), el cual tiene por ecuaciones de velocidad asociadas al sistema (2.7).

Este último mecanismo también es conocido como *la reacción de Lotka-Volterra*. Tanto en la reacción de Lotka como en la de Lotka-Volterra las dos primeras ecuaciones cinéticas, aunque no están desacopladas a la tercera, pueden tratarse de manera independiente.

La solución numérica del sistema de ecuaciones (2.7) se muestra en la Figura 2.5. En 2.5a aparece una órbita en el espacio fase que corresponde a las concentraciones iniciales $[X]_0 = 2.0$, $[Y]_0 = 0.1$ y $[P]_0 = 0$ y constantes $k_1 = 0.3$, $k_2 = 0.6$ y $k_3 = 0.4$; en 2.5b se

muestra la evolución temporal de los intermediarios X y Y a las concentraciones iniciales mencionadas.

$$\begin{aligned}\frac{d[X]}{dt} &= k_1[A][X] - k_2[X][Y] \\ \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[X][Y] - k_3[Y] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_3[Y]\end{aligned}\tag{2.7}$$

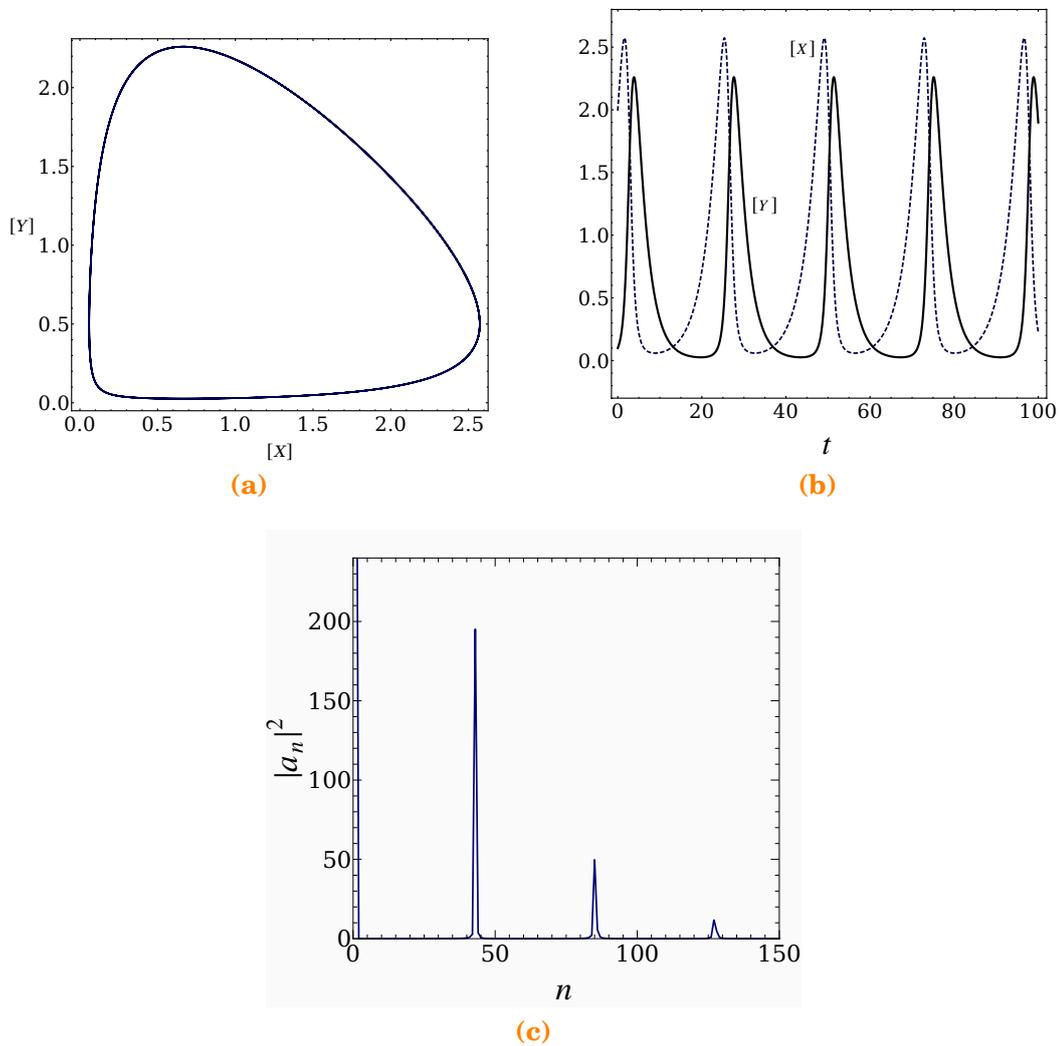


Figura 2.5: La reacción de Lotka-Volterra, sistema (2.7). En (a) se observa la órbita en el espacio fase del sistema; en (b) las oscilaciones periódicas de los intermediarios X y Y como función del tiempo; en (c) el espectro de potencia de la especie X donde se muestra la frecuencia característica de una oscilación. Las concentraciones iniciales son $[X]_0 = 2.0$, $[Y]_0 = 0.1$.

Otra manera de visualizar el comportamiento oscilatorio del sistema consiste en aplicar una descomposición de Fourier a la solución numérica de las ecuaciones de velocidad. Si a una función del tiempo $f(t)$ se le aplica una descomposición de Fourier esta tendrá la forma:

$$f(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} a_n e^{2i\pi n t} \quad (2.8)$$

en la que cada a_n puede pensarse como la contribución, de frecuencia n , a la construcción de $f(t)$. La función de n , $a(n) = a_n$, se conoce como la transformada de Fourier de la función $f(t)$, la cual permite ver cuales son las oscilaciones más importantes en el comportamiento de $f(t)$.

La descomposición de Fourier en modos normales se caracteriza por el peso relativo $|a_n|^2$ con respecto a la frecuencia n , el cual es llamado el espectro de potencia de $f(t)$. En la Figura 2.5c se muestra el espectro de potencia de la especie X de acuerdo a la solución del sistema (2.7).

§2.5

CINÉTICA QUÍMICA FRACTAL

Las reacciones químicas tradicionalmente se abordan en términos de tres parámetros:

- 1 La naturaleza del enlace químico, el cual se está formando entre las moléculas reactivas.
- 2 Los requerimientos estereoquímicos o restricciones, las cuales gobiernan esta asociación molecular.
- 3 El perfil energético de la reacción.

Pero la química heterogénea introduce un cuarto parámetro: *la estructura y geometría del medio en el cual se lleva a cabo la reacción.*

La cinética química clásica no describe bien la evolución de una reacción cuando los reactivos presentan restricciones espaciales a nivel microscópico ya sea por las paredes, fronteras de fase o campos de fuerza. Teorías establecidas recientemente sobre cinética

de reacciones heterogéneas tienen consecuencias dramáticas tales como *orden fractal* (o no entero) de reacciones elementales. Estas nuevas ideas fueron necesarias para explicar los resultados de experimentos y simulaciones de reacciones que se sometieron a baja dimensionalidad o dimensión fractal o a ambas (i.e. sistemas con mal mezclado). Algunos ejemplos prácticos de cinéticas fractales son las reacciones químicas que se llevan a cabo en poros de membranas, trampas de excitación en agregados moleculares, fusión de excitones en materiales compuestos y recombinación de carga en coloides.

Dentro de las reacciones químicas se encuentran las llamadas *reacciones heterogéneas*, las cuales están entre las más importantes. Estas toman lugar en interfases o en fases distintas, por ejemplo fronteras gas-sólido o líquido-sólido, donde se incluyen reacciones tales como catálisis superficial industrial y reacciones en los electrodos, así como muchas reacciones bioenzimáticas y de membrana, y algunas reacciones geoquímicas y atmosféricas. Además, también existen *reacciones heterogéneas no químicas*: en física del estado sólido se encuentran los huecos electrónicos, solitones-antisolitones y recombinaciones excitón-excitón, así como la agregación de excitaciones, defectos y así sucesivamente. La carga y recombinación excitada, así como la excitación apagada se encuentran también en sistemas biológicos tales como las unidades fotosintéticas.

Cuando la naturaleza del medio en el que se está llevando a cabo la reacción no permite un agitado adecuado, o es más, la agitación es imposible, los modelos que contemplan espacios fractales se tornan útiles. Sin embargo, aun cuando el medio no presente propiamente una geometría fractal, no implica que no pueda exhibir una cinética química de tipo fractal.

En cinética clásica las constantes de velocidad (denotadas comúnmente con el símbolo K) son independientes del tiempo, pero estudios con cinética de reacciones de excitones en macrocúmulos moleculares han demostrado lo contrario. Siguiendo a Kopelman [28], esta dependencia con el tiempo se puede introducir al remplazar K por $k t^{-h}$, tal remplazo es el caso más simple de una *aproximación de tipo cinética química fractal*. En espacios homogéneos y bien agitados, $h = 0$. Sin embargo, para reacciones limitadas por difusión que ocurren en espacios fractales, se tiene que $h > 0$ y por lo tanto K depende del tiempo. No obstante, esta aproximación no está limitada a fractales, ya que aplica a muchas otras situaciones no clásicas. En reacciones tipo $A + A$, $h = 1 - \frac{d_s}{2}$, donde d_s es, como ya sabemos, la dimensión espectral, de la cual podemos adicionar que es una medida de qué tan bien conectado está el medio de reacción.

Los fractales se diferencian de los espacios euclídeos no solo por su típica dimensión fractal, d_f , sino también por que tienen más de una dimensión relevante. La dimensión espectral se define por la probabilidad P de que un caminante aleatorio regrese a su origen

después de un tiempo t :

$$P = c t^{-d_s/2} \quad (2.9)$$

donde c es una constante de proporcionalidad.

En espacios euclídeos, $d_s = d_f = d$, pero para espacios fractales $d_s < d_f < d$ (donde d es la dimensión euclídea en la cual el fractal está inmerso).

En general podemos decir que las *reacciones controladas por difusión* con restricciones geométricas, como se encuentran en cinética heterogénea, pueden ser descritas mediante reacciones sobre *dominios fractales*.

El término **cinética química tipo fractal** aplica en casos en que se tenga ordenes de reacción anómalos (no enteros) y cuando no es posible seguir considerando constantes de velocidad de reacción, por lo que se sustituyen por funciones que dependen del tiempo. Este comportamiento se deriva de la distribución heterogénea de reactivos en dimensiones bajas. Para reacciones *homobimoleculares* (del tipo $A + A \rightarrow C$) la distribución está parcialmente ordenada, por ejemplo, *cuasiperiódica*. Sin embargo, para reacciones *heterobimoleculares* (del tipo $A + B \rightarrow C$) los reactivos segregan rápidamente envenenando la reacción. La teoría, las simulaciones y los experimentos están interrelacionados por el formalismo de la cinética fractal de reacciones.

§2.6

RESULTADOS

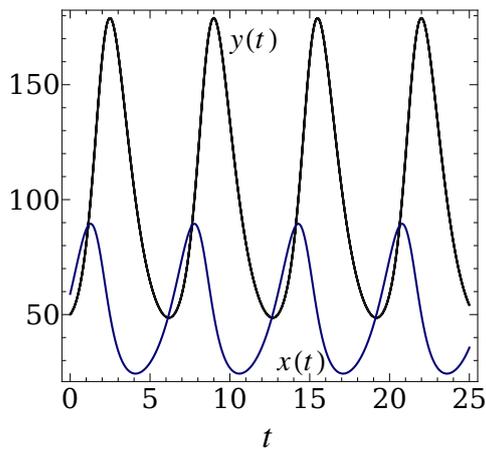
2.6.1

ESTUDIO DEL SISTEMA LOTKA-VOLTERRA DE 2 ESPECIES
CON LA APROXIMACIÓN FRACTAL

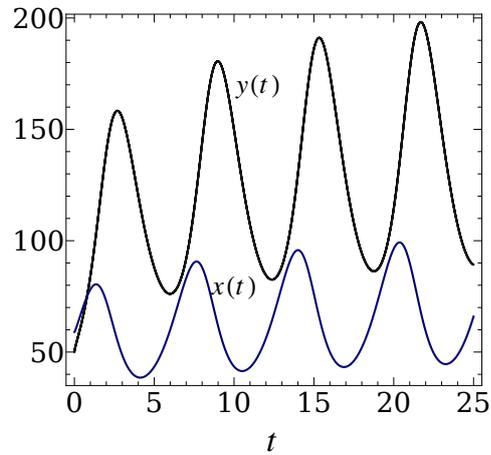
Como se vió en el apartado 2.5, la aproximación analítica de Kopelman aplica a reacciones bimoleculares y, se dice entonces, que la cinética que siguen las especies involucradas en dichas reacciones, con tal aproximación, es de tipo fractal. De modo que si incorporamos la aproximación mencionada al sistema de Lotka-Volterra de 2 y 3 especies, estaremos considerando explícitamente los problemas de mezclado. Así, el modelo tipo cinética química fractal para 2 especies es:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 x - k_2 x y t^{-h} \\ \frac{dy}{dt} &= -k_3 y + k_4 x y t^{-h}\end{aligned}\tag{2.10}$$

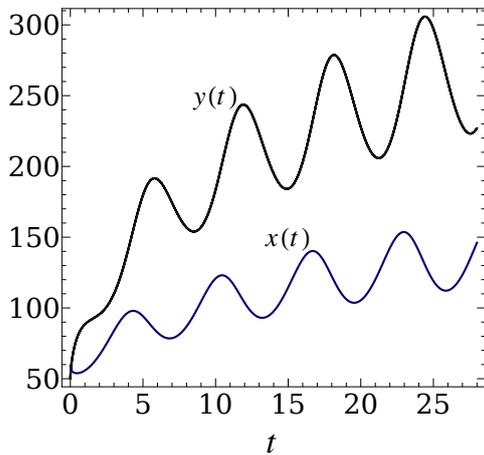
En la Figura 2.6 se muestra la solución del sistema (2.10) obtenida mediante NDSolve del paquete Mathematica, con $k_1 = 1$, $k_2 = 0.01$, $k_3 = 1$ y $k_4 = 0.02$, $x(0) = 59$ y $y(0) = 50$ para distintos valores de h . Se observa el efecto de h sobre la amplitud de las oscilaciones a medida que el sistema evoluciona en el tiempo. En la Figura 2.7 se muestran los espacios fase bajo las mismas condiciones y en la Figura 2.8 los espectros de potencia de las soluciones.



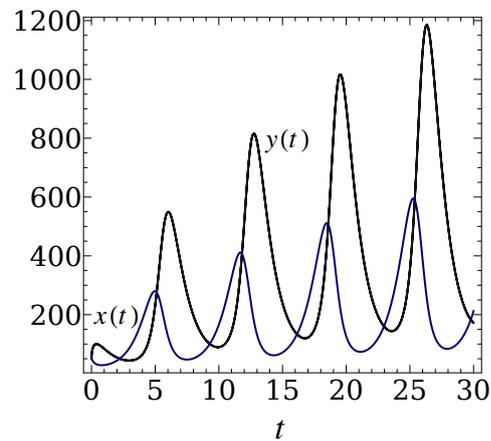
(a) Caso $h = 0; d_s = 2$



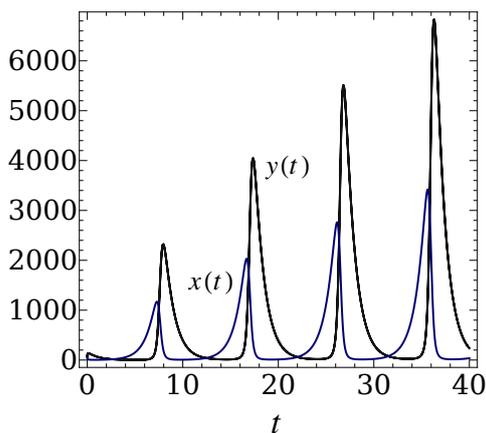
(b) Caso $h = 0.1; d_s = 1.8$



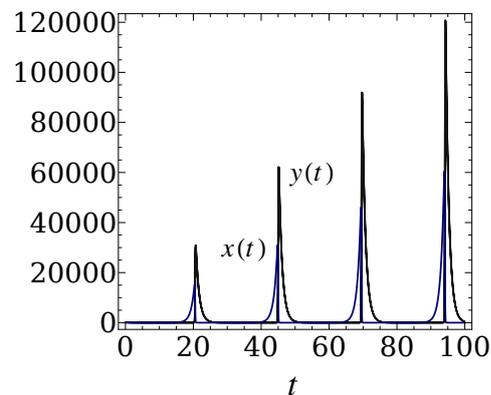
(c) Caso $h = 0.3; d_s = 1.4$



(d) Caso $h = 0.5; d_s = 1.0$



(e) Caso $h = 0.7; d_s = 0.6$



(f) Caso $h = 0.9; d_s = 0.2$

Figura 2.6: Efecto de h en la evolución del sistema (2.10), con $k_1 = 1, k_2 = 0.01, k_3 = 1$ y $k_4 = 0.02$, $(x_0, y_0) = (59, 50)$. Al crecer h mayor es el periodo y la amplitud de las oscilaciones a medida que el sistema evoluciona en el tiempo.

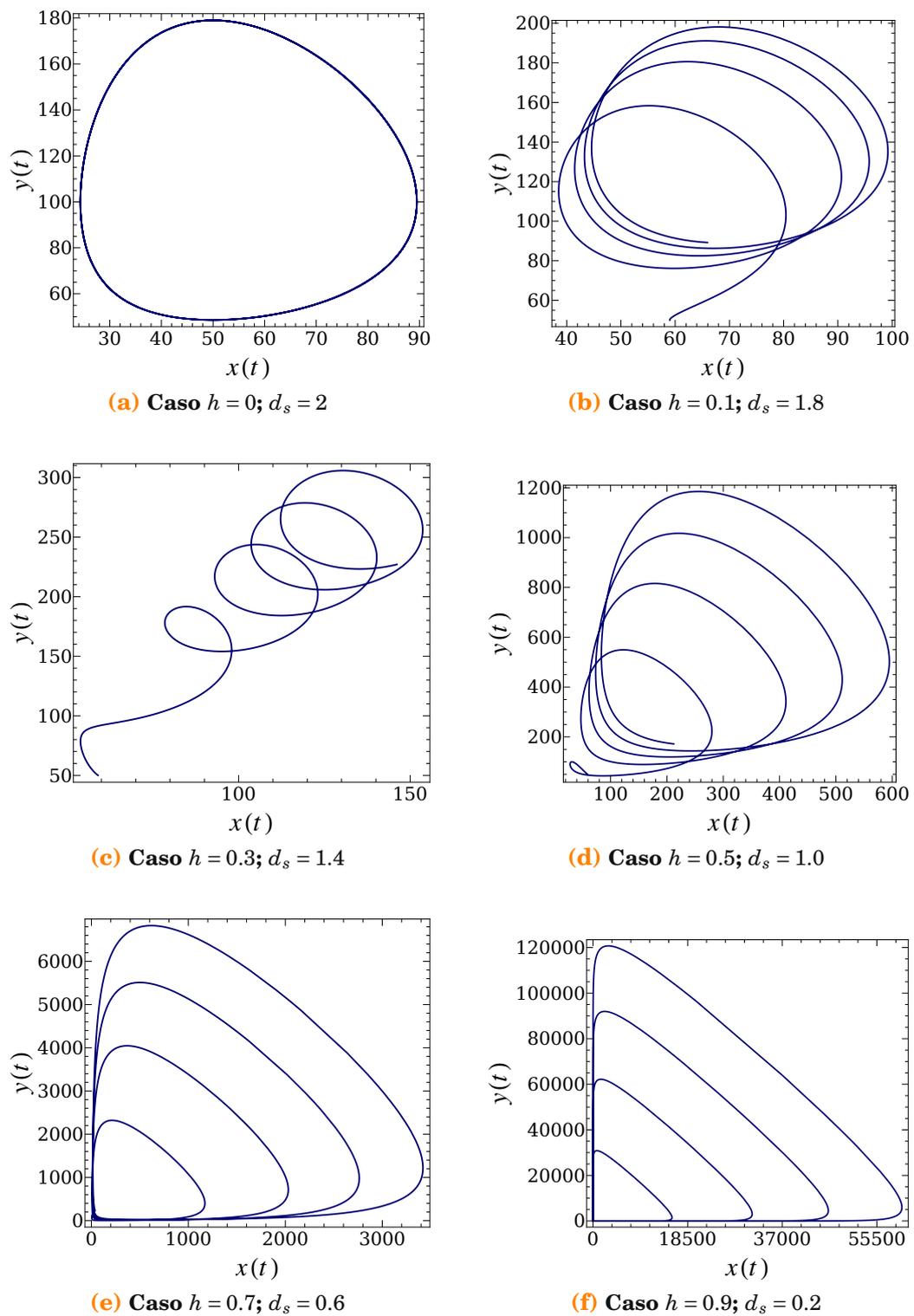


Figura 2.7: Evolución del sistema (2.10) en los espacios fase bajo las mismas condiciones indicadas en la Figura 2.6. Con la aproximación fractal se puede observar una evolución en forma de espirales.

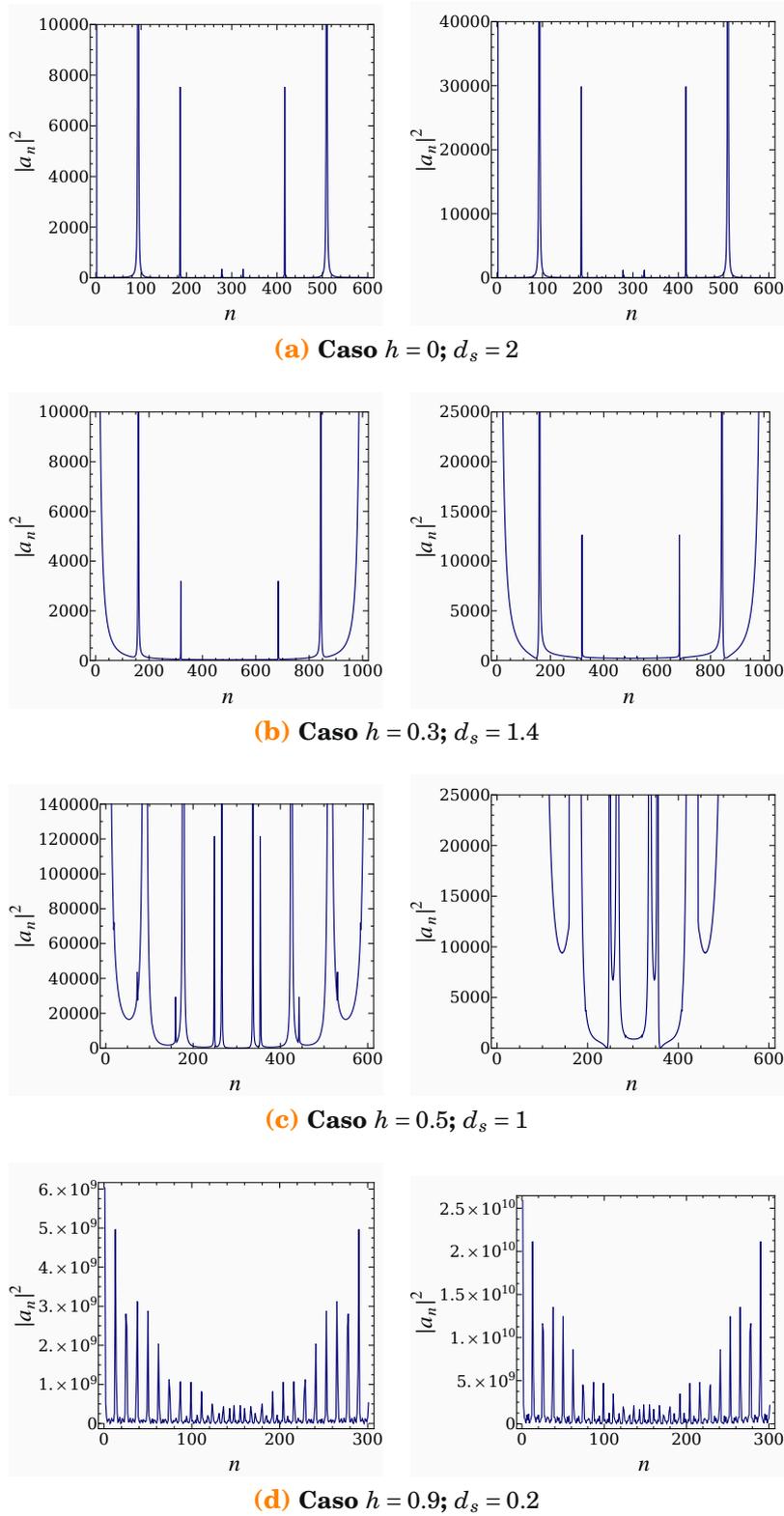


Figura 2.8: Espectros de potencia de las soluciones del sistema (2.10). En cada inciso se muestra a la izquierda el espectro de $x(t)$ y a la derecha el de $y(t)$.

Podemos ver que los espectros de potencia son discretos excepto para el caso $h = 0.5$. Los espectros de potencia discretos se caracterizan por la presencia de señales periódicas. Esto se confirma al observar la evolución temporal y los diagramas de fases, los cuales son ciclos estacionarios. El caso $h = 0.5$ es el más cercano al caos ya que el espectro de potencia es continuo; la evolución temporal es menos predecible.

2.6.2

ESTUDIO DEL SISTEMA LOTKA-VOLTERRA DE 3 ESPECIES CON LA APROXIMACIÓN FRACTAL

En este caso el depredador más fuerte no protege las poblaciones de sus presas, como sucede en algunos casos en los que expulsan de su territorio o incluso llegan a matar a otras especies de depredadores competidores (fenómeno que se conoce con el nombre de “intraguild predation”).

De acuerdo a la sección 2.3, para tres especies tendremos dos modelos tipo cinética química fractal:

I z es depredador tanto de x como de y .

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 x - k_2 x y t^{-h} - k_3 x z t^{-h} \\ \frac{dy}{dt} &= -k_4 y + k_5 x y t^{-h} - k_6 y z t^{-h} \\ \frac{dz}{dt} &= -k_7 z + k_8 x z t^{-h} + k_9 y z t^{-h}\end{aligned}\tag{2.11}$$

II z sólo es depredador de y .

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 x - k_2 x y t^{-h} \\ \frac{dy}{dt} &= -k_3 y + k_4 x y t^{-h} - k_5 y z t^{-h} \\ \frac{dz}{dt} &= -k_6 z + k_7 y z t^{-h}\end{aligned}\tag{2.12}$$

En la Figura 2.9 se muestra la solución del sistema de ecuaciones (2.11) con todas las k_i iguales a 1 y condiciones iniciales $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$ para distintos valores de h . En la Figura 2.10 se muestran los espacios fase tridimensionales bajo las mismas condiciones y en la Figura 2.11 los espectros de potencia de las soluciones.

Observamos un aumento en la amplitud de las oscilaciones conforme el sistema evoluciona en el tiempo como en el caso de 2 especies. Es claro que tanto la población de la especie z como la de x oscilan con el tiempo mientras que la especie y desaparece por completo de forma casi instantánea. La introducción de una *aproximación fractal* impuesta al modelo de Lotka-Volterra para tres especies torna inestable al sistema, i.e. pequeñas variaciones a las condiciones mencionadas, pudieran provocar grandes cambios en su evolución haciéndolo impredecible. Valores de $h > 0.8$ provocan que la solución de los dos sistemas anteriores tomen valores fuera del primer cuadrante del plano real, lo cual carece de significado físico.

Para todo valor de h , y se observa caótica, mientras que x y z aumentan sus modos de frecuencia sin presentar caos.

Ahora, analizando el caso en el que z solo es depredador de y , sistema (2.12), nuevamente observamos un aumento en la amplitud de las oscilaciones y también periodos de oscilación mayores.

En la Figura 2.12 se muestra la solución del sistema de ecuaciones (2.12) con todas las k_i iguales a 1 y condiciones iniciales $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$ para distintos valores de h . En la Figura 2.13 se muestran los espacios fase tridimensionales bajo las mismas condiciones y en la Figura 2.14 el espectro de potencia de las soluciones. Se observa el comportamiento acoplado, oscilatorio y estacionario de las especies, y nuevamente aparece un aumento en amplitud y periodo entre cada oscilación.

En este caso se tienen menos términos acoplados respecto al caso anterior, por lo que se observa un comportamiento más predecible reflejado en el hecho de que todos los espectros de potencia son netamente discretos.

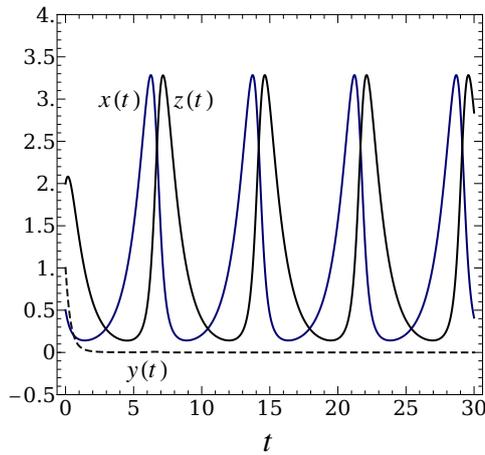
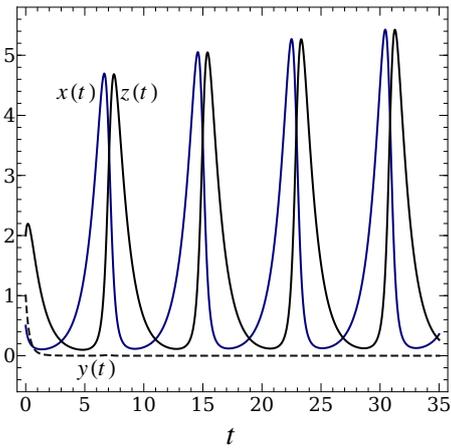
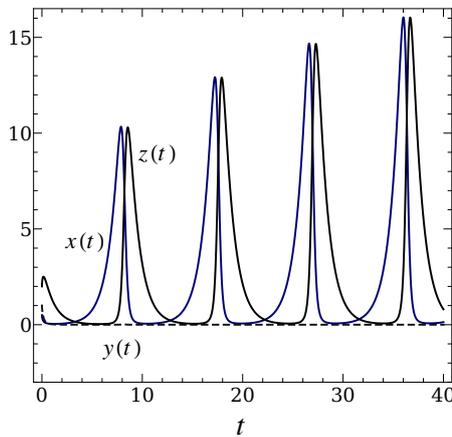
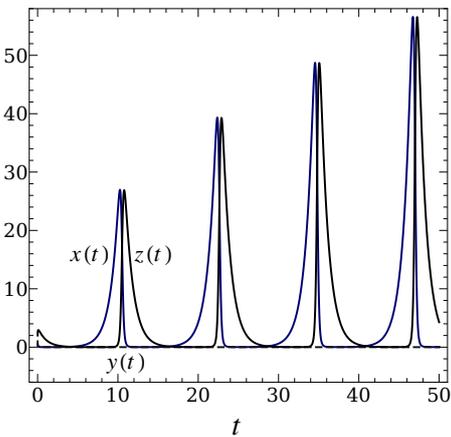
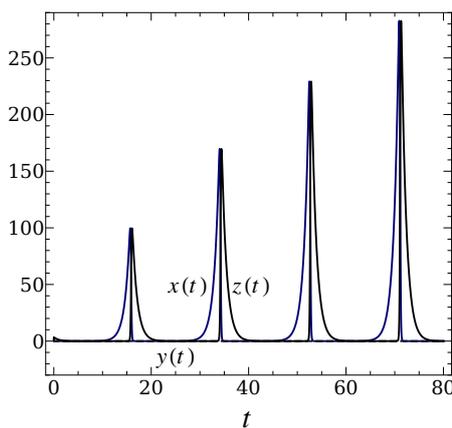
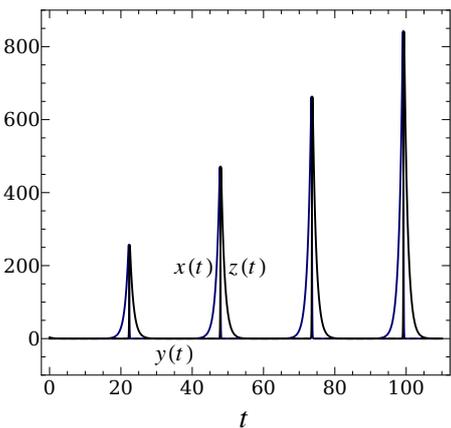
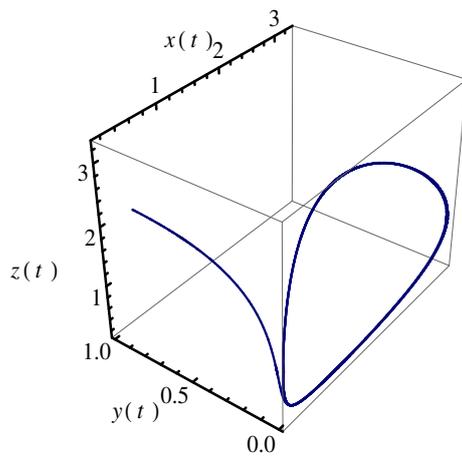
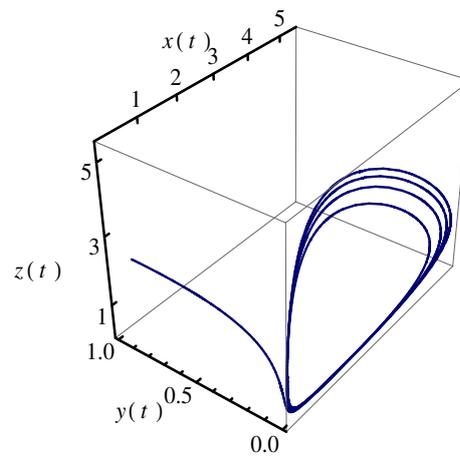
(a) Caso $h = 0$; $d_s = 2$ (b) Caso $h = 0.1$; $d_s = 1.8$ (c) Caso $h = 0.3$; $d_s = 1.4$ (d) Caso $h = 0.5$; $d_s = 1.0$ (e) Caso $h = 0.7$; $d_s = 0.6$ (f) Caso $h = 0.8$; $d_s = 0.4$

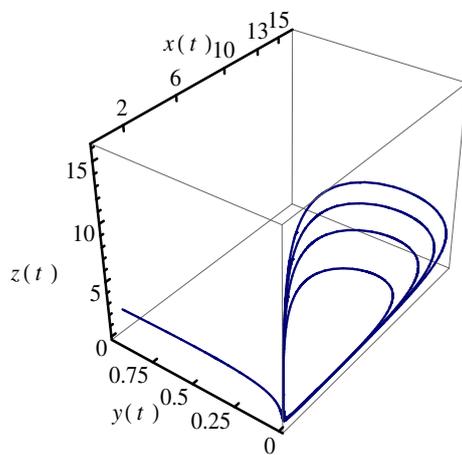
Figura 2.9: Efecto de h sobre la evolución del sistema (2.11). Todas las k_i son iguales a 1, $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$. Al crecer h mayor es el periodo y la amplitud de las oscilaciones a medida que el sistema evoluciona en el tiempo.



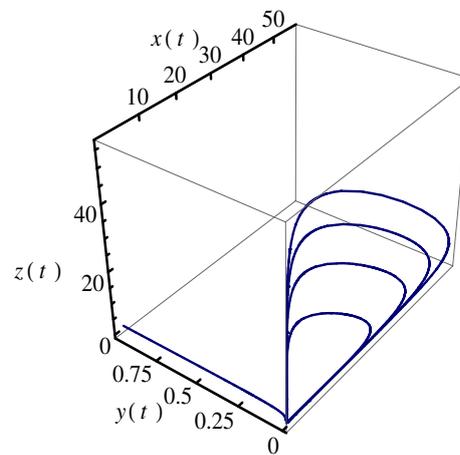
(a) Caso $h = 0; d_s = 2$



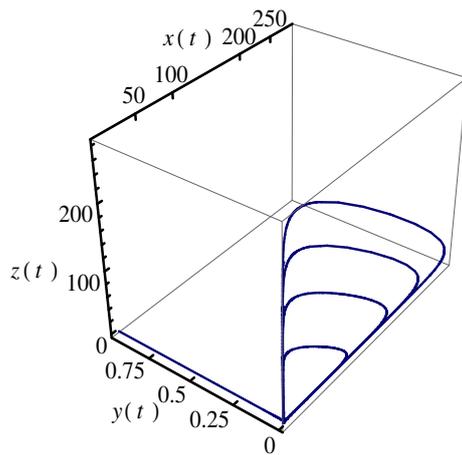
(b) Caso $h = 0.1; d_s = 1.8$



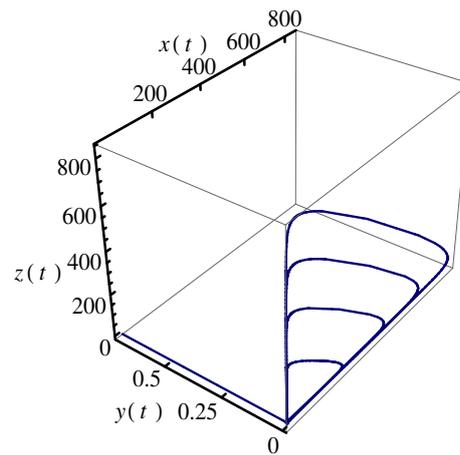
(c) Caso $h = 0.3; d_s = 1.4$



(d) Caso $h = 0.5; d_s = 1.0$



(e) Caso $h = 0.7; d_s = 0.6$



(f) Caso $h = 0.8; d_s = 0.4$

Figura 2.10: Evolución del sistema (2.11) en los espacios fase tridimensionales bajo las mismas condiciones indicadas en la Figura 2.9. Como la especie y desaparece por completo casi instantáneamente, la evolución del sistema se observa prácticamente en el plano x - z .

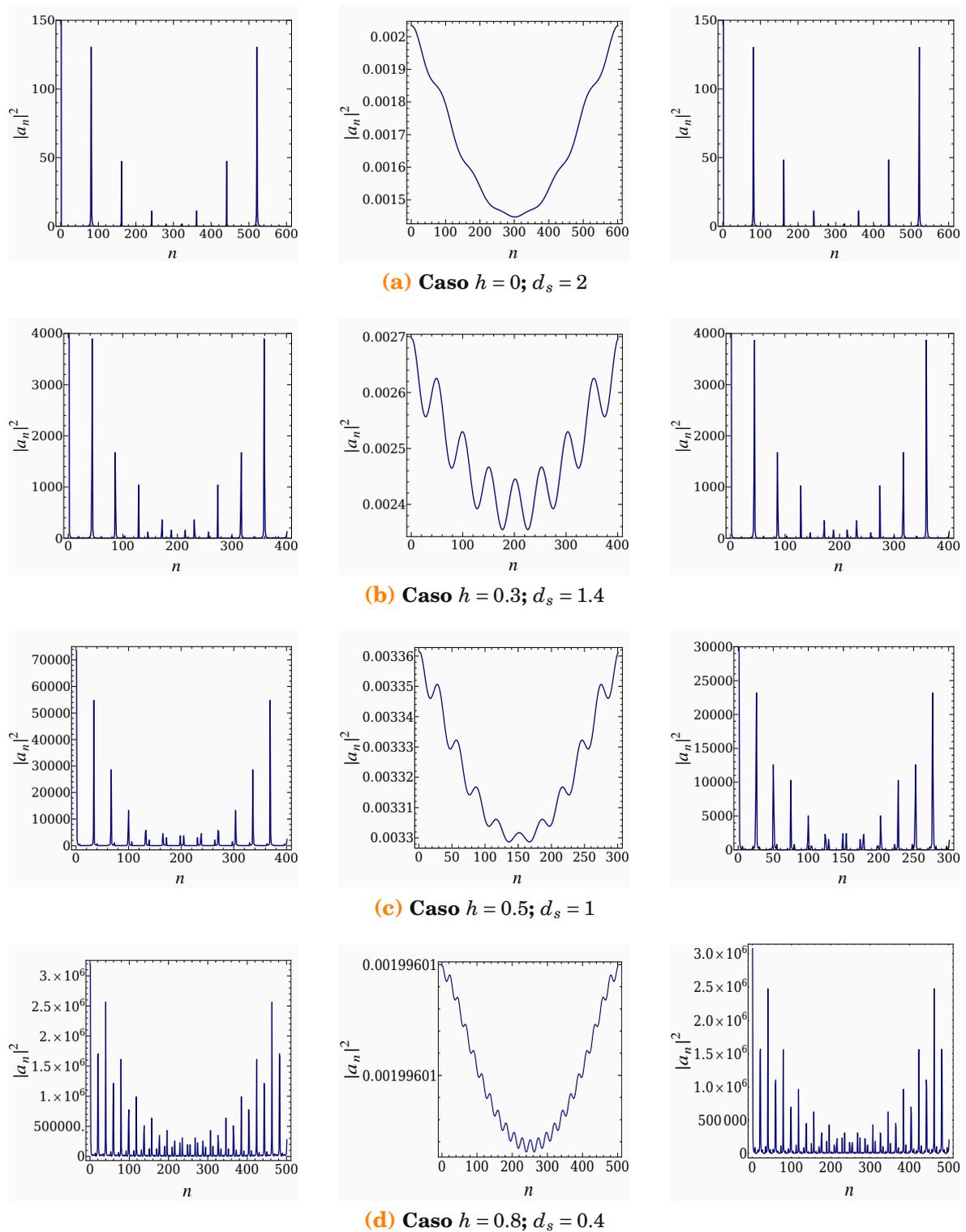
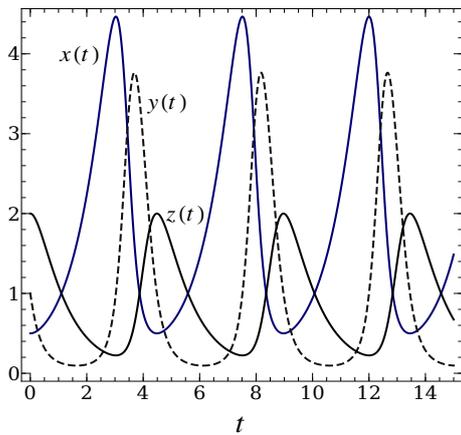
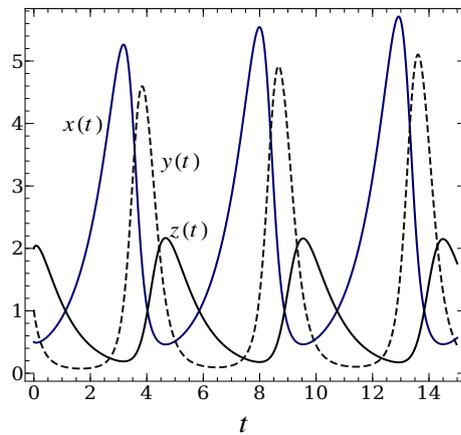


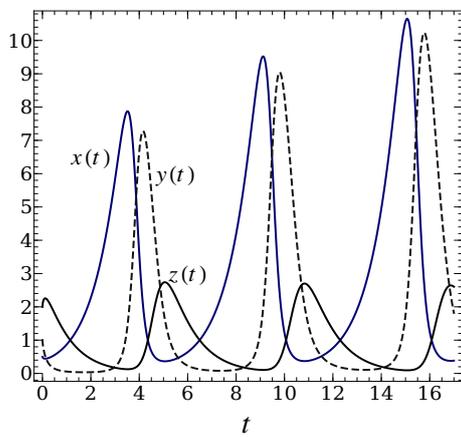
Figura 2.11: Espectros de potencia de las soluciones del sistema (2.11). En cada inciso se muestra a la izquierda el espectro de $x(t)$, en medio el de $y(t)$ y a la derecha el de $z(t)$.



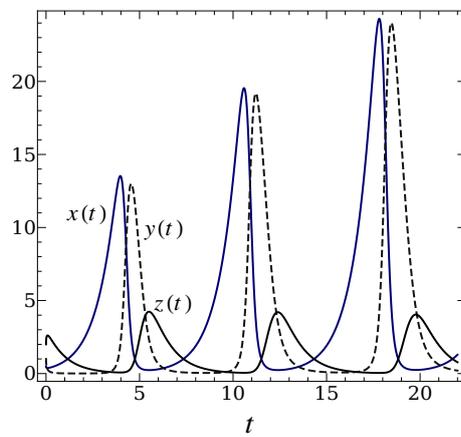
(a) Caso $h = 0$; $d_s = 2$



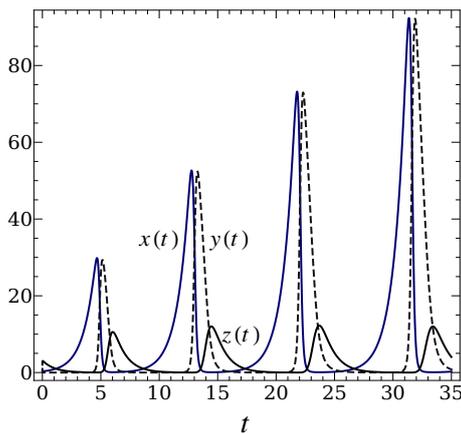
(b) Caso $h = 0.1$; $d_s = 1.8$



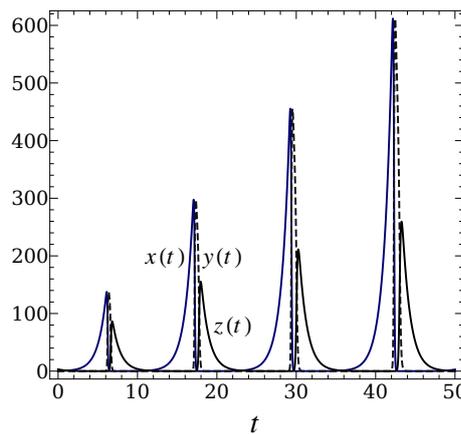
(c) Caso $h = 0.3$; $d_s = 1.4$



(d) Caso $h = 0.5$; $d_s = 1.0$



(e) Caso $h = 0.7$; $d_s = 0.6$



(f) Caso $h = 0.9$; $d_s = 0.2$

Figura 2.12: Solución del sistema Lotka-Volterra de 3 especies bajo la aproximación fractal, sistema (2.12). Con $k_i = 1$ y $(x_0, y_0, z_0) = (0.5, 1, 2)$. Puede verse que conforme h crece mayor es el periodo y la amplitud de las oscilaciones a medida que el sistema evoluciona en el tiempo; al igual que un comportamiento acoplado, oscilatorio y periódico de las especies.

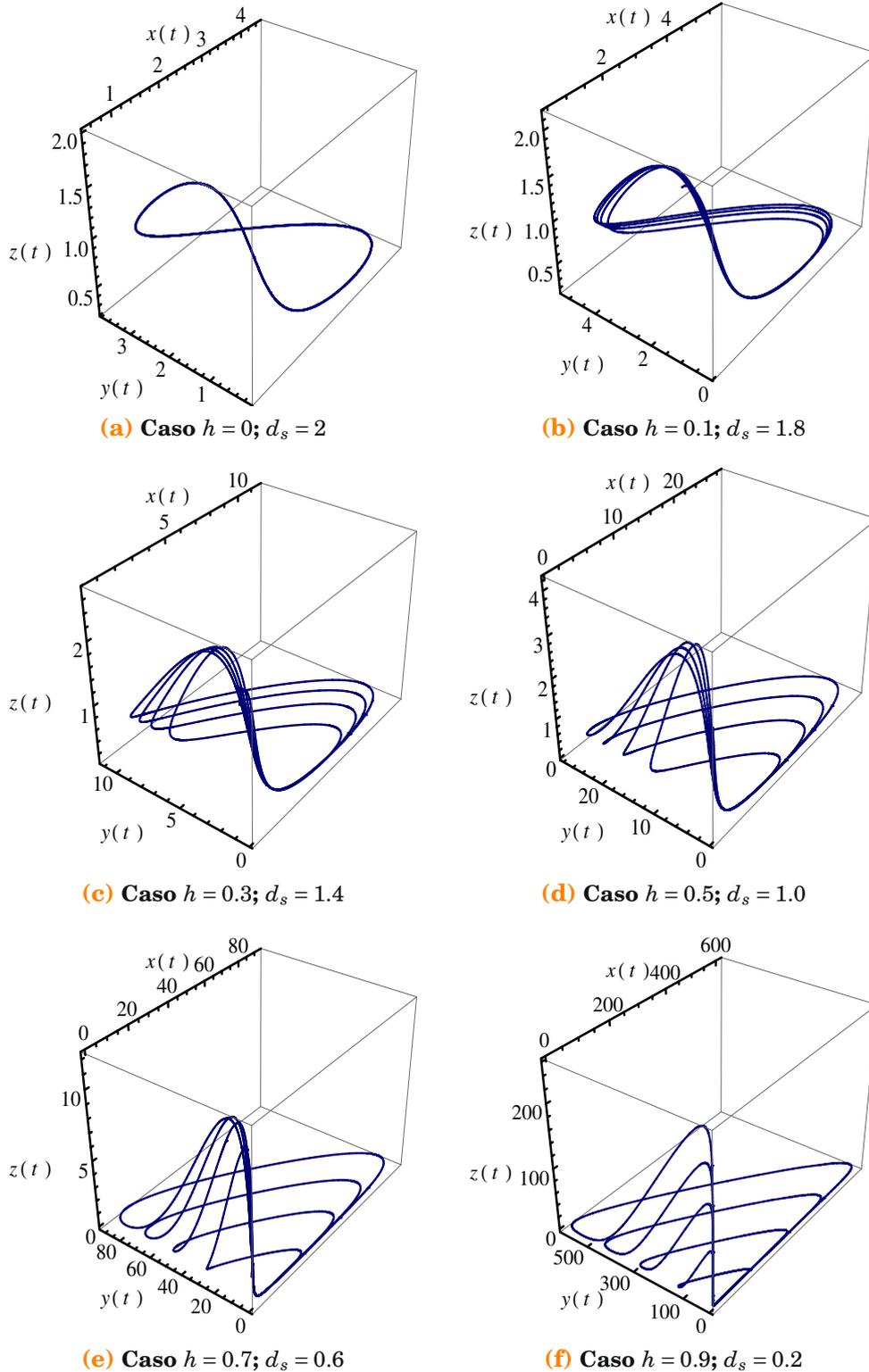


Figura 2.13: Evolución del sistema (2.12) en los espacios fase tridimensionales bajo las mismas condiciones indicadas en la Figura 2.12. Se observa que conforme h crece, cada nuevo ciclo, conforme evoluciona el sistema, tiene un mayor número de puntos sobre el plano x - y .

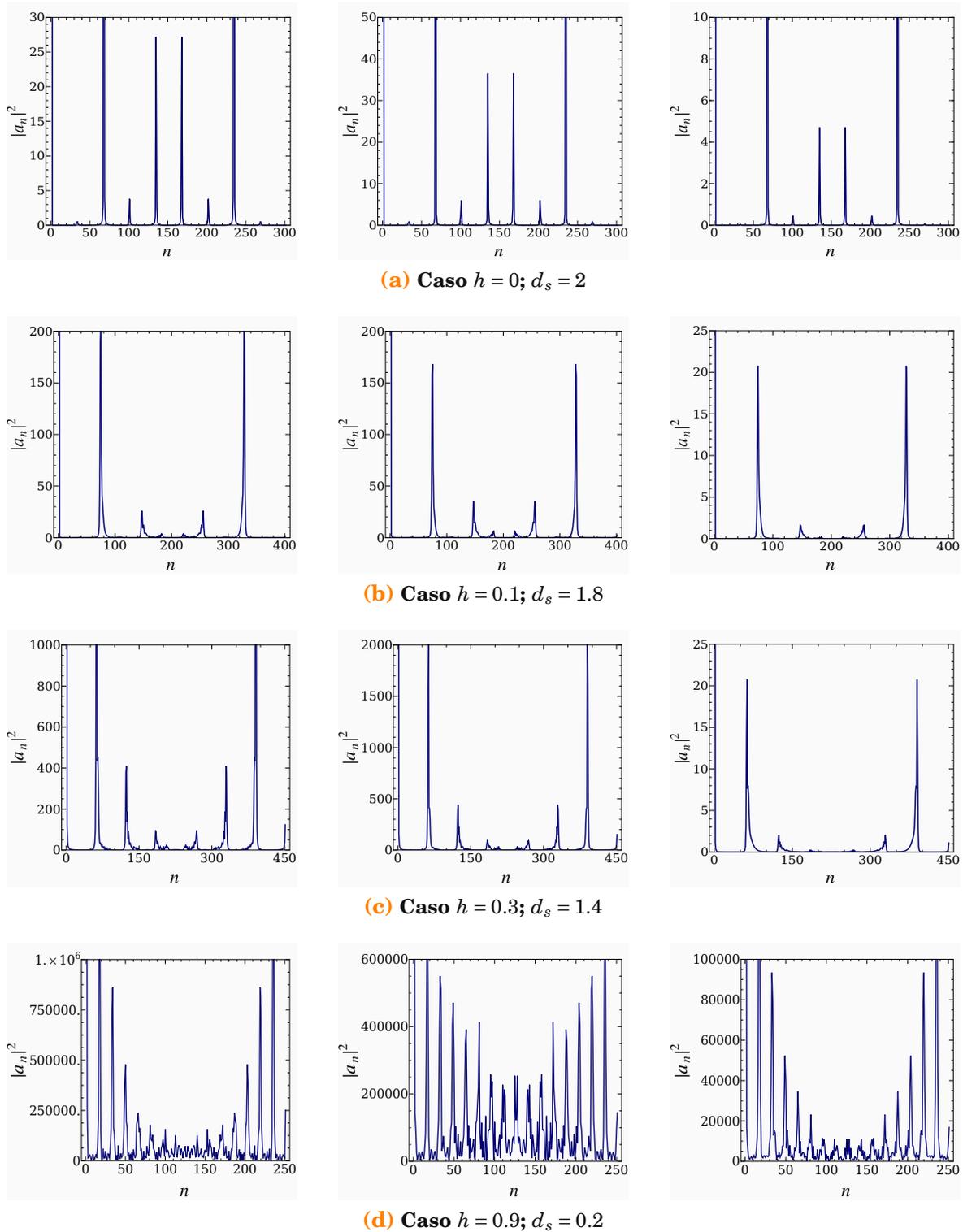
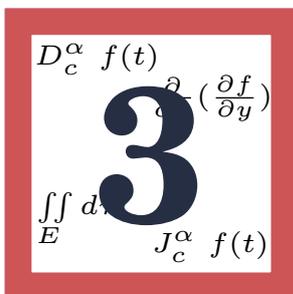


Figura 2.14: Espectros de potencia de las soluciones del sistema (2.12). En cada inciso se muestra a la izquierda el espectro de $x(t)$, en medio el de $y(t)$ y a la derecha el de $z(t)$.



CINÉTICA QUÍMICA CON DERIVADAS DE ORDEN NO ENTERO



Isaac Newton

No sé como me vera el mundo, pero siempre me he visto como un niño jugando en la playa a la orilla del mar. Un niño que tuvo la suerte de encontrarse algunas piedras más pulidas o algunas conchas más blancas que otros niños.

RESUMEN: Además de la aproximación tipo cinética química fractal presentada en el capítulo anterior, la cual nos sirve para abordar los problemas de mezclado en reacciones químicas limitadas por difusión, existe otra que aquí presentamos de manera sucinta. Esta consiste en plantear los mismos sistemas de Lotka-Volterra pero ahora el orden de derivación no es uno, sino que los sistemas pueden ser resueltos con ordenes de derivación no enteros, en específico entre cero y uno; es decir, hacemos uso de las herramientas del cálculo de orden no entero. En este capítulo nos limitamos a presentar la solución del sistema (2.1) considerando dos situaciones: *i*) ambas ecuaciones con el mismo orden de derivación y *ii*) con ordenes de derivación distintos. Se utilizó el método de descomposición de Adomian en la obtención de las soluciones mencionadas. Lo presentado aquí pretendemos sea punto de partida para el desarrollo de la cinética química abordada con cálculo de orden no entero.

§3.1

CÁLCULO DE ORDEN NO ENTERO

La historia del **cálculo de orden no entero** (o fraccional en la mayor parte de la literatura) comienza a finales del siglo XVII. La idea de derivada de orden arbitrario inicio en 1695 cuando L'Hopital le preguntó a Leibniz que sucedería con $\frac{d^n y}{dx^n}$ si $n = \frac{1}{2}$.

Aunque el cálculo de orden no entero tiene una larga historia en matemáticas, por mucho tiempo no interesó en otros ámbitos del conocimiento. Entre las posibles causas de tal indiferencia pudieran estar la falta de una única definición de derivada no entera y a que no existe una interpretación geométrica y física de la misma a causa de su carácter no local. Pese a esto, su aplicación en muchos problemas reales está teniendo gran impacto.

Interpretaciones geométricas y físicas de la derivada y la integral de orden no entero ya han sido propuestas por varios autores [45].

En fechas recientes el cálculo no entero ha llegado a ser una herramienta elegante para modelar muchos fenómenos reales. Por ejemplo, se utiliza en el estudio de sistemas que oscilan, en el modelado del tráfico automovilístico, transporte de materia en medios porosos, y, en general, en toda rama del conocimiento en la que aparecen sistemas que varían con el tiempo [40]. En muchos casos la aplicación de derivadas e integrales no enteras simplifica la solución de ciertas ecuaciones integrales [47].

De las varias definiciones de derivada e integral no enteras, dos son las más utilizadas en la literatura, estas son las definiciones de Riemann-Liouville y de Caputo. La primera es la que más se encuentra en los libros [44] y es la que prefieren los matemáticos; la segunda es la que con más frecuencia se usa con fines de modelación [10, 43]. En la Tabla 3.1 se muestran las definiciones mencionadas.

Tabla 3.1: Definiciones de Riemann-Liouville y Caputo para la integral y derivada no entera ($\alpha \in \mathbb{R}^+$, $m - 1 < \alpha \leq m$ con $m \in \mathbb{N}$).

Riemann-Liouville	<p style="text-align: center;">Integral no entera</p> $J_c^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_c^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{1-\alpha}} d\tau$ <p style="text-align: center;">Derivada no entera</p> $D_c^\alpha f(t) = D^m J^m f(t) = \frac{d^m}{d t^m} \left[\frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_c^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{\alpha+1-m}} d\tau \right]$
Caputo	<p style="text-align: center;">Derivada no entera</p> $D_*^\alpha f(t) = J^{m-\alpha} D^m f(t) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^t \frac{f^m(\tau)}{(t-\tau)^{\alpha+1-m}} d\tau$

La derivada de orden no entero de Caputo primero calcula una derivada convencional seguida por una integral no entera para obtener la derivada del orden deseado, mientras

que en la definición de Riemann-Liouville el procedimiento se realiza en orden inverso. La derivada no entera de Caputo es la más utilizada por permitir que se incluyan las condiciones iniciales y de frontera cuando se formula un problema; sin embargo, cuando se trata de condiciones iniciales homogéneas estas dos definiciones coinciden.

La definición de Caputo aparece en 1967, en su trabajo sobre modelos de disipación [12], y, posteriormente, junto con Minardi, la utilizan en su trabajo sobre la teoría de la viscoelasticidad [13]; trabajos en los cuales aplica el cálculo de orden no entero con derivadas entre cero y uno.

En la Figura 3.1 se muestra un ejemplo de derivada de orden no entero para la función $f(x) = x$ con distintos ordenes de derivación.

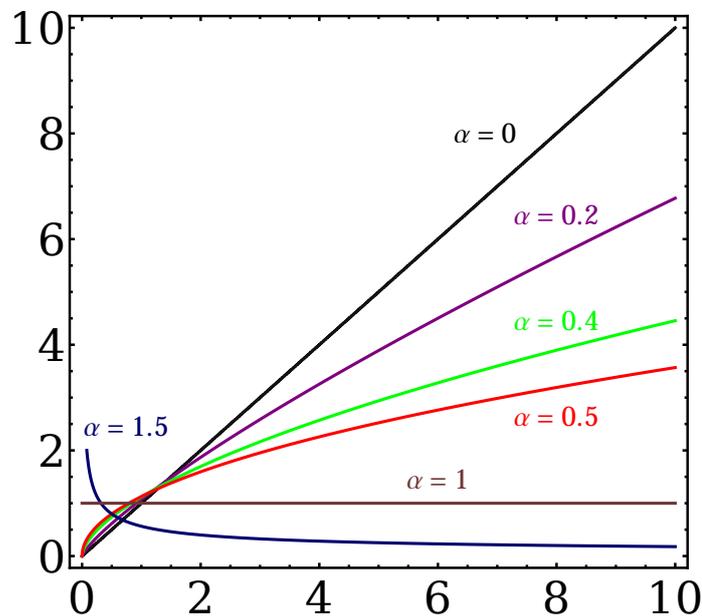


Figura 3.1: Derivadas de orden no entero de la función $f(x) = x$.

3.1.1

MÉTODO DE ADOMIAN

En años recientes, el *método de descomposición de Adomian* (ADM por sus siglas en inglés) se ha aplicado a una gran variedad de problemas estocásticos y deterministas en muchas áreas de la física y de la matemática. Es un método numérico, el más económico en requerimientos de memoria, que permite obtener soluciones analíticas de sistemas de ecuaciones integro-diferenciales de orden no entero y tiene, además, ciertas ventajas

sobre métodos numéricos convencionales. La solución se expresa como la suma de una serie infinita que converge rápidamente a una solución exacta. No presenta errores de redondeo cuando no se involucra discretización, además de que no requiere gran capacidad de cómputo. El método recurre a la definición de Caputo cuando se utiliza para resolver ecuaciones integro-diferenciales de orden no entero [39].

La eficacia del método permite resolver problemas tanto lineales como no lineales. En el caso lineal es extremadamente eficiente en dar aproximaciones analíticas que convergen rápidamente. En este caso, la solución de los problemas no requiere linealización, perturbación o hipótesis injustificadas, lo cual pudiera modificar el problema de interés.

Como un ejemplo ilustrativo considere el siguiente sistema no lineal de ecuaciones diferenciales de orden no entero:

$$\begin{aligned} D_*^\alpha x(t) &= x(t)(a - b y(t)) \quad 0 < \alpha \leq 1 \\ D_*^\beta y(t) &= -y(t)(c - d x(t)) \quad 0 < \beta \leq 1 \end{aligned} \tag{3.1}$$

sujeito a las condiciones iniciales:

$$x(0) = x_0, \quad y(0) = y_0 \tag{3.2}$$

Aplicando J^α y J^β , los operadores inversos de D_*^α y D_*^β respectivamente, a ambos lados de (3.1), se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones integrales no enteras:

$$\begin{aligned} x(t) &= x(0) + J^\alpha(a x(t) - b x(t) y(t)) \\ y(t) &= y(0) - J^\beta(c y(t) - d x(t) y(t)) \end{aligned} \tag{3.3}$$

Para resolver el sistema se define el término no lineal expresado como:

$$\Phi(x, y) = x y = \sum_{j=0}^{\infty} A_j(t) \tag{3.4}$$

donde las A_j son los polinomios de Adomian generados por la no linealidad específica en la ecuación (3.1), y están dados por:

$$A_n = \frac{1}{n!} \frac{d^n}{d \lambda^n} \left[\Phi \left(\sum_{k=0}^n \lambda^k x_k, \sum_{k=0}^n \lambda^k y_k \right) \right]_{\lambda=0} \quad j \geq 0 \tag{3.5}$$

Al sustituir las condiciones iniciales (3.2) en la ecuación (3.3) y usando la ecuación (3.5) para calcular los polinomios de Adomian, se obtienen las siguientes relaciones recursivas:

$$\begin{aligned}
 x_0(t) &= x_0 \\
 y_0(t) &= y_0 \\
 x_{j+1}(t) &= J^\alpha (a x_j(t) - b A_j) \\
 y_{j+1}(t) &= -J^\beta (c y_j(t) - d A_j)
 \end{aligned}
 \tag{3.6}$$

De acuerdo al método, la solución queda expresada como:

$$\begin{aligned}
 x(t) &= \sum_{j=0}^{\infty} x_j(t) \\
 y(t) &= \sum_{j=0}^{\infty} y_j(t)
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

§3.2

RESULTADOS

3.2.1

EFFECTO DEL ORDEN DE DERIVACIÓN SOBRE EL SISTEMA LOTKA-VOLTERRA DE 2 ESPECIES

La solución del sistema (3.1), con $\alpha = 1$, $\beta = 0.75$, $(x_0, y_0) = (14, 18)$, $a = 0.1$, $b = c = d = 1$ y desde $j = 0$ hasta $j = 3$ según (3.7), está dada como:

$$\begin{aligned}
 x(t) &= 14 - 250.60t - 2036.86t^{1.75} + 2242.87t^2 - 12814.8t^{2.5} \\
 &\quad + 50737.70t^{2.75} - 13382.5t^3
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned}
 y(t) &= 18 + 254.61t^{0.75} + 2288.35t^{1.5} - 2804.60t^{1.75} + 15512.80t^{2.25} \\
 &\quad - 66267.20t^{2.5} + 18255.40t^{2.75}
 \end{aligned}$$

En el caso $\alpha = \beta = 0.75$, con las mismas condiciones iniciales y constantes que en el caso anterior, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 x(t) &= 14 - 272.67t^{0.75} + 910.03t^{1.5} + 35773.70t^{2.25}
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

$$y(t) = 18 + 254.61t^{0.75} - 1104.91t^{1.5} - 35150.10t^{2.25}$$

En la Figura 3.2 se muestran las soluciones (3.8) y (3.9). En ella puede verse que un orden de derivación distinto provoca una aparente evolución antisimétrica del sistema.

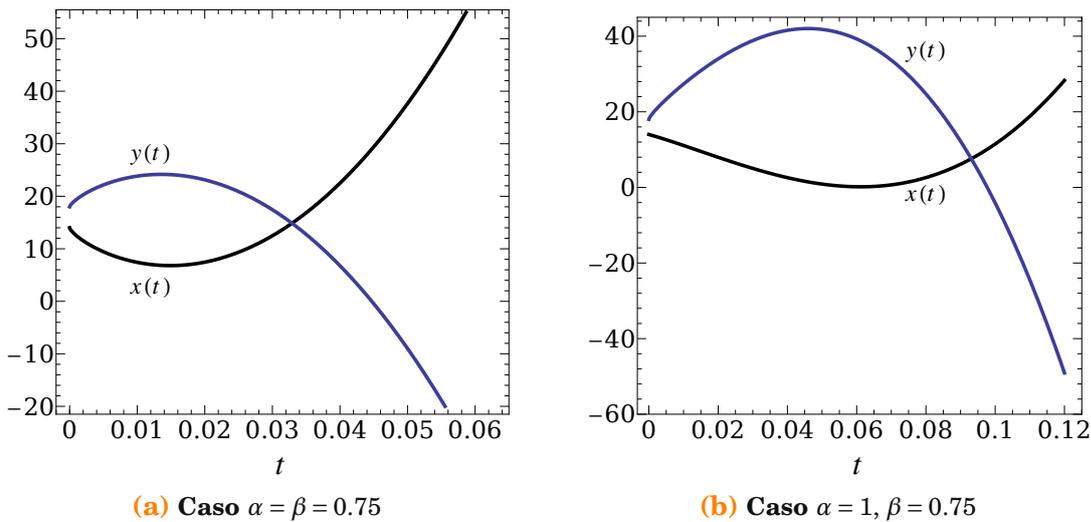


Figura 3.2: Efecto del orden de derivación en la solución del sistema (3.1) de acuerdo con el método de descomposición Adomian. En (a) $(x_0, y_0) = (14, 18)$, $\alpha = 0.1$ y $b = c = d = 1$; en (b) las mismas condiciones iniciales y constantes que en (a). Un orden de derivación distinto provoca una aparente evolución antisimétrica del sistema.

Como se observa, la evolución temporal de las especies no se parece a la observada con la aproximación fractal, algo que no esperábamos, ya que en la aproximación fractal el sistema es conservativo, la energía cinética de la partícula que difunde es constante, no hay pérdidas por fricción. La aproximación con cálculo de orden no entero parece ser más útil en sistemas disipativos; un ejemplo de ello aparece en estudios sobre reología donde la derivada no entera funciona, no así los fractales.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del trabajo son:

- 1 El modelo dual de sitios y enlaces (DSBM) demostró ser una herramienta con la cual se puede representar un medio poroso con diferentes estructuras y propiedades topológicas; ello gracias a que el modelo permite la variación del traslape (Ω) entre la función de distribución de sitios y la de enlaces. Dicho traslape puede asociarse a la longitud de correlación del medio (ξ); de modo que $\xi \rightarrow 0$ cuando $\Omega \rightarrow 0$ y $\xi \rightarrow \infty$ cuando $\Omega \rightarrow 1$.
- 2 En general, podemos decir que las propiedades del medio cambian con la correlación entre los elementos de la red que lo conforman; por ejemplo, el umbral de percolación es función de Ω .
- 3 A partir de los resultados de nuestras simulaciones, se encontró que la dimensión espectral (d_s) es función de la topología del medio poroso. El valor $d_s = \frac{4}{3}$ de la conjetura de Alexander y Orbach no se cumple cuando el medio adopta una clara correlación espacial.
- 4 Existe una importante relación entre la dimensión espectral, la lagunaridad del medio poroso y la longitud de correlación de la red.
- 5 La evolución del sistema Lotka-Volterra es fuertemente afectada al variar el parámetro h de la aproximación fractal. El sistema se torna inestable, pasa de un comportamiento estacionario (evolución temporal en forma de ciclos) a un comportamiento inestable (evolución temporal en forma de espiral).
- 6 El sistema Lotka-Volterra planteado y resuelto con derivadas de orden no entero muestra una notable sensibilidad al orden de derivación.



REFERENCIAS

- [1] **Alexander, S. y Orbach, R.** «Density of states on fractals: “fractons”». *J. Physique Lett.*, **43**, L625–L631, **1982**.
- [2] **Allain, C. y M., C.** «Characterizing the lacunarity of random and deterministic fractal sets». *Phys. Rev. A*, **44**(6), 3552–3558, **1991**.
- [3] **Atkins, P. W.** *Physical Chemistry*. 5ª ed. Oxford University Press: New York, **1994**.
- [4] **Bear, J.** *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover Publications, New York, **1988**.
- [5] **ben Avraham, D. y Havlin, S.** *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, **2004**.
- [6] **Berg, H. C.** *Random Walks in Biology*. Princeton University Press, Princeton, NJ, **1983**.
- [7] **Bunde, A. y Havlin, S.** «Percolation I». En **Bunde, A. y Havlin, S.** (editores), «Fractals and Disordered Systems», págs. 59–114. Springer, New York, **1996**.
- [8] **Bunde, A., Heitjans, P., Indris, S., Kantelhardt, J. W. y Ulrich, M.** «Anomalous Transport and Diffusion in Percolation Systems». *Diffusion-fundamentals*, **6**, 9.1–9.17, **2007**.
- [9] **Burioni, R. y Cassi, D.** «Random walks on graphs: ideas, techniques and results». *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38**, R45–R78, **2005**.
- [10] **Cafagna, D.** «Fractional Calculus : A Mathematical Tool from the Past for Present Engineers». *IEEE Ind. Electron. Mag.*, **1**(2), 35–40, **2007**.
- [11] **Calef, D. F. y Deutch, J. M.** «Diffusion-Controlled Reactions». *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 493–524, **1983**.
- [12] **Caputo, M.** «Linear Models of Dissipation whose Q is Almost Frequency Independent-II». *Geophys. J. R. astr. Soc.*, **13**, 529–539, **1967**.
- [13] **Caputo, M. y Mainardi, F.** «Linear Models of Dissipation in Anelastic Solids». *Nuovo Cimento*, **1**(II), 161–198, **1971**.
- [14] **Chauvet, E., Poullet, J. E., Previte, J. P. y Walls, Z.** «A Lotka-Volterra Three Species Food Chain». *Math. Mag.*, **75**(4), 243–255, **2002**.

- [15] **Clegg, R. M.** «Derivation of Diffusion Controlled Chemical Rate Constants with the Help of Einstein's Original Derivation of the Diffusion Constant». *J. Chem. Ed.*, **63**(7), 571–574, **1986**.
- [16] **Cordero, S., Kornhauser, I., Domínguez, A., Felipe, C., Esparza, J. M., Rojas, F., López, R. H., Vidales, A., Riccardo, J. L. y Zgrablich, G.** «Review: Site-Bond Network Modeling of Disordered Porous Media». *Part. Part. Syst. Charact.*, **21**, 101–116, **2004**.
- [17] **Cordero, S., Rojas, F. y Riccardo, J. L.** «Simulation of three-dimensional porous networks». *Colloids Surf. A*, **187-188**, 425–438, **2001**.
- [18] **Domínguez, A., Bories, S. y Prat, M.** «Gas cluster growth by solute diffusion in porous media. Experiments and automaton simulation on pore network». *Int. J. of Multiphase Flow*, **26**, 1951–1979, **2000**.
- [19] **Domínguez, A., Pérez-Aguilar, H., Rojas, F. y Kornhauser, I.** «Mixed wettability: a numerical study of the consequences of porous media morphology». *Colloids Surf. A*, **187-188**, 415–424, **2001**.
- [20] **Felipe, C., López, R. H., Vidales, A. M. y Domínguez, A.** «2D automaton simulation of bubble growth by solute diffusion in correlated porous media». *Adsorption*, **11**, 491–496, **2005**.
- [21] **Ferreira, M. M. C., Ferreira Jr., W. C., Lino, A. C. S. y Porto, M. E. G.** «Uncovering Oscillations, Complexity, and Chaos in Chemical Kinetics Using Mathematica». *J. Chem. Ed.*, **76**(6), 861–866, **1999**.
- [22] **Finnigan, J.** «The science of complex systems». *Australian Science*, págs. 32–34, **2005**.
- [23] **Fox, R. W. y McDonald, A. T.** *Introducción a la Mecánica de Fluidos*. 2ª ed. México, D.F. : Interamericana, **1986**.
- [24] **Havlin, S. y Bunde, A.** *Fractals and Disordered Systems*. 2ª ed. Springer, New York, **1996**.
- [25] **Kim, J. W., Perfect, E. y Choi, H.** «Anomalous diffusion in two-dimensional Euclidean and prefractal geometrical models of heterogeneous porous media». *Water Resources Research*, **43**, W01405, **2007**.
- [26] **Klemm, A., Metzler, R. y Kimmich, R.** «Diffusion on random-site percolation clusters: Theory and NMR microscopy experiments with model objects». *Phys. Rev. E*, **65**(2), 021112, **2002**.
- [27] **Klemm, A., Muller, H. P. y Kimmich, R.** «Evaluation of fractal parameters of percolation model objects and natural porous media by means of NMR microscopy». *Physica A*, **266**, 242–246, **1999**.
- [28] **Kopelman, R.** «Fractal Reaction Kinetics». *Science*, **241**, 1620–1626, **1988**.
- [29] **Kozma, G. y Nachmias, A.** «The Alexander - Orbach conjecture holds in high dimensions». *Invent math*, **178**, 635–654, **2009**.

- [30] Laidler, K. J. *Chemical Kinetics*. 3^a ed. Harper & Row, New York, 1987.
- [31] Luo, L. y Lin, H. «Lacunarity and fractal analyses of soil macropores and preferential transport using micro-X-ray computed tomography». *Vadose Zone Journal*, **8**(1), 233–241, 2009.
- [32] López, R. H., Vidales, A. M., Domínguez, A. y Zgrablich, G. «How does a patchy network affect the structure of invading percolation patterns?» *Colloids Surf. A*, **300**, 122–128, 2007.
- [33] López, R. H., Vidales, A. M. y Zgrablich, G. «Correlated site-bond ensembles: statistical equilibrium and finite size effects». *Langmuir*, **16**, 3441–3445, 2000.
- [34] López, R. H., Vidales, A. M. y Zgrablich, G. «Fractal properties of correlated invasion percolation patterns». *Physica A*, **327**, 76–81, 2003.
- [35] Mandelbrot, B. «Self-affine fractals and fractal dimension». *Physica Scripta*, **32**, 257–260, 1985.
- [36] Mayagoitia, V. «Fundamentals of the textural characterization of the catalysts». *Catalysis Letters*, **22**, 93–105, 1993.
- [37] Mayagoitia, V., Rojas, F., Pereyra, V. D. y Zgrablich, G. «Mechanistic study of surface processes on adsorbents I. Statistical description of adsorption surfaces». *Surface Science*, **221**, 394–408, 1989.
- [38] Metzler, R. y Klafter, J. «The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach». *Physics Reports*, **339**, 1–77, 2000.
- [39] Momani, S. y Qaralleh, R. «An Efficient Method for Solving Systems of Fractional Integro-Differential Equations». *Comput. Math. Appl.*, **52**, 459–470, 2006.
- [40] Momani, S. y Shawagfeh, N. «Decomposition Method for Solving the Fractional Riccati Differential Equation». *App. Math. Comput.*, **182**, 1083–1092, 2006.
- [41] Murase, K., Fujiwara, T., Umemura, Y., Suzuki, K., Lino, R., Yamashita, H., Saito, M., Murakoshi, H., Ritchie, K. y Kusumi, A. «Ultrafine Membrane Compartments for Molecular Diffusion as Revealed by Single Molecule Techniques». *Biophys. J.*, **86**, 4075–4093, 2004.
- [42] Nicolau Jr, D. V., Hancock, J. F. y Burrage, K. «Sources of Anomalous Diffusion on Cell Membranes: A Monte Carlo Study». *Biophys. J.*, **92**, 1975–1987, 2007.
- [43] Oldham, K. B. y Spanier, J. *The fractional Calculus: Theory and Applications of Differentiation and Integration to Arbitrary Order*. Dover Publications, NY, 1974.
- [44] Podlubny, I. «Fractional Differential Equations». En «Mathematics in Science and Engineering», tomo 198. Academic Press, San Diego, 1999.
- [45] Podlubny, I. «Geometric and Physical Interpretation of Fractional Integration and Fractional Differentiation». *Fractional Calculus and Applied Analysis*, **5**(4), 367–386, 2002.

- [46] Román-Alonso, G., Rojas-González, F., Aguilar-Cornejo, M., Cordero-Sánchez, S. y Castro-García, M. A. «In-silico simulation of porous media: Conception and development of a greedy algorithm». *Microporous and Mesoporous Materials*, **137**, 18–31, 2011.
- [47] Ross, B. y Sachdeva, B. K. «The Solution of Certain Integral Equations by Means of Operators of Arbitrary Order». *The American Mathematical Monthly*, **97**(6), 498–503, 1990.
- [48] Rothschild, W. *Fractals in Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998. Capítulo 8.
- [49] Senapati, S., McCammond, J. A. y Wong, C. F. «Finite Concentration Effects on Diffusion-Controlled Reactions». *J. Chem. Phys.*, **121**(16), 7896–7900, 2004.
- [50] Shoup, D., Lipari, G. y Szabo, A. «Diffusion-Controlled Bimolecular Reaction Rates. The Effect of Rotational Diffusion and Orientation Constraints». *Biophys. J.*, **36**, 697–714, 1981.
- [51] Stanley, H. E. «Fractals and Multifractals: The Interplay of Physics and Geometry». En Bunde, A. y Havlin, S. (editores), «Fractals and Disordered Systems», 2ª ed., cap. 1, págs. 1–58. Springer, New York, 1996.
- [52] Strizhak, P. y Mezinger, M. «Nonlinear Dynamics of the BZ Reaction: A Simple Experiment that Illustrates Limit Cycles, Chaos, Bifurcations, and Noise». *J. Chem. Ed.*, **73**(9), 868–873, 1996.
- [53] Vidales, A. M., López, R. H. y Zgrablich, G. «Role of size correlations in fluid displacement in porous solids». *Langmuir*, **15**, 5703–5706, 1999.
- [54] Vidales, A. M., Miranda, E., Nazzarro, M., Mayagoitia, V., Rojas, F. y Zgrablich, G. «Invasion percolation in correlated porous media». *Europhys. Lett.*, **36**(4), 259–264, 1996.
- [55] Villalobos, R., Cordero, S., Vidales, A. M. y Domínguez, A. «In silico Study on the effects of matrix structure in controlled drug release». *Physica A*, **367**, 305–318, 2006.
- [56] Watt-Smith, M. J., Kolaczowski, S. T., Rigby, S. P. y Chudek, J. A. «Prediction of gas sorption kinetics for porous media using MRI». *AIChE Journal*, **52**(9), 3278–3289, 2006.
- [57] Yang, M., Lee, S., Kim, Y. S. y Shin, K. J. «Study of Diffusion-Controlled Reactions in Liquids: A Perturbation Series Solution and A Numerical Solution of the Smoluchowski Equation». *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**(6), 529–535, 1989.
- [58] Zaslavsky, G. M. *Hamiltonian Chaos and Fractional Dynamics*. Oxford University Press, Oxford, 2005.

*-- El día que haya muerto el último pez, --
que se haya secado el último árbol,
que haya cesado el vuelo el último pájaro...
Entonces ¡sólo entonces! sabrán que el oro no se come.
(de un poema aborígen africano)*





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00038

Matrícula: 208180173

LOTKA-VOLTERRA EN MEDIOS
TORTUOSOS Y MAL AGITADOS:
ESTUDIO *In silico*

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 11 del mes de enero del año 2012 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. FRANCISCO MENDEZ RUIZ
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN
DR. ISAAC KORNHAUSER STRAUS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ROGELIO OMMAR CRUZ VAZQUEZ



Rogelio Ommar Cruz Vazquez

ROGELIO OMMAR CRUZ VAZQUEZ
ALUMNO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. FRANCISCO MENDEZ RUIZ

VOCAL

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN

SECRETARIO

DR. ISAAC KORNHAUSER STRAUS