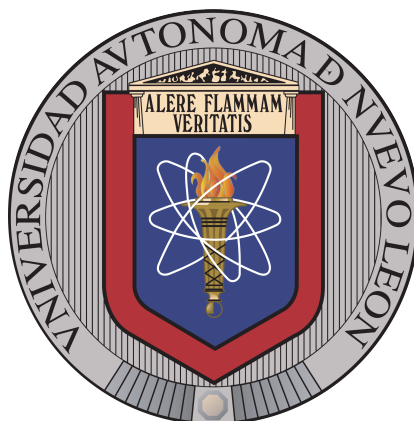


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATEMÁTICAS



MODELACIÓN DE LA RESPUESTA MECÁNICA DE
MIMOSA PUDICA CON CÁLCULO FRACCIONAL

POR

ING. LUIS ANTONIO RAMÍREZ GARZA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATEMÁTICAS

JUNIO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATEMÁTICAS



MODELACIÓN DE LA RESPUESTA MECÁNICA DE
MIMOSA PUDICA CON CÁLCULO FRACCIONAL

POR

ING. LUIS ANTONIO RAMÍREZ GARZA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATEMÁTICAS

JUNIO 2026

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Declaro solemnemente que el documento que enseguida presento es fruto de mi propio trabajo, y hasta donde estoy enterado, no contiene material previamente publicado o escrito por alguien más, excepto aquellos materiales o ideas que por ser de otras personas les he dado el debido reconocimiento y los he citado cumplidamente en la bibliografía o las referencias. Declaro además que tampoco contiene material que haya sido aceptado para el otorgamiento de cualquier otro grado o diploma de alguna universidad o institución.

Luis Antonio Ramírez Garza



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
POSGRADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATEMÁTICAS

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis «Modelación de la respuesta mecánica de mimosa pudica con cálculo fraccional», realizada por el alumno Ing. Luis Antonio Ramírez Garza, con número de matrícula 1991893, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias Con Orientación en Matemáticas.

El Comité de Tesis

Dr. Francisco Hernández Cabrera
Asesor

Dr. Francisco Javier Almaguer Martínez
Revisor

Dr. J. Juan Rosales García
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, junio 2026

*... A mis señores padres,
por ser retratos vivos de
todas las virtudes que debe
haber en una familia.*

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	XIV
Resumen	XVI
Notación	XVII
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Planteamiento del problema	17
1.3. Justificación	18
1.4. Hipótesis	19
1.5. Objetivos	19
1.5.1. General	19
1.5.2. Específicos	20
2. Marco Teórico	22
2.1. Cálculo fraccionario de orden arbitrario	22

2.1.1.	Derivada fraccionaria de Riemann-Liouville	24
2.1.2.	Derivada fraccionaria de Caputo	24
2.1.3.	Implicaciones físicas del cálculo fraccional	25
2.1.4.	Transformaciones integrales	27
2.1.4.1.	Transformada de Laplace	27
2.1.4.2.	Transformada de Mellín	27
2.1.4.3.	Transformada de Fourier	28
2.2.	Respuesta en frecuencia e impedancia	28
2.3.	Bases del sistema biológico	30
2.3.1.	Anatomía de <i>Mimosa pudica</i>	30
2.3.2.	Mecanismos fisiológicos del movimiento	30
2.3.3.	Respuesta electrofisiológica	32
2.4.	Apantallamiento electrostático	33
3.	Metodología	35
3.1.	Descripción de la Base de Datos	35
3.2.	Supuestos y consideraciones	37
3.3.	Modelo de Impedancia basada en PNPM fraccional	39
3.3.1.	Modelo equivalente de impedancia fraccionaria	44
3.3.2.	Condiciones asintóticas de equivalencia entre modelos	46
3.4.	Ecuación de difusión fraccionaria para la densidad de carga	48

3.4.1. Conexión entre el formalismo PNPM y la ecuación de difusión fraccionaria	48
3.4.2. Caso homogéneo	51
3.4.3. Soluciones equivalentes	54
3.4.4. Segundo momento en el régimen subdifusivo	54
3.4.5. Caso no homogéneo	56
3.5. Potencial eléctrico y corriente eléctrica	59
3.6. Impedancia en el dominio de la frecuencia	63
4. Resultados	66
4.1. Resultados analíticos y numéricos	66
4.1.1. Modelo de impedancia eléctrica basado en PNPM fraccionario	66
4.1.2. Modelo de circuito equivalente	70
4.1.3. Densidad de carga basada en difusión anómala	77
4.1.3.1. Simulaciones numéricas	77
4.1.4. Formulación de impedancia eléctrica generalizada	79
5. Discusión	81
5.1. Interpretación de resultados	81
5.1.1. Densidad de carga	81
5.1.2. Impedancia eléctrica Z_A	84
5.1.3. Impedancia eléctrica Z_{eff}	85

5.1.4. Impedancia eléctrica Z_{Fox}	89
5.2. Comparación con la literatura	89
5.3. Limitaciones	91
5.3.1. Modelo de densidad de carga fraccionaria	91
5.3.2. Modelos de impedancia eléctrica Z_A y Z_{eff}	91
6. Conclusión	92
6.1. Estado actual	92
6.2. Perspectiva a futuro	93
A. Funciones especiales	94
A.1. Función Gamma	94
A.2. Funciones hipergeométricas	95
A.3. Función H de Fox	96
A.4. Integración de la función H de Fox	100
A.5. Derivación de la función H de Fox	102
B. Fórmulas e identidades del cálculo fraccional	105
C. Algoritmo de ajuste de parámetros	106

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Simulación del movimiento browniano para $N = 200$ partículas. . . .	3
1.2. Circuito equivalente de Randles para la interfaz electrodo-electrolito. . . .	8
1.3. Diagrama de Nyquist del circuito $R_s + (R_{ct} \parallel \text{CPE})$	10
1.4. Diagrama de Bode del circuito $R_s + (R_{ct} \parallel \text{CPE})$	11
1.5. Familia de regímenes difusivos fraccionarios representados en el diagrama de Nyquist.	12
1.6. Circuito equivalente de Randles generalizado.	13
1.7. Familia de regímenes difusivos fraccionarios representados en el diagrama de Bode.	13
1.8. Diagrama de Nyquist para el modelo de Randles generalizado con elemento de Warburg.	14
1.9. Ilustración botánica de Mimosa Pudica L.,1753.	17
1.10. Diagrama de flujo de la metodología.	21
2.1. Anatomía de Mimosa Pudica L.,1753.	31
2.2. Representación del término fuente $S(t)$	33

3.1. Diagrama de Nyquist de mediciones de EIS en el pulvínulo de <i>Mimosa pudica</i>	36
3.2. Diagramas de Bode de mediciones de EIS en el pulvínulo de <i>Mimosa pudica</i>	37
3.3. Modelo de circuito equivalente efectivo tipo Randles generalizado. . .	46
4.1. Validación del modelo analítico de impedancia Z_A	68
4.2. Validación del modelo analítico de impedancia Z_A (continuación). . .	69
4.3. Modelo de Circuito equivalente efectivo.	70
4.4. Validación del modelo efectivo de impedancia Z_{eff}	71
4.5. Validación del modelo efectivo de impedancia Z_{eff} (continuación). . .	72
4.6. Evolución de parámetros y superposición de ajustes.	74
4.7. Evolución de los parámetros fraccionarios.	75
4.8. Resistencia total en función de la frecuencia para cada repetición. . .	75
4.9. Contribución de la corriente por cada rama.	76
4.10. Proporción de la corriente total aportada por cada ramificación. . . .	76
4.11. Simulación numérica de la impedancia eléctrica.	80
5.1. Cambios de turgencia en Mimosa Pudica y sus correspondientes res- puestas mecánicas.	86
5.2. Proceso irreversible de desgaste celular.	87
5.3. Representación del CPE como una superposición de capacitores ideales.	87
5.4. Complejidad estructural asociada al exponente fraccionario.	88

5.5. Comparación de la evolución de la capacitancia en diferentes escalas.	88
--	----

C.1. Diagrama de flujo del algoritmo de ajuste de parámetros.	108
---	-----

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Implicaciones físicas asociadas al cálculo fraccionario	26
2.2. Relación entre la pendiente, la fase y regímenes físicos.	29
2.3. Procesos fisiológicos relevantes en el movimiento de <i>Mimosa pudica</i> . .	32
3.1. Resumen de las condiciones de equivalencia entre Z_A y Z_{eff}	47
4.1. Parámetros óptimos del modelo PNPM fraccional para cada repetición.	70
4.2. Parámetros óptimos del modelo de circuito equivalente.	73
4.3. Casos particulares de la densidad de carga fraccionaria.	78
4.4. Casos particulares de la densidad de carga fraccionaria (continuación).	79
5.1. Componentes de la solución general $\rho(z, t)$	81

AGRADECIMIENTOS

“Use what talents you possess; the woods
would be very silent if no birds sang there
except those that sang best.”

Henry Van Dyke

Quiero comenzar agradeciendo a mi asesor, el Dr. Francisco Hernández Cabrera, por su enorme compromiso, paciencia y vocación que fueron clave para la elaboración de este trabajo de tesis.

Aprovecho también para expresar mi gratitud al comité de evaluación, conformado por el Dr. Francisco Javier Almaguer Martínez, el Dr. J. Juan Rosales García y el Dr. Rodrigo Rodríguez Gutiérrez, por sus valiosas observaciones, sugerencias y comentarios que ayudaron a mejorar el presente proyecto. Del mismo modo, agradezco a los coordinadores del programa del PCOM, Dr. Omar Jorge Ibarra Rojas y su sucesor, el Dr. Pablo César Rodríguez Ramírez, así como al subdirector de posgrado, el Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco, por todo el apoyo institucional y el absoluto profesionalismo con el que se desempeñan en beneficio del programa y sus estudiantes.

Doy también las gracias a la Ing. Karla Lizette Guerrero Valadez y a la Lic. Briseida Danae Jacinto Escobedo, porque su trabajo ha sido fundamental en el buen desarrollo del programa y el funcionamiento del Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas.

Agradezco con mucho fervor a mis amigos del posgrado por hacer de esta experiencia algo más ameno y por todos los recuerdos que me llevo conmigo. Valoro demasiado su paciencia y empatía, y todas las consideraciones que han tenido hacia mi persona.

Doy las gracias también a mi familia por su infinito apoyo y consejo. A mis señores padres por todo el cariño que me han dado, a mi hermana Ericka por su generosidad en la realización de diversas ilustraciones contenidas en esta tesis.

Finalmente, quiero agradecer a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el respaldo otorgado mediante el Sistema Nacional de Posgrados a través de la beca (referencia 002679 – solicitud 66ce2a8c048513005823da7d), que fue esencial para la realización de mis estudios de maestría.

RESUMEN

Ing. Luis Antonio Ramírez Garza.

Candidato para obtener el grado de Maestría en Ciencias Con Orientación en Matemáticas.

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.

Título del estudio: MODELACIÓN DE LA RESPUESTA MECÁNICA DE MIMOSA PUDICA CON CÁLCULO FRACCIONAL.

Número de páginas: 115.

OBJETIVOS Y MÉTODO DE ESTUDIO: El objetivo de este trabajo es describir los procesos de difusión iónica de las células del pulvínulo de Mimosa Pudica mediante un formalismo basado en el modelo Poisson–Nernst–Planck–Maxwell y la ecuación de difusión fraccionaria no–homogénea.

CONTRIBUCIONES Y CONCLUSIONES: Se derivan modelos analíticos y de circuito equivalente para caracterizar la impedancia eléctrica y la densidad de carga fraccionaria y se realiza la validación de los modelos matemáticos con datos de Espectroscopia de Impedancia Eléctrica realizada en un ejemplar de Mimosa Pudica.

Firma del asesor: _____
Dr. Francisco Hernández Cabrera

NOTACIÓN

La siguiente lista resume la notación y convenciones empleadas a lo largo del documento.

α	Orden fraccionario.	${}^{RL}D_t^\alpha$	Derivada fraccionaria de Riemann–Liouville.
$f^{(n)}$	Derivada enésima de orden entero.		
$Z(\omega)$	Impedancia compleja del sistema.	$\mathcal{L}$	Transformada de Laplace.
$Z'(\omega)$	Resistencia del sistema.	$\mathcal{M}$	Transformada de Mellín.
$Z''(\omega)$	Reactancia del sistema.	$\mathcal{F}$	Transformada de Fourier.
$\arg Z(\omega)$	Fase de la impedancia.	$\nabla\phi$	Gradiente.
$ Z(\omega) $	Módulo de la impedancia.	$\nabla^2\phi$	Operador Laplaciano.
$\langle r^2(t) \rangle$	Desplazamiento cuadrático medio.	$\nabla \times \mathbf{B}$	Rotacional de B .
$r_{\text{rms}}(t)$	Desplazamiento raíz cuadrática media.	$\delta(z)$	Delta de Dirac normalizada.
${}_aI^\alpha f(x)$	Integral fraccionaria.	$\Phi(z, t)$	Función de Green.
${}^CD_t^\alpha$	Derivada fraccionaria de Caputo.	$\Gamma(z)$	Función Gamma.
		$\mathbf{H}_{p,q}^{m,n}(z)$	Función H de Fox.
		λ_D	Longitud de Debye.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Los procesos difusivos describen el transporte de masa —como partículas, iones o moléculas— inducido por gradientes de concentración, y representan un mecanismo fundamental en una amplia variedad de sistemas físicos, químicos y biológicos. Estos procesos incluyen la dispersión de contaminantes en la atmósfera, el fenómeno de la migración social, el flujo de iones y la difusión molecular, entre otros [1, 2].

Estos procesos han sido descritos tradicionalmente mediante la ecuación de difusión (segunda ley de Fick), que ha demostrado ser útil para describir fenómenos en medios homogéneos y en sistemas cuya evolución depende únicamente del estado actual y no de la historia previa [3].

$$\frac{\partial C(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(\mathbf{x}, t)}{\partial x^2}, \quad (1.1)$$

donde:

- $C(\mathbf{x}, t)$ es la concentración de la especie difusora, que depende de la posición $\mathbf{x}$ y del tiempo t .

- D es el coeficiente de difusión, una constante positiva que cuantifica la movilidad de las partículas en el medio.

Bajo el enfoque de la ecuación de Fick (1.1), la dinámica del sistema se caracteriza por una difusión normal, en la que la distribución espacial de las partículas adopta una forma gaussiana. En la Figura 1.1 se ilustra un caso característico de estos procesos, donde la concentración inicial es máxima en el origen. Una cantidad fundamental en la caracterización de fenómenos difusivos es el desplazamiento cuadrático medio (MSD, por sus siglas en inglés), dado por [4]:

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0)|^2 \rangle = 4Dt \quad (1.2)$$

A partir de esta expresión se define el desplazamiento raíz cuadrática media (RMSD) [1]:

$$r_{\text{rms}}(t) = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} = \sqrt{4Dt} \propto t^{1/2} \quad (1.3)$$

Esta relación implica que aunque el área explorada (proporcional al MSD) crece linealmente con el tiempo, la distancia lineal promedio desde el origen crece más lentamente, como la raíz cuadrada del tiempo (RMSD).

El carácter lineal del MSD implica que no existen correlaciones temporales en el proceso de transporte, de forma que los desplazamientos sucesivos de cada partícula son independientes entre sí. Sin embargo, numerosos sistemas se apartan de este comportamiento idealizado, como ocurre en el caso del transporte advectivo (Movimiento Browniano con deriva), procesos con fuentes o sumideros o la difusión en medios anisotrópicos. Esto sugiere la existencia de mecanismos más complejos asociados a heterogeneidades estructurales en el medio, interacciones internas y procesos correlacionados [4, 5].

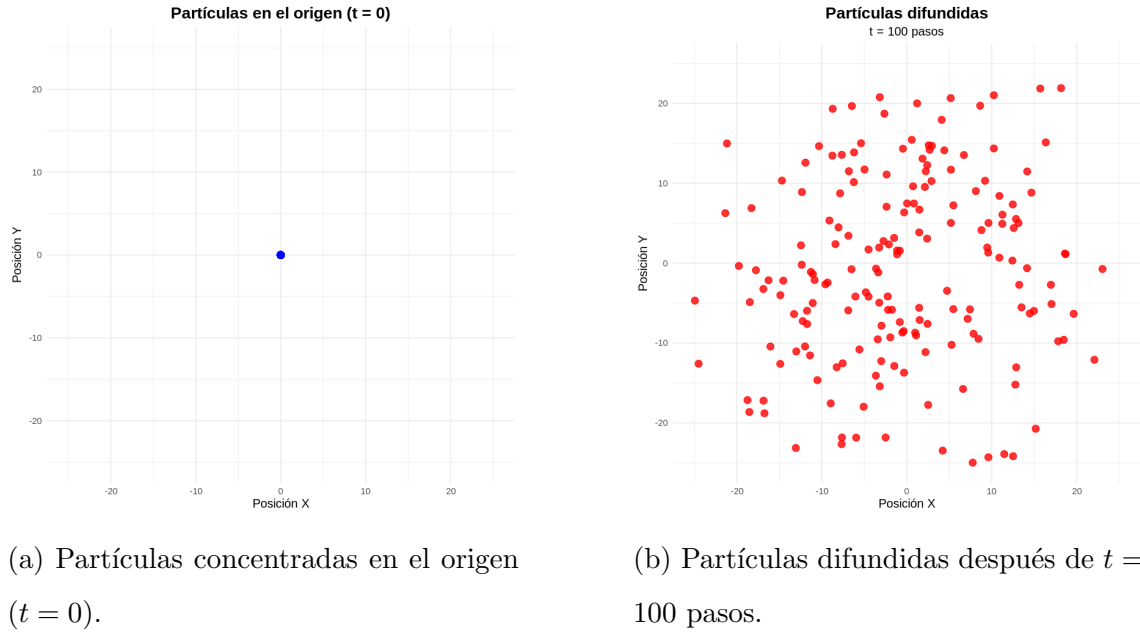


FIGURA 1.1: Simulación del movimiento browniano para $N = 200$ partículas. (a) Estado inicial con todas las partículas localizadas en el origen. (b) Estado final mostrando una distribución gaussiana característica de la difusión normal.

Dadas estas consideraciones, surge una generalización del modelo difusivo bajo el concepto de difusión anómala, que contiene como caso particular a los modelos que describen procesos gaussianos. Dicha generalización es aplicable a sistemas cuya dinámica se aparta de las hipótesis de homogeneidad y donde los estados anteriores de un proceso afectan a la evolución del mismo. Esto último se conoce como memoria temporal e implica que el sistema incumple la propiedad de Markov. Algunos procesos difusivos anómalos incluyen la dinámica subdifusiva de partículas en medios viscoelásticos o confinados, el transporte de moléculas en medios porosos y la dinámica intracelular en presencia de obstáculos [6, 7].

En particular, se ha observado que en medios biológicos complejos (tejidos, membranas celulares o medios intracelulares) la difusión puede mostrar comportamientos anómalos. Estas características incluyen una mayor probabilidad de desplazamientos largos en comparación con el caso gaussiano. A las distribuciones que describen estos procesos se les conoce como distribuciones de probabilidad con colas

pesadas y sugieren la presencia de eventos extremos [8]. Adicionalmente, coexisten múltiples escalas espaciales y temporales, asociadas a heterogeneidades estructurales del medio o a la acción simultánea de distintos mecanismos de transporte [7, 9].

En sistemas biológicos, la difusión anómala puede resultar de la interacción entre procesos rápidos a escala microscópica y dinámicas más lentas a escala mesoscópica o macroscópica. Estos mecanismos pueden ser la coexistencia entre el movimiento molecular o iónico [10, 11], el transporte intracelular [12], la reorganización tisular y la difusión a través de estructuras porosas [6]. En algunos casos, estas propiedades se manifiestan a través de autosemejanza de las heterogeneidades estructurales del medio, lo que sugiere una organización jerárquica y una estrecha relación con conceptos de geometría fractal.

Debido a las propiedades mencionadas, se requiere un marco teórico más general que el de la difusión normal. Lo anterior supondría que el proceso es isotrópico y homogéneo, por lo que evolucionaría de manera local sin la influencia de eventos pasados y sin correlaciones de largo alcance. En respuesta a estas limitaciones la modelación de la difusión anómala puede establecerse desde el marco teórico del cálculo fraccional, ya que permite trabajar con anisotropía y heterogeneidades del medio [7, 13].

Además de la memoria temporal, en sistemas heterogéneos existe la contraparte espacial conocida como no-localidad. Estas dos propiedades emergen de características específicas del sistema. Por un lado, los efectos de no-localidad están asociados con medios que presentan rugosidad, porosidad, granularidad, viscoelasticidad y turbulencia o donde la estructura del entorno permite interacciones a distancia. Por otro lado, los efectos de memoria son el resultado de procesos irreversibles, no ergódicos, no estacionarios y causales; así como la presencia de retroalimentación o sincronización en el sistema [14].

De este modo la ecuación de difusión fraccional surge como una extensión natural de la formulación clásica, al introducir operadores diferenciales de orden

no entero. Dichos operadores permiten incorporar de manera explícita efectos no locales en el espacio y efectos de memoria en el tiempo, característicos de sistemas no homogéneos y estructuralmente complejos [9, 13].

Desde una perspectiva teórica, la descripción cuantitativa de los procesos de transporte iónico en medios continuos puede abordarse, como una primera generalización, mediante la ecuación de Nernst–Planck (NP). Esta describe el flujo de especies cargadas como resultado de la difusión debida a gradientes de concentración y de la migración inducida por un campo eléctrico externo uniforme [15].

$$j_i(z, t) = -D \left[\frac{\partial}{\partial z} n_i(z, t) + \frac{z_i N q}{k_B T} \frac{\partial}{\partial z} V(z, t) \right], \quad i = +, - \quad (1.4)$$

donde $j_i(z, t)$ representa el flujo de la especie iónica i en la posición z y tiempo t ; D es el coeficiente de difusión; $n_i(z, t)$ es la concentración de iones de tipo i ; z_i es la valencia iónica ($z_+ = +1$ para cationes y $z_- = -1$ para aniones); N es la densidad de carga en equilibrio; q es la carga de prueba; k_B es la constante de Boltzmann; T la temperatura absoluta; y $V(z, t)$ el potencial eléctrico.

De forma más general, el modelo de Poisson–Nernst–Planck (PNP), acopla de manera consistente la ecuación de Poisson. En este marco, el campo eléctrico surge de la propia distribución espacial de carga. Esto permite describir sistemas en los que las interacciones electrostáticas y la concentración de carga tienen un papel relevante. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para estudiar el transporte iónico en electrolitos, membranas y dispositivos electroquímicos [15–17].

$$\frac{\partial^2 V(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{\rho(z, t)}{\varepsilon} \quad (1.5)$$

donde ε es la permitividad eléctrica del medio y $\rho(z, t)$ es la densidad de carga, definida como:

$$\rho(z, t) = q(n_+(z, t) - n_-(z, t)) \quad (1.6)$$

siendo $n_+(z, t)$ y $n_-(z, t)$ las concentraciones de iones positivos y negativos, respectivamente.

En situaciones donde las variaciones temporales del campo eléctrico son indespreciables —como en sistemas sometidos a excitaciones dependientes del tiempo o en el análisis de respuesta en frecuencia— resulta necesario extender el modelo PNP. Esto implica incorporar los efectos asociados a la corriente de desplazamiento y a la polarización del medio conduciendo a la formulación PNP-Maxwell, en la que el sistema PNP se complementa con la ley de Ampère–Maxwell y la ecuación de continuidad de la carga [18, 19].

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.7)$$

donde $\mathbf{B}$ es el campo magnético, μ_0 la permeabilidad del vacío, $\mathbf{J}$ la densidad de corriente total, ε la permitividad del medio y $\mathbf{E}$ el campo eléctrico. El término $\mu_0 \varepsilon \partial \mathbf{E} / \partial t$ representa la corriente de desplazamiento, responsable de los efectos dependientes del tiempo sobre la densidad de carga ρ .

Complementariamente, la ecuación de continuidad de la carga establece la conservación local de la carga eléctrica:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1.8)$$

El modelo PNPM implica resolver simultáneamente las ecuaciones de Nernst-Planck (1.4), la ecuación de Poisson (1.5) y la ecuación de continuidad (1.8), así como incorporar la corriente de desplazamiento dada la ley de Ampère–Maxwell (1.7), junto con las relaciones constitutivas apropiadas.

Estos tres modelos han sido generalizados al caso fraccionario, con el objetivo

de capturar efectos de memoria, transporte no local y dinámicas anómalas observadas experimentalmente. Diversos estudios han reportado que, cuando los modelos clásicos resultan insuficientes para describir las mediciones, el ajuste de parámetros con exponentes fraccionarios permite reproducir fielmente los datos experimentales. Este enfoque ha resultado particularmente útil en sistemas tan diversos como la respuesta de impedancia en celdas de cristal líquido [20], la difusión de gases en carbón [21] y la caracterización de supercapacitores mediante espectroscopia de impedancia [22]. Otras aplicaciones incluyen electrodos porosos, membranas iónicas y celdas electrolíticas [23, 24]. En todos estos casos el exponente fraccionario refleja la complejidad subyacente del sistema: heterogeneidades estructurales, efectos de memoria, correlaciones temporales y desviaciones sistemáticas respecto a las predicciones de los modelos clásicos de orden entero.

Una herramienta útil al abordar sistemas complejos es el análisis de respuesta en frecuencia, particularmente mediante la técnica de **espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS)**. En esta técnica, se excita al sistema con una señal armónica de pequeña amplitud —típicamente un potencial eléctrico de la forma $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ del orden de 10 mV— y se mide la corriente resultante $I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$ en régimen lineal. La relación entre ambas magnitudes en el dominio de la frecuencia define la impedancia compleja del sistema, $Z(\omega) = V(\omega)/I(\omega)$, cuya parte real e imaginaria contienen información sobre los procesos de transporte, almacenamiento de carga y disipación de energía. Mediante un barrido en frecuencia —que suele abarcar desde 2 Hz hasta 20 MHz— es posible separar y caracterizar distintos mecanismos físicos que operan en escalas temporales diferentes. Entre estos mecanismos se encuentran las corrientes de conducción y desplazamiento, la acumulación de carga en la interfaz electrodo-electrolito, la difusión (asociada a frecuencias bajas) y la relajación dieléctrica (frecuencias altas). Este enfoque permite, por tanto, revelar la dinámica del sistema en un amplio rango de escalas temporales sin necesidad de resolver explícitamente su evolución temporal completa [20, 22, 25].

Como resultado del análisis de la respuesta en frecuencia se obtiene la represen-

tación mediante circuitos equivalentes que consiste en aproximar el comportamiento eléctrico del sistema mediante combinaciones de elementos ideales y no ideales. Algunos de los elementos que se suelen utilizar incluyen resistencias, capacitores, memristores, cap-resistores, memductancias y elementos de fase constante (CPE) y de Warburg. Estos modelos buscan reproducir mecanismos biofísicos como la conducción, la concentración de carga, los procesos difusivos o la aportación de diferentes elementos estructurales [26, 27].

El modelo de Randles es uno de los circuitos equivalentes más empleados en sistemas electroquímicos. Fue propuesto originalmente para caracterizar los procesos que tienen lugar en la interfaz electrodo-electrolito, es decir, en la región donde ocurre el intercambio de carga entre un conductor eléctrico (el electrodo) y un medio iónico (el electrolito). En este modelo el sistema se representa mediante un circuito equivalente formado por una resistencia asociada a la interfaz electrodo-electrolito, en serie con una red en paralelo. Dicha red está compuesta por un elemento capacitivo que modela la acumulación de carga en la doble capa eléctrica formada en la interfaz, y un elemento resistivo que describe los procesos de transferencia de carga a través del electrolito [28, 29].

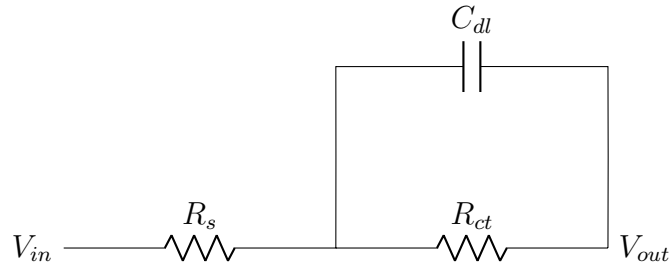


FIGURA 1.2: Circuito equivalente de Randles para la interfaz electrodo-electrolito. R_s es la resistencia asociada a la interfaz electrodo-electrolito, C_{dl} la capacitancia de la doble capa eléctrica y R_{ct} la resistencia de transferencia de carga asociada al electrolito.

La impedancia total del circuito se obtiene sumando la impedancia en serie R_s con la impedancia equivalente del paralelo $C_{dl} \parallel R_{ct}$. Recordando que la impedancia de un capacitor es $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$, la impedancia total del modelo de Randles es

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct}C_{dl}}. \quad (1.9)$$

Donde:

- $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular de la señal aplicada.
- j es la unidad imaginaria ($j^2 = -1$).

Desde los primeros estudios de EIS se reveló que, en el diagrama de Nyquist, los datos experimentales se desvían tanto del capacitor ideal como del arco semicircular esperado para un circuito RC simple. En su lugar, la respuesta mostraba sistemáticamente una depresión del semicírculo, evidenciando un comportamiento no ideal de la interfaz electrodo-electrolito. Dolin y Ershler documentaron estas desviaciones por primera vez durante la década de 1940 en sus trabajos sobre la cinética de electrodos, y posteriormente fueron analizadas en profundidad por Grahame en 1947 en sus estudios sobre la capacitancia de la doble capa eléctrica [30,31]. Estas desviaciones han sido atribuidas en numerosas investigaciones a factores como la rugosidad superficial del electrodo, heterogeneidades químicas, distribución de tiempos de relajación y efectos de memoria. Esto motivó la introducción de elementos con dependencia en frecuencia de tipo ley de potencia, caracterizados por exponentes fraccionarios, dando origen al elemento de fase constante (Constant Phase Element, CPE) [32–35].

La impedancia de este elemento viene dada por:

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (1.10)$$

donde Q es una constante con unidades de $\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha-1}$, ω es la frecuencia angular, $j = \sqrt{-1}$ la unidad imaginaria y α el exponente fraccionario ($0 \leq \alpha \leq 1$). El CPE permite interpolar entre un comportamiento puramente resistivo cuando $\alpha = 0$ ($Z =$

$1/Q$), y un comportamiento puramente capacitivo cuando $\alpha = 1$ ($Z = 1/(j\omega Q)$, identificando $Q = C$). Para valores intermedios de α , el elemento captura la depresión del semicírculo observada experimentalmente en los diagramas de Nyquist [33].

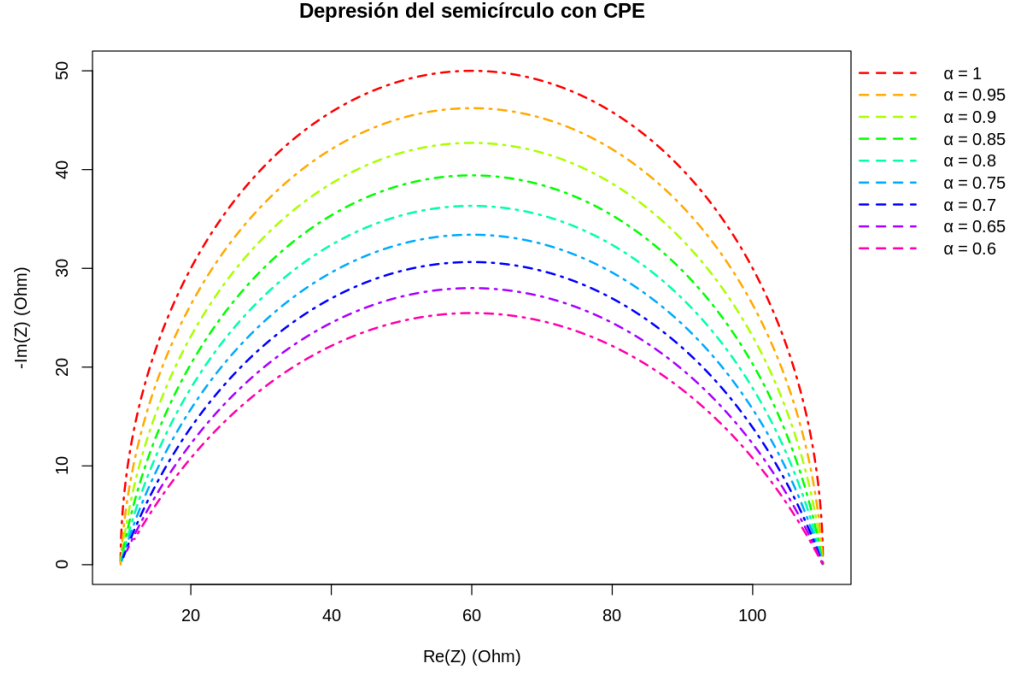


FIGURA 1.3: Diagrama de Nyquist del circuito $R_s + (R_{ct} \parallel \text{CPE})$ para distintos valores del exponente fraccionario α . Cuando $\alpha = 1$ se recupera el semicírculo ideal correspondiente a un capacitor puro. Para $\alpha < 1$ el arco se deprime progresivamente, reflejando un comportamiento capacitivo no ideal.

Así como el diagrama de Nyquist visualiza la impedancia en el plano complejo, el análisis en el dominio de la frecuencia —mediante el diagrama de Bode— desglosa la respuesta del sistema en sus componentes de magnitud $|Z(\omega)|$ y fase $\angle Z(\omega)$. Esta representación resulta particularmente útil para identificar el origen de la no idealidad: mientras que un capacitor ideal presenta una fase constante de -90° , la presencia de un CPE introduce un ángulo de fase $-\alpha 90^\circ$, independiente de la frecuencia, cuyo valor refleja directamente la depresión del semicírculo observada en Nyquist y cuantifica fenómenos como heterogeneidad superficial o efectos de memoria [25, 34, 35].

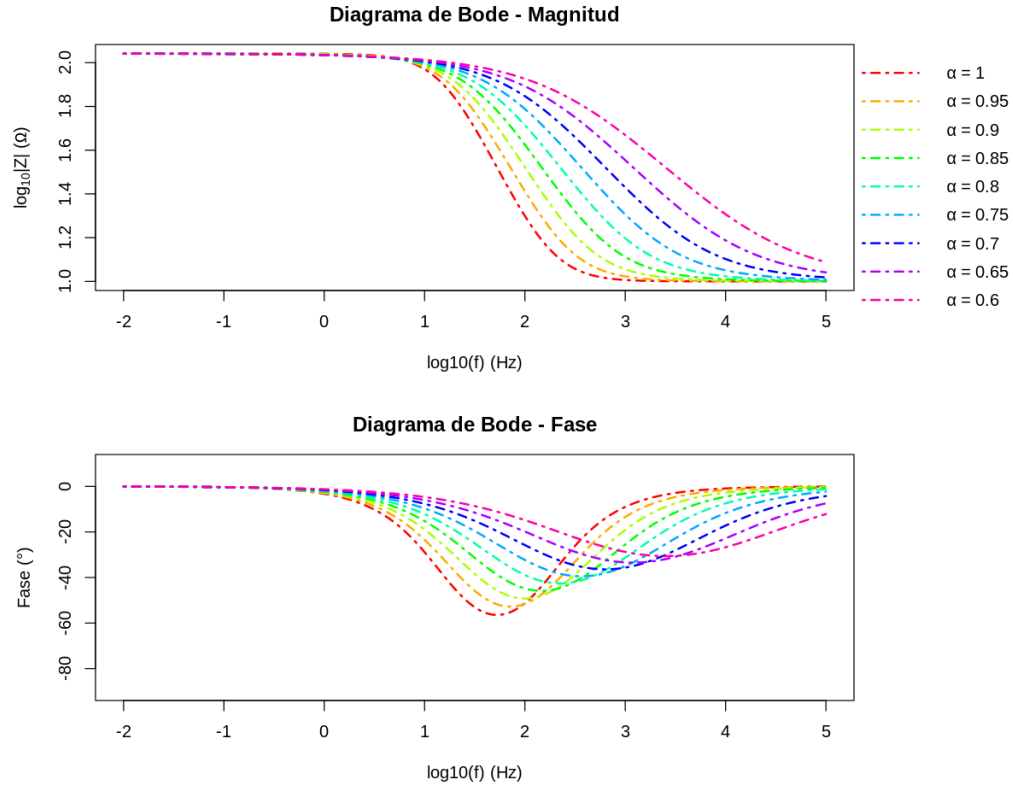


FIGURA 1.4: Diagrama de Bode del circuito $R_s + (R_{ct} \parallel \text{CPE})$ para distintos valores del exponente fraccionario α . La gráfica superior muestra la magnitud $|Z(\omega)|$, mientras que la inferior presenta la fase $\angle Z(\omega)$. A medida que α disminuye, la transición en magnitud se suaviza y el mínimo de fase se desplaza, evidenciando un comportamiento capacitivo no ideal característico de sistemas con dispersión de constantes de tiempo.

De manera análoga, las limitaciones impuestas por el transporte difusivo de especies iónicas en el electrolito o en el interior de electrodos porosos se modelan comúnmente mediante el elemento de Warburg [25, 29]. Este término introduce una dependencia característica de la impedancia con la raíz cuadrada de la frecuencia. Lo anterior captura la naturaleza no estacionaria del proceso de difusión y es especialmente relevante en el régimen de bajas frecuencias, donde la dinámica del sistema está dominada por el transporte de masa.

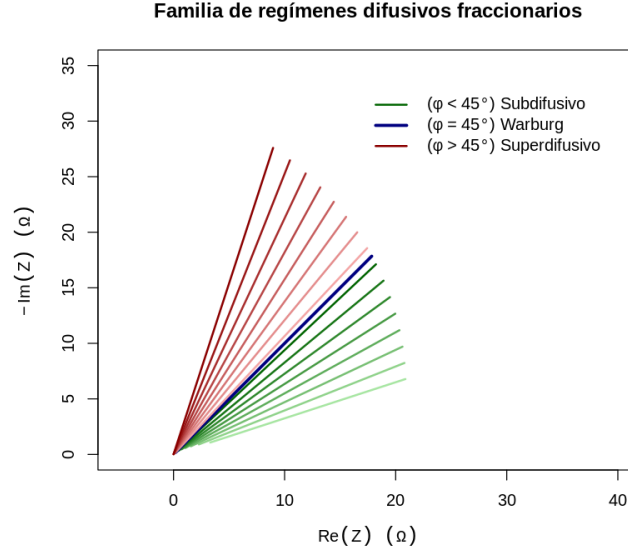


FIGURA 1.5: Familia de regímenes difusivos fraccionarios representados en el diagrama de Nyquist. Las curvas en tonos verdes corresponden a regímenes subdifusivos ($\phi < 45^\circ$), la curva azul representa el caso clásico de Warburg ($\phi = 45^\circ$), y las curvas en tonos rojos muestran regímenes superdifusivos ($\phi > 45^\circ$).

En condiciones de difusión semi-infinita, donde el espesor de la capa de difusión excede significativamente la longitud de difusión $\sqrt{D/\omega}$, la impedancia de Warburg presenta la forma:

$$Z_W(\omega) = \frac{A_W}{\sqrt{j\omega}} \quad (1.11)$$

donde A_W es el coeficiente de Warburg y ω la frecuencia angular. Cuando la difusión está confinada a un espesor finito L , la impedancia de Warburg correspondiente viene dada por:

$$Z_{W,f}(\omega) = \frac{A_W}{\sqrt{j\omega}} \tanh\left(L\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \quad (1.12)$$

El CPE y el elemento de Warburg, en conjunto, permiten definir el modelo de Randles generalizado (Figura 1.6), ampliamente utilizado en el análisis de datos

experimentales de EIS. Esta generalización permite describir de forma más precisa la respuesta de sistemas electroquímicos complejos y conectar los parámetros del circuito equivalente con los mecanismos físicos subyacentes [26, 28, 33]. Este modelo se ha sido utilizado tanto en aplicaciones industriales, como el diseño y diagnóstico de baterías, supercapacitores, celdas de combustible y sensores electroquímicos, como en estudios experimentales basados en EIS [36, 37].

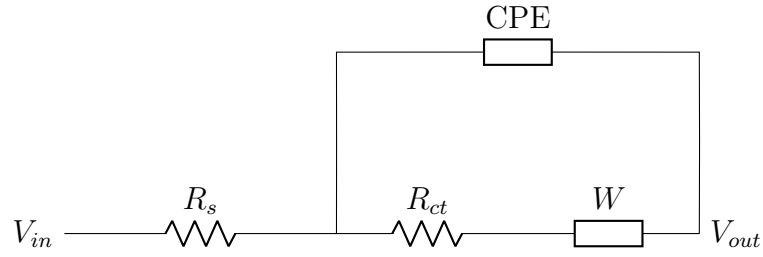


FIGURA 1.6: Circuito equivalente de Randles generalizado. CPE es el elemento de fase constante, y W el elemento de Warburg.

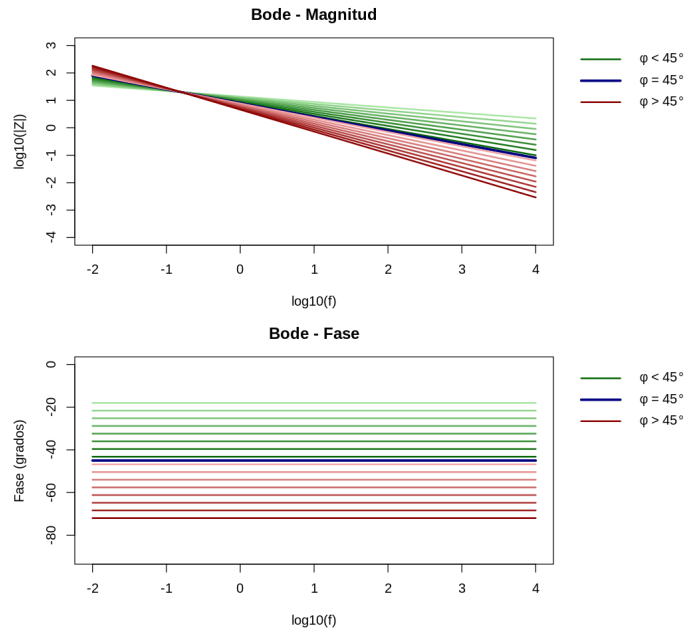


FIGURA 1.7: Familia de regímenes difusivos fraccionarios representados en el diagrama de Bode (magnitud y fase). En la gráfica superior se observa que la magnitud sigue una ley de potencias $|Z| \propto \omega^{-\alpha}$, cuya pendiente depende del orden fraccionario. En la gráfica inferior, la fase permanece constante e igual a $\phi = -\alpha 90^\circ$.

El análisis en el dominio de la frecuencia permite, a partir de la respuesta compleja del sistema, determinar los parámetros característicos del modelo de Randles [38, 39]. Esto es, obtener la resistencia de la interfaz electrodo-electrolito, la resistencia asociada a la transferencia de carga, los parámetros de la doble capa eléctrica—sea una capacitancia ideal o un CPE—, así como los coeficientes del término de Warburg.

La formulación en el dominio de la frecuencia resulta conveniente, ya que transforma ecuaciones diferenciales acopladas en relaciones algebraicas complejas. Esto facilita tanto la interpretación física de los procesos dominantes como el ajuste de parámetros a partir de datos experimentales [29]. Sin embargo, ciertos elementos imponen algunas restricciones; por ejemplo, el elemento de Warburg clásico conduce necesariamente a una recta con pendiente fija de 45° en el diagrama de Nyquist. Lo anterior puede resultar insuficiente para describir respuestas experimentales que exhiben desviaciones sistemáticas asociadas a efectos de memoria en frecuencias bajas [23, 24].

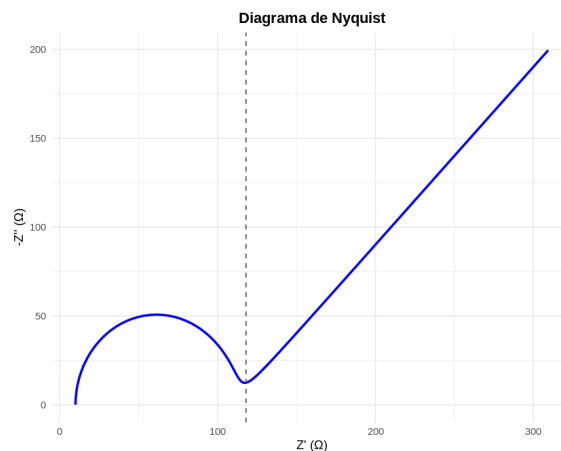


FIGURA 1.8: Diagrama de Nyquist para el modelo de Randles generalizado con elemento de Warburg. La línea vertical punteada separa los dos regímenes de comportamiento: **Región izquierda:** Altas frecuencias, dominio de corriente de desplazamiento. **Región derecha:** Bajas frecuencias, dominio de corriente de conducción.

Recientemente, se han propuesto modelos que buscan establecer una conexión más directa entre la dinámica difusiva microscópica y la impedancia eléctrica macroscópica. Esto último en contraste con los enfoques empíricos basados en circuitos equivalentes. Por lo que se busca obtener la impedancia de manera explícita a partir de ecuaciones de transporte derivadas de primeros principios, evitando la introducción de parámetros cuya interpretación física resulte ambigua [9].

En particular, Evangelista y Lenzi (2018) desarrollaron un modelo basado en PNP, en el cual consideran efectos de adsorción en las fronteras del sistema. Esto consiste en la formación de películas delgadas debido a la captura temporal de especies iónicas en las superficies que delimitan el dominio, lo que modifica las condiciones de frontera y afecta de manera significativa la respuesta eléctrica. Dicho enfoque considera explícitamente la difusión fraccionaria, con el fin de modelar la presencia de memoria y transporte no local [9]. En este modelo, la respuesta en frecuencia constituye un caso particular de la solución general de la ecuación de difusión fraccionaria. Además, se presenta una formulación cerrada que permite expresar la impedancia eléctrica en función de un exponente fraccionario asociado al grado de memoria del sistema [40].

Por otro lado, el estudio de la difusión anómala ha dado lugar al desarrollo de soluciones generales de la ecuación de difusión fraccionaria en términos de funciones especiales. En este marco, Metzler y Klafter (2000) propusieron una solución explícita de la ecuación de difusión fraccionaria homogénea en términos de la función H de Fox. Dicha solución permite describir una amplia clase de regímenes subdifusivos [7]. Estos regímenes se caracterizan por una propagación más lenta que la difusión normal lo refleja la presencia de obstáculos ó atrapamientos prolongados. Por el contrario, si se consideran regímenes superdifusivos, habría desplazamientos largos favorecidos por la estructura del medio.

Las soluciones de los casos subdifusivo y superdifusivo de la ecuación de difusión fraccionaria resultan particularmente adecuadas para el análisis de procesos no

estacionarios. En estos procesos las propiedades estadísticas del sistema dependen del tiempo y evolucionan junto con la dinámica del transporte [7]. En este sentido, los sistemas biológicos constituyen un escenario natural para la manifestación de dinámicas difusivas no convencionales. Los tejidos vegetales, en particular, representan un ejemplo clásico de sistemas complejos, en los cuales los procesos de transporte iónico desempeñan un papel fundamental en la generación de respuestas fisiológicas macroscópicas. Esto último implica cambios observables y/o medibles a diferentes escalas, ya sea a nivel del órgano o del organismo completo, tales como variaciones de potencial eléctrico o modificaciones en la presión interna de los tejidos [11, 41–43].

Un caso de especial interés para este trabajo es la planta leguminosa *Mimosa pudica* L., 1753, que es capaz de realizar movimientos foliares rápidos en respuesta a estímulos externos. Dichos movimientos consisten en el plegamiento casi inmediato de sus hojas tras una perturbación, y están asociados a cambios en la presión osmótica interna de las células vegetales, que se conoce como turgencia [12, 41].

La turgencia depende directamente de la concentración y redistribución de iones y solutos a través de las membranas celulares desde espacios intracelulares a espacios intersticiales y viceversa. El cambio de turgencia es un proceso mediado por canales iónicos y bombas electrogénicas (como la H^+ -ATPasa) que generan potenciales eléctricos y gradientes de concentración, fundamentales para la respuesta motora [10, 11, 42].

Ante un estímulo externo, la activación coordinada de canales iónicos y bombas electrogénicas desencadena una rápida redistribución de cargas y especies iónicas a través de las membranas del pulvínulo. Este proceso modifica el potencial eléctrico transmembranal y los gradientes electroquímicos, promoviendo el flujo de iones hacia el exterior celular [43].

Como resultado de la liberación de iones, se produce un movimiento osmóticamente inducido de agua fuera de las células motoras, lo que conduce a una disminución de la turgencia. Lo anterior reduce la fuerza interna que mantiene la rigidez del

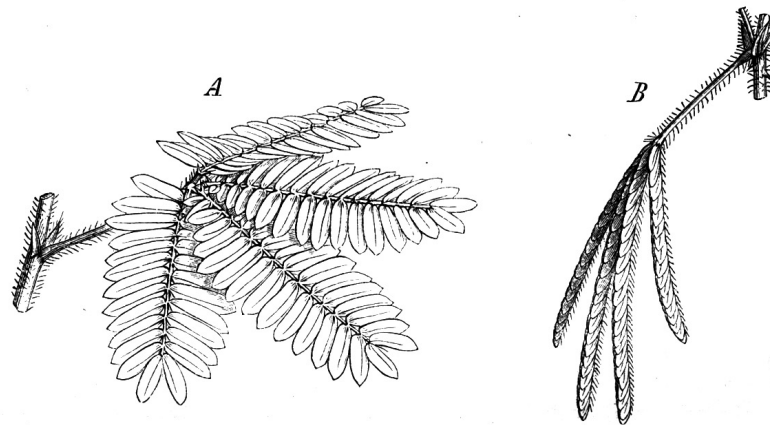


Fig. 41. *Mimosa pudica* L. A im ungereizten Zustande (Tagstellung); B nach einer Erschütterung (auch Nachtstellung) (1/2). (Nach Sachs.)

FIGURA 1.9: Ilustración botánica de *Mimosa Pudica* L., 1753 [44].

pulvínulo, lo que provoca la respuesta mecánica observable a nivel macroscópico [42].

Experimentalmente, se observa que ante estímulos repetidos la amplitud del movimiento disminuye progresivamente hasta desaparecer. Lo anterior evidencia la presencia de memoria e histéresis en el sistema. Además, la dinámica de estos procesos ocurre en un medio altamente heterogéneo, compuesto por distintos tipos celulares, paredes celulares, vacuolas y espacios intercelulares, lo que introduce múltiples escalas espaciales y temporales en el transporte iónico. A su vez, coexisten distintos tiempos característicos de excitación, relajación y recuperación, así como procesos de redistribución iónica y reequilibrio osmótico. [10–12, 41, 43].

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En tejidos como el pulvínulo de *Mimosa pudica*, las mediciones de EIS revelan comportamientos que son parcialmente descritos por modelos convencionales basados en difusión normal o en circuitos equivalentes simples.

Modelos empíricos ampliamente utilizados, como el modelo de Randles, logran reproducir parcialmente la respuesta experimental en ciertas ventanas de frecuencia.

La limitación radica en que no establecen una conexión explícita con las ecuaciones de transporte subyacentes, lo que limita la interpretación física de los parámetros ajustados. Además se complica la capacidad para describir la evolución del sistema bajo excitaciones no estacionarias.

Si bien existen formulaciones más generales basadas en el formalismo PNP y sus extensiones fraccionarias, la relación sistemática entre la ecuación de difusión fraccionaria y la impedancia eléctrica experimental permanece incompleta. En consecuencia, persiste el problema de construir un modelo matemático que conecte de manera explícita la dinámica difusiva fraccionaria con la respuesta eléctrica macroscópica del sistema.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La respuesta mecánica de *Mimosa pudica* asociada a los cambios de turgencia en las células del pulvínulo, representa un fenómeno adecuado para el estudio de los mecanismos biofísicos que gobiernan la dinámica en sistemas vegetales, al ser una respuesta observable, rápida y reproducible. A pesar de que este sistema ha sido estudiado fisiológicamente, persisten limitaciones importantes en la modelación matemática de su comportamiento dinámico.

Si bien los modelos difusivos clásicos logran describir el transporte en sistemas ideales, resultan insuficientes cuando se aplican a tejidos biológicos complejos. En estos medios, la naturaleza altamente heterogénea y la presencia de múltiples escalas espacio-temporales no permiten capturar la dinámica del sistema mediante difusión normal. En este sentido, los modelos de transporte de carga basados en el formalismo PNPM fraccionario podrían ofrecer una descripción más amplia. A su vez, los modelos difusivos reportados en la literatura se restringen al caso homogéneo por lo que es necesario extender el análisis al caso general incorporando un término de fuente asociado a la actividad celular de *Mimosa pudica*.

La presente tesis se justifica por la necesidad de desarrollar un modelo que conecte la descripción microscópica del transporte iónico con la respuesta macroscópica medida experimentalmente. Se busca, además de reproducir datos experimentales, dotar de un significado físico claro a los parámetros del modelo, incluyendo el orden fraccionario. Finalmente, el estudio propuesto permite evaluar la posible aplicación de los modelos de difusión fraccionaria en otros sistemas biológicos.

1.4 HIPÓTESIS

El transporte iónico asociado a los cambios de turgencia del pulvínulo de *Mimosa pudica* es descrito de manera adecuada mediante un modelo de difusión fraccionaria. A partir de este modelo es posible derivar una expresión de la impedancia eléctrica capaz de reproducir la respuesta experimental medida mediante espectroscopia de impedancia eléctrica incorporando efectos de memoria del sistema.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 GENERAL

Desarrollar un modelo biofísico de difusión anómala basado en el cálculo fraccionario que permita describir el transporte iónico asociado a los cambios de turgencia en el pulvínulo de *Mimosa pudica*, y derivar a partir de dicho modelo una expresión para la impedancia eléctrica del sistema. Así como realizar la validación del modelo a partir datos experimentales obtenidos mediante espectroscopia de impedancia eléctrica.

1.5.2 ESPECÍFICOS

- Formular un modelo de transporte iónico basado en el formalismo de Poisson-Nernst-Planck que incorpore derivadas fraccionarias para describir procesos de difusión anómala en tejidos vegetales e incluir los efectos de la corriente de desplazamiento mediante el acoplamiento con las ecuaciones de Maxwell.
- Resolver la ecuación de difusión fraccionaria no homogénea asociada al modelo propuesto, empleando funciones especiales, como la hipergeométrica confluyente y la H de Fox, para caracterizar la dinámica temporal y espacial del transporte iónico en presencia de fuentes.
- Derivar una expresión analítica de la impedancia eléctrica a partir del modelo difusivo propuesto, estableciendo una conexión directa entre los parámetros del modelo y la respuesta en frecuencia del sistema a través del ajuste a datos experimentales de EIS obtenidos en *Mimosa pudica*.

Con el fin de proporcionar una visión general del enfoque adoptado en esta tesis para alcanzar dichos objetivos, en la Figura 1.10 se presenta un diagrama de flujo que resume las etapas principales de la metodología empleada.

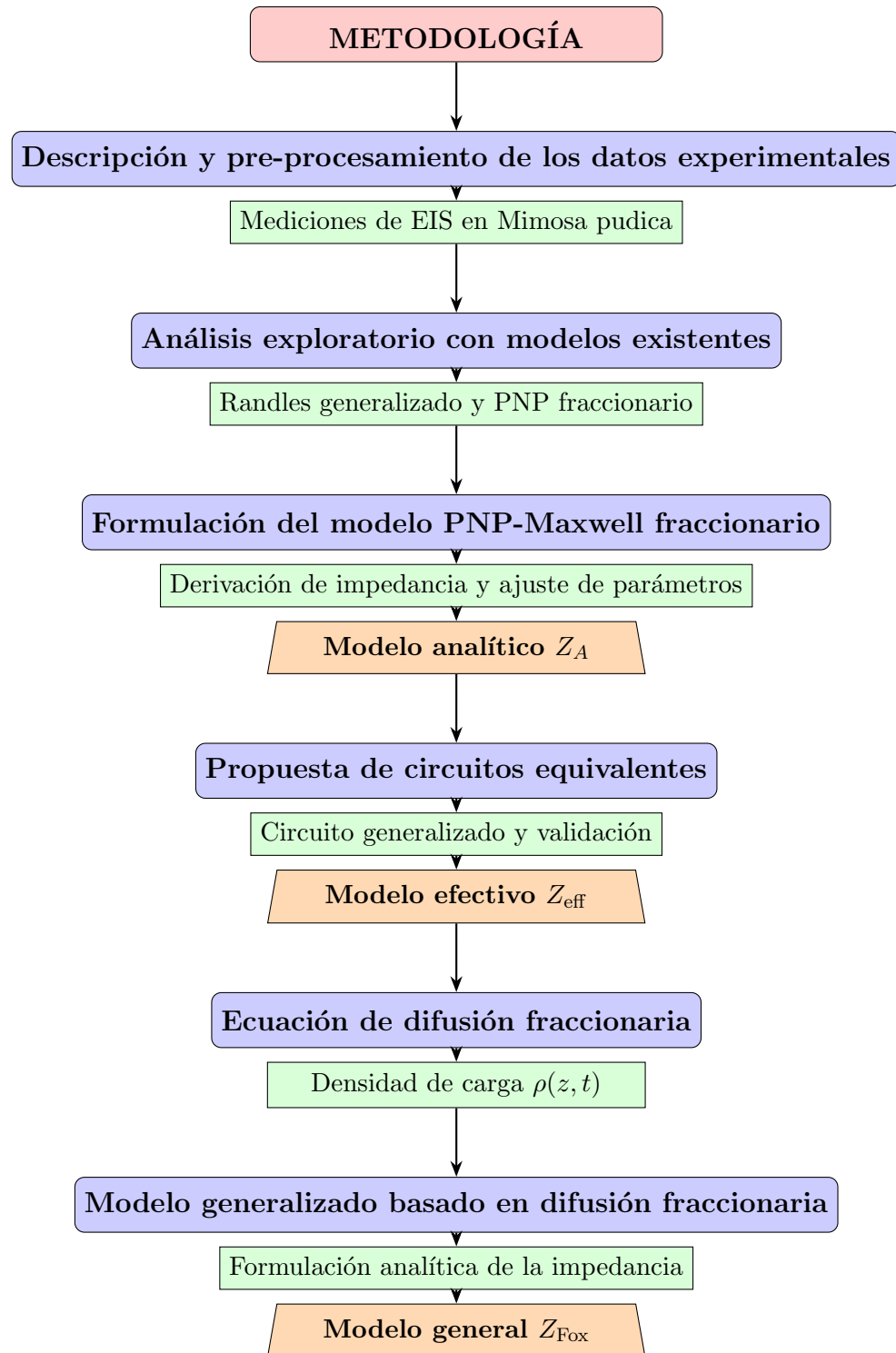


FIGURA 1.10: Diagrama de flujo de la metodología.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

El modelado científico proporciona el marco de trabajo que permite traducir fenómenos físicos en representaciones matemáticas susceptibles a análisis e interpretación. Dada la complejidad de los sistemas biológicos, la modelación requiere de herramientas como las funciones especiales, operadores generalizados y formalismos como el cálculo fraccional. En este capítulo se presentan las bases de estas herramientas y diversos conceptos que serán de utilidad en el desarrollo de los modelos propuestos en este trabajo.

2.1 CÁLCULO FRACCIONARIO DE ORDEN ARBITRARIO

El cálculo fraccionario es una generalización del cálculo clásico que extiende el concepto de derivadas e integrales a órdenes no enteros. Mientras que en el cálculo ordinario se consideran derivadas de tipo: $\frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}, \dots, \frac{d^n}{dx^n}$, el cálculo fraccionario permite definir operadores de orden arbitrario, incluyendo valores reales [9, 13].

Dependiendo del proceso de generalización del operador diferencial, se obtienen diversas definiciones de derivadas fraccionarias, entre las más utilizadas se encuentran las de Riemann–Liouville ($^{RL}D^\alpha$) y Caputo ($^CD^\alpha$), cada una con propiedades particulares que las hacen adecuadas para distintos contextos físicos y matemáticos.

2.1.0 FORMULACIÓN DE LAS DERIVADAS FRACCIONARIAS

La generalización del cálculo clásico a órdenes no enteros parte de la representación de la integral múltiple (enésima) como una única integral. Considérese la integral iterada de orden $n \in \mathbb{N}$ de una función f :

$${}_a I^n f(x) = \int_a^x \int_a^{x_{n-1}} \cdots \int_a^{x_1} f(x_0) dx_0 \cdots dx_{n-1}. \quad (2.1)$$

Esta expresión puede reducirse a una integral de convolución mediante la fórmula de Cauchy [13]. Dicha fórmula establece que:

$${}_a I^n f(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_a^x (x-\xi)^{n-1} f(\xi) d\xi. \quad (2.2)$$

La generalización de este resultado para órdenes no enteros es inmediata si se reemplaza el factorial por la función Gamma y el exponente entero $n-1$ por un exponente real $\alpha-1$. Esto da lugar a la definición de la integral fraccionaria de orden $\alpha > 0$:

$${}_a I^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-\xi)^{\alpha-1} f(\xi) d\xi. \quad (2.3)$$

Una vez definida la integral fraccionaria, se puede construir la derivada de orden fraccionario como una derivada de orden entero seguida de una integral fraccionaria. Sea $\alpha > 0$ y sea $n = \lceil \alpha \rceil$ el menor entero mayor que α . Entonces se puede escribir:

$$D^\alpha = D^n D^{\alpha-n} = \frac{d^n}{dx^n} {}_a I^{n-\alpha}. \quad (2.4)$$

De esta relación surgen dos definiciones fundamentales, que difieren en el orden en que se aplican la derivación entera y la integración fraccionaria.

2.1.1 DERIVADA FRACCIONARIA DE RIEMANN-LIOUVILLE

La derivada fraccionaria de Riemann-Liouville se define aplicando primero la integral fraccionaria y luego la derivada de orden entero. Para $n - 1 < \alpha < n$, con $n \in \mathbb{N}$, se tiene:

$${}^{RL}D_a^\alpha f(t) = \frac{d^n}{dt^n} \left[\frac{1}{\Gamma(n - \alpha)} \int_a^t (t - \tau)^{n-\alpha-1} f(\tau) d\tau \right]. \quad (2.5)$$

2.1.2 DERIVADA FRACCIONARIA DE CAPUTO

La derivada fraccionaria de Caputo, por su parte, invierte el orden de las operaciones: primero se deriva la función en el sentido ordinario y luego se aplica la integral fraccionaria. Para $n - 1 < \alpha < n$, con $n \in \mathbb{N}$, se define:

$${}^CD_a^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(n - \alpha)} \int_a^t (t - \tau)^{n-\alpha-1} f^{(n)}(\tau) d\tau. \quad (2.6)$$

2.1.2 DIFERENCIAS ENTRE OPERADORES

Una primera discrepancia entre las definiciones de Riemann-Liouville y Caputo se presenta en el caso de las funciones constantes. Para una función $f(t) = cte$, la derivada de Riemann-Liouville no es nula:

$${}^{RL}D_a^\alpha f(t) = \frac{cte}{\Gamma(1 - \alpha)} (t - a)^{-\alpha} \neq 0, \quad (2.7)$$

mientras que la derivada de Caputo sí lo es:

$${}^CD_a^\alpha f(t) = 0. \quad (2.8)$$

Otra de las principales diferencias entre ambos operadores es la formulación de la transformada de Laplace. Para la derivada de Riemann-Liouville, con $n - 1 < \alpha < n$, se tiene:

$$\mathcal{L}\{ {}^{RL}D_0^\alpha f(t) \} = s^\alpha F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k [{}^{RL}D_0^{\alpha-k-1} f(t)]_{t=0} \quad (2.9)$$

donde $F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}$ y ${}^{RL}D_0^{\alpha-k-1}$ es un operador integral fraccionario. En contraste, la transformada de Laplace de la derivada de Caputo involucra únicamente condiciones iniciales de orden entero:

$$\mathcal{L}\{ {}^CD_0^\alpha f(t) \} = s^\alpha F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\alpha-k-1} f^{(k)}(0). \quad (2.10)$$

Esta última propiedad simplifica considerablemente la resolución de problemas de valor inicial, siendo la derivada de Caputo la definición más utilizada en aplicaciones de sistemas físicos.

2.1.3 IMPLICACIONES FÍSICAS DEL CÁLCULO FRACCIONAL

MEMORIA .— La aplicación del operador fraccionario respecto a la variable temporal introduce efectos de memoria en la dinámica del sistema. Esto implica que la evolución del proceso en un instante dado depende de la historia completa ponderada mediante un núcleo de memoria $(t - \tau)^{n-\alpha-1}$ asignando mayor peso a los eventos recientes.

NO-LOCALIDAD .— Cuando se aplica el operador fraccionario con respecto a la variable espacial, la dinámica resultante es no-local (en contraparte con la memoria temporal). Esto implica que el flujo o la evolución en un punto del espacio depende de la configuración del sistema en las demás regiones y cuya contribución está ponderada a través de un núcleo $(x - \xi)^{n-\alpha-1}$.

TABLA 2.1: Implicaciones físicas asociadas al cálculo fraccionario

Concepto	Propiedades del sistema
Memoria	La dinámica depende de la historia completa del sistema mediante un núcleo de memoria. ■ Procesos irreversibles ■ Sistemas no ergódicos ■ Procesos no estacionarios ■ Presencia de retroalimentación o sincronización
No-localidad	La respuesta del sistema depende de contribuciones espaciales mediante un núcleo de no-localidad. ■ Rugosidad estructural ■ Porosidad ■ Granularidad ■ Comportamiento viscoelástico ■ Dinámica turbulenta

FRACTALIDAD .— La no-localidad y la memoria pueden interpretarse como manifestaciones de autosemejanza y fractalidad (o cuasi-fractalidad) en el medio. Esto implica que la dinámica no está controlada por una sola escala de tiempo (τ) o espacio (ℓ), sino por una distribución de múltiples escalas que contribuyen de forma colectiva a la dinámica del sistema.

DIMENSIONALIDAD .— A diferencia de las derivadas enteras, las derivadas fraccionarias modifican explícitamente las unidades físicas, ya que una derivada temporal de orden α introduce un factor dimensional proporcional a $[T]^{-\alpha}$ ($[L]^{-\alpha}$ en el caso espacial). En consecuencia, los parámetros adquieren dimensiones que dependen del orden fraccionario.

2.1.4 TRANSFORMACIONES INTEGRALES

2.1.4.1 TRANSFORMADA DE LAPLACE

Las transformaciones integrales, en particular la transformada de Laplace, son una herramienta fundamental en la resolución de ecuaciones diferenciales fraccionarias (EDF), ya que permiten convertir relaciones diferenciales en el dominio temporal en expresiones algebraicas en el dominio complejo. En la sección anterior se presentó la definición de las transformadas de Laplace de las derivadas fraccionarias en los sentidos de Riemann–Liouville (2.9) y Caputo (2.10).

2.1.4.2 TRANSFORMADA DE MELLÍN

Adicionalmente, existe una relación entre las transformadas de Mellin y Laplace que permite conectar representaciones en distintas escalas (s y s'). En particular, la transformada de Mellin de una función puede expresarse como una integral ponderada de su transformada de Laplace [9]. Para el caso de la función $f(z, t)$, dicha relación puede escribirse como:

$$\mathcal{M}\{f(z, t)\}(s') = \frac{1}{\Gamma(1 - s')} \int_0^\infty s^{-s'} \mathcal{L}\{f(z, t)\}(s) ds. \quad (2.11)$$

La transformada inversa de Mellin permite recuperar la función original a partir de su representación en el espacio complejo. Dada la transformada de Mellin

$\mathcal{M}\{g(x)\}(s)$, la función $g(x)$ se obtiene mediante la integral de contorno:

$$g(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} x^{-s} \mathcal{M}\{g(x)\}(s) ds, \quad (2.12)$$

donde $s \in \mathbb{C}$ y la constante real c se elige de tal forma que el contorno de integración se sitúe dentro de la franja de convergencia de la transformada.

2.1.4.3 TRANSFORMADA DE FOURIER

Para ecuaciones diferenciales fraccionarias en el tiempo y enteras en el espacio la transformación de Fourier de la derivada enésima de una función suficientemente regular $f(x)$, se puede expresar como

$$\mathcal{F} \left\{ \frac{d^n}{dx^n} f(x) \right\} = (ik)^n \hat{f}(k), \quad (2.13)$$

donde $\hat{f}(k) = \mathcal{F}\{f(x)\}$ denota la transformada de Fourier de $f(x)$, y k es la variable en el espacio de frecuencias [45].

2.2 RESPUESTA EN FRECUENCIA E IMPEDANCIA

2.2.0 PENDIENTE DE $|Z|$

En los diagramas de Bode, la pendiente del módulo de la impedancia en escala logarítmica proporciona información sobre el mecanismo dominante en cada régimen de frecuencia. En particular, si el sistema presenta un comportamiento de tipo potencia

$$|Z(\omega)| \sim \omega^{-\alpha}, \quad (2.14)$$

entonces la pendiente en escala logarítmica viene dada por:

$$\frac{d \log |Z(\omega)|}{d \log \omega} = -\alpha. \quad (2.15)$$

2.2.0 FASE DE $|Z|$

La fase de la impedancia $\phi(\omega) = \arg Z(\omega)$ describe el desfase entre la excitación aplicada y la respuesta del sistema, y proporciona información sobre el carácter dinámico del proceso. Para sistemas con comportamiento de tipo potencia:

$$Z(\omega) \sim (i\omega)^{-\alpha}, \quad (2.16)$$

la fase es independiente de la frecuencia y viene dada por:

$$\phi(\omega) = -\alpha \frac{\pi}{2}. \quad (2.17)$$

2.2.0 INTERPRETACIÓN FÍSICA DE LA PENDIENTE Y FASE DE LA IMPEDANCIA

Una pendiente cercana a cero ($\alpha \approx 0$) corresponde a un comportamiento resistivo, mientras que una pendiente cercana a -1 ($\alpha \approx 1$) es característica de una respuesta capacitiva ideal. Valores de fase cercanos a 0 corresponden a respuestas predominantemente resistivas, mientras que una fase cercana a $-\frac{\pi}{2}$ es característica de un comportamiento capacitivo ideal. En ambos casos (pendiente y fase) valores intermedios ($0 < \alpha < 1$, $0 > \phi > -\frac{\pi}{2}$) indican la presencia de distribuciones de tiempos de relajación, heterogeneidad estructural o efectos de memoria [23, 25, 32].

Régimen	Pendiente ($-\alpha$)	Fase
Resistivo	$\alpha \approx 0$	$\phi \approx 0$
Capacitivo	$\alpha \approx 1$ (pendiente ≈ -1)	$\phi \approx -\frac{\pi}{2}$
Intermedio	$0 < \alpha < 1$	$0 > \phi > -\frac{\pi}{2}$

TABLA 2.2: Relación entre la pendiente, la fase y regímenes físicos.

2.3 BASES DEL SISTEMA BIOLÓGICO

2.3.1 ANATOMÍA DE *Mimosa pudica*

Mimosa pudica es una planta leguminosa con órganos motores denominados pulvínulos, localizados en la base de los pecíolos, la pinna o pínula y los folíolos (pulvínulo principal, secundario y terciario, respectivamente). Estos órganos están constituidos por tejido parenquimático especializado y cuentan con una organización anatómica diferenciada en regiones flexoras y extensoras, responsables del movimiento seismonástico. En la Figura 2.1 se muestra la ubicación de los componentes anatómicos mencionados.

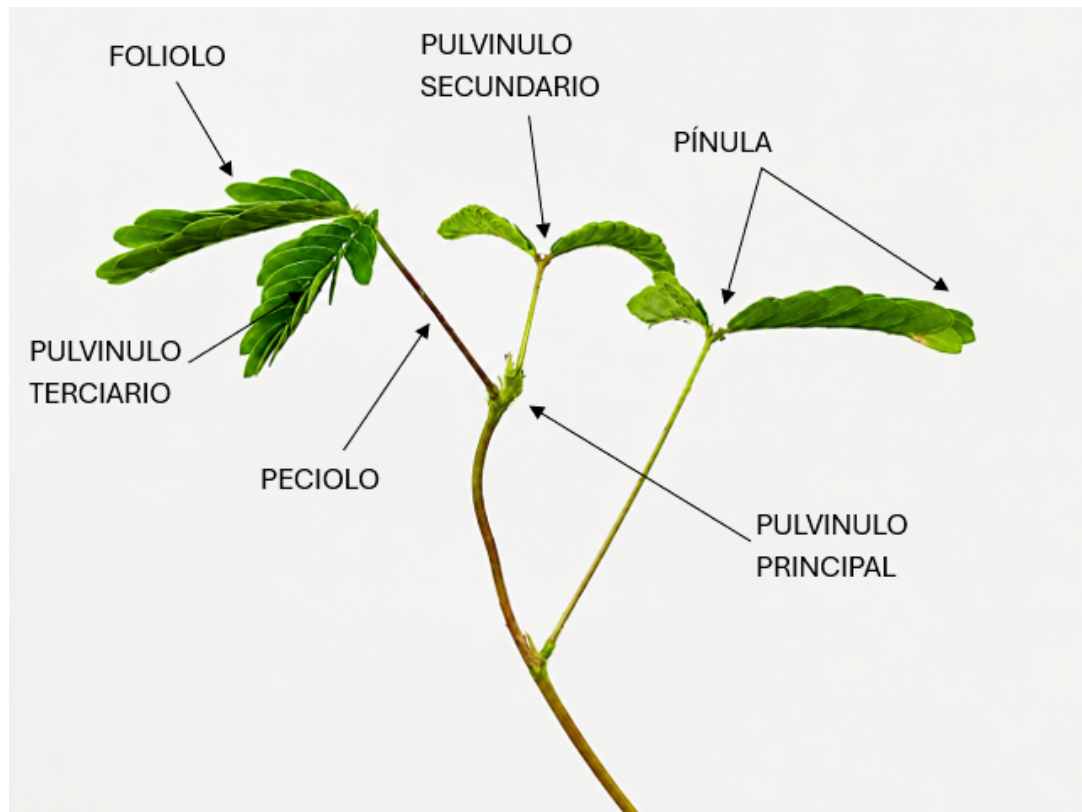
Estudios histológicos han mostrado que el pulvínulo posee una estructura adaptada para favorecer cambios rápidos de volumen celular, en particular: contiene células motoras de gran tamaño, con vacuolas prominentes y paredes celulares delgadas [11, 12, 43].

2.3.2 MECANISMOS FISIOLÓGICOS DEL MOVIMIENTO

Los movimientos foliares en *Mimosa pudica* son producto de la interacción de múltiples procesos físicos y biológicos que operan de manera coordinada en distintas escalas temporales.

A nivel celular, ocurren cambios de turgencia en las células del pulvínulo, producto de la redistribución de solutos (principalmente iones potasio), que inducen flujos osmóticos de agua a través de la membrana plasmática y el tonoplasto [12, 43].

Desde el punto de vista iónico, diversos estudios reportan la migración rápida de iones K^+ y Ca^{2+} en respuesta a estímulos mecánicos o eléctricos. Estos flujos

FIGURA 2.1: Anatomía de *Mimosa Pudica* L.,1753.

generan cambios transitorios en las concentraciones intra y extracelulares, y están mediados tanto por difusión como por la activación/desactivación de canales iónicos y bombas de membrana [11,12,43].

En términos eléctricos, la estimulación de la planta produce señales transitorias, comparables a potenciales de acción, que se propagan a lo largo del tejido vegetal. Estas señales se originan por cambios en la permeabilidad iónica de las membranas y preceden a los cambios de turgencia, actuando como un mecanismo de coordinación del movimiento [11].

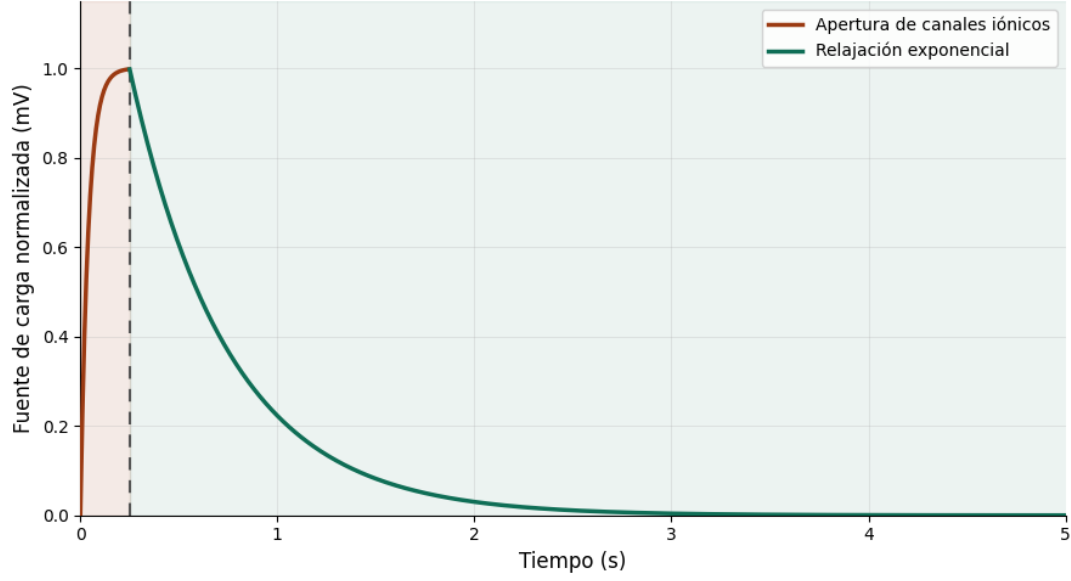
TABLA 2.3: Procesos fisiológicos relevantes en el movimiento de *Mimosa pudica*.

Proceso	Descripción física	Escala temporal
Transporte iónico	Migración de iones K^+ y Ca^{2+} a través de membranas celulares	ms – s
Flujo de agua	Movimiento osmótico mediado por acuaporinas	ms – s
Cambio de turgencia	Variación de presión interna en células motoras	s
Señal eléctrica	Propagación de potenciales eléctricos en el tejido vegetal	ms

2.3.3 RESPUESTA ELECTROFISIOLÓGICA

La liberación transitoria de especies cargadas desde el interior de la célula al medio extracelular puede representarse como una fuente puntual de carga dependiente del tiempo $S(t)$. Este término describe la variación neta de carga libre disponible para el transporte eléctrico. Dado el breve lapso en que ocurre la apertura de canales iónicos y consecuente liberación de iones, esta primera etapa puede ser despreciada en la modelación del término de fuente y caracterizar únicamente el decaimiento hacia el equilibrio electroquímico [46]. Por dichas razones, es posible modelar esta función mediante la exponencial decreciente $S(t) = e^{-\lambda t}$. La respuesta completa, incluyendo el breve periodo de apertura de canales iónicos, se puede observar en la Figura 2.2 en donde se define una función por partes: para $t \leq t_p$ crece como $f(t) = 1 - e^{-t/\tau_r}$, y para $t > t_p$ decae como $f(t) = A e^{-(t-t_p)/\tau_d}$, donde $A = 1 - e^{-t_p/\tau_r}$ es el valor máximo alcanzado en t_p [47].

En el estudio de Volkov et al. [47], se empleó el método del capacitor cargado (*charged capacitor method*) para determinar la cantidad de carga eléctrica necesaria para inducir una respuesta mecánica en *Mimosa pudica*, mostrando que la descarga

FIGURA 2.2: Representación del término fuente $S(t)$.

del capacitor en el tejido vegetal sigue una dinámica de tipo exponencial, $U(t) = ae^{-bt} + ce^{-dt}$, con constantes de tiempo dependientes de la magnitud y polaridad del voltaje aplicado.

2.4 APANTALLAMIENTO ELECTROSTÁTICO

En sistemas con portadores móviles, la interacción electrostática entre cargas da lugar a efectos de apantallamiento (*screening*), caracterizados por la denominada longitud de Debye λ_D [16, 19]. Esta magnitud define la escala espacial en que las perturbaciones del potencial eléctrico son atenuadas en un $\sim 63.2\%$ debido a la redistribución de las cargas en el medio.

La longitud de Debye se expresa como:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon}{2Nq^2}}, \quad (2.18)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, N la densidad de

portadores y q la carga elemental. Desde un punto de vista físico, λ_D establece una escala característica que separa dos regímenes: a distancias menores que λ_D , los efectos electrostáticos locales son relevantes, mientras que a distancias mayores, el sistema tiende a comportarse como eléctricamente neutro.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 DESCRIPCIÓN DE LA BASE DE DATOS

La base de datos utilizada consistió en un conjunto de mediciones de espectroscopía de impedancia eléctrica (EIS), reportadas por Ramos–Traslosheros y Hernández–Cabrera [48]. Estos datos fueron facilitados directamente por los autores, quienes otorgaron su autorización para su utilización en el presente estudio.

Las mediciones de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS) se realizaron utilizando un medidor LCR de precisión (Agilent E4980A), en un rango de frecuencias de 20 Hz a 2 MHz mediante un barrido logarítmico con 201 puntos. Se registró tanto el módulo de la impedancia $|Z(\omega)|$ como el ángulo de fase $\theta(\omega)$. Y se utilizó un voltaje de excitación de 20 mV y una corriente de prueba de 2 mA.

El sistema biológico estudiado consistió en un ejemplar de *Mimosa pudica* de aproximadamente seis meses de edad, mantenido bajo condiciones controladas de laboratorio, con riego cada tres días y un ciclo de luz/oscuridad de 12 horas. Se utilizaron dos electrodos de alambre de platino, los cuales fueron cuidadosamente insertados en un pulvínulo principal de la planta (base del peciolo). Midiendo así la respuesta eléctrica asociada a la región motora responsable del movimiento seismonástico.

Las mediciones se realizaron durante la estimulación mecánica de la planta, la cual consistió en un estímulo táctil, capturando así la dinámica eléctrica asociada al proceso activo de respuesta. Posteriormente, se permitió la recuperación completa de la planta antes de aplicar un nuevo estímulo. Este procedimiento se repitió un total de nueve veces, con el objetivo de estudiar los efectos de memoria y desgaste celular. La Figura 3.1 muestra la respuesta experimental para 9 repeticiones en términos de la impedancia compleja en el diagrama de Nyquist. Mientras que la Figura 3.2 muestra el comportamiento en distintos rangos de frecuencia mediante diagramas de Bode [48].

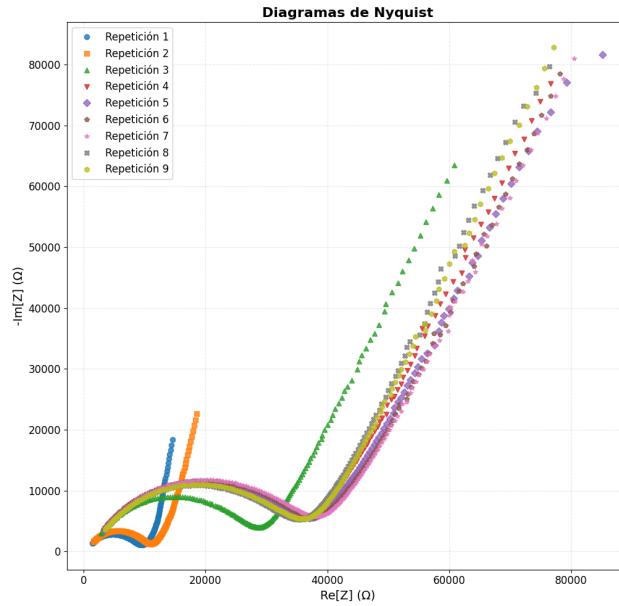


FIGURA 3.1: Diagrama de Nyquist de la impedancia eléctrica del pulvínulo de *Mimosa pudica*, correspondiente a 9 repeticiones experimentales bajo estímulo mecánico.

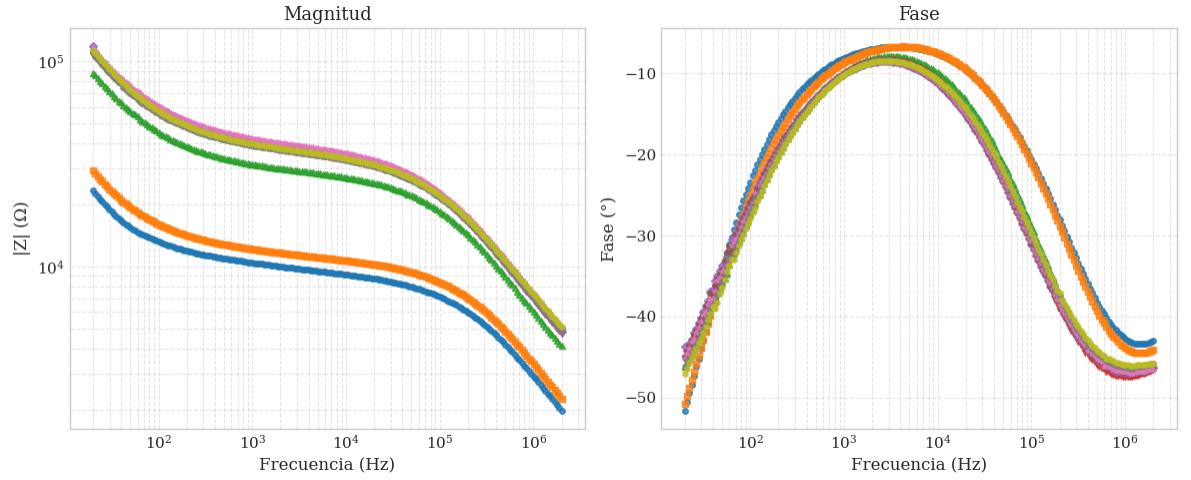


FIGURA 3.2: Diagramas de Bode (magnitud y fase) de la impedancia eléctrica del pulvínulo de *Mimosa pudica*, mostrando su comportamiento en función de la frecuencia para 9 repeticiones experimentales.

3.2 SUPUESTOS Y CONSIDERACIONES

La formulación desarrollada en este trabajo se basa en un conjunto de supuestos físicos y matemáticos que permiten delimitar el alcance del modelo.

3.2.0 GEOMETRÍA Y CONDICIONES DEL SISTEMA

Se considera una geometría unidimensional a lo largo de la coordenada espacial z , suponiendo que las variaciones de concentración y potencial ocurren principalmente en dirección perpendicular a la interfaz. Esta aproximación es adecuada para sistemas en los que la extensión lateral es mucho mayor que el espesor característico de la región activa.

La condición inicial se modela como una distribución localizada de carga,

$$\rho(z, 0) = \delta(z), \quad (3.1)$$

mientras que en los extremos del dominio se impone un decaimiento difusivo,

$$\rho(z, t) \rightarrow 0 \quad \text{cuando} \quad |z| \rightarrow \infty. \quad (3.2)$$

3.2.0 FUENTES Y ACOPLAMIENTO ELECTROSTÁTICO

Para representar la inyección de carga desde las células del pulvínulo de *Mimosa Pudica*, se introduce un término fuente $S(t)$ en la ecuación del potencial. Asimismo, la longitud de Debye λ_D se mantiene finita, de forma que los efectos de apantallamiento electrostático son relevantes en la dinámica del sistema.

3.2.0 SUPUESTOS TERMODINÁMICOS

El modelo se construye bajo condiciones termodinámicas estables, asumiendo:

- densidad de partículas de fondo constante N_0 ,
- ausencia de reacciones químicas,
- temperatura uniforme (ambiental) en todo el sistema.

3.2.0 DINÁMICA FRACCIONARIA

Se considera el caso temporal-fraccional, lo que permite capturar desviaciones respecto a la difusión clásica. En particular, se asume que el desplazamiento cuadrático medio escala como

$$\langle z^2(t) \rangle \propto t^\alpha, \quad 0 < \alpha < 1, \quad (3.3)$$

lo cual es característico de procesos subdifusivos. Este comportamiento refleja la presencia de correlaciones temporales y efectos de memoria en la dinámica de los portadores de carga.

La elección de una generalización temporal, en lugar de espacial, responde a la necesidad de describir la dinámica del sistema debida a la difusión iónica cuyo alcance espacial se encuentra en términos del tiempo elapsado.

3.3 MODELO DE IMPEDANCIA BASADA EN PNPM FRACCIONAL

El sistema acoplado tiene la forma:

$$\begin{cases} \partial_t^\gamma n_\pm(z, t) = -\partial_z J(z, t), & 0 < \gamma \leq 1 \\ j_\pm(z, t) = -D \left[\partial_z n_\pm(z, t) \pm \frac{Nq}{\kappa_B T} \partial_z V(z, t) \right] \\ \partial_z^2 V(z, t) = -\frac{q}{\varepsilon} [n_+(z, t) - n_-(z, t)] \end{cases}$$

donde:

$$J_\pm(z, t) = j_\pm(z, t) + \frac{\varepsilon}{e^-} \partial_t^\alpha E(z, t), \quad 0 < \alpha \leq 1$$

De modo que α y γ son órdenes fraccionarios no correlacionados.

3.3.0 CONDICIONES EN LA FRONTERA

Las condiciones de frontera se imponen en las interfaces electrodo-tejido, ubicadas en $z = \pm d/2$.

Por un lado, se considera una condición de electrodos bloqueantes, de modo que no existe flujo neto de corriente a través de la frontera. Esto implica que la corriente total es nula en la interfaz.

$$j_{\pm} \left(\frac{d}{2}, t \right) + \frac{1}{e^-} j_d \left(\frac{d}{2}, t \right) = 0$$

Se considera además un potencial eléctrico de tipo armónico, aplicado de manera simétrica en ambos extremos del dominio. Esta excitación es característica de la espectroscopía de impedancia eléctrica (EIS) y permite analizar la respuesta del sistema en función de la frecuencia.

$$V \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = \pm \frac{V_0}{2} e^{i\omega t}$$

3.3.0 FORMA DE LAS FUNCIONES

A modo de ansatz se tienen las siguientes formas funcionales para el potencial y el campo eléctrico.

$$V(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t}, \quad E(z, t) = -\phi'(z) e^{i\omega t}$$

Además, el campo eléctrico en la frontera está relacionado con la carga superficial a través de la ecuación:

$$E \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = -\frac{Q_s(t)}{\varepsilon}$$

Por lo que la carga en términos del potencial es:

$$Q(t) = Q_s(t)S = \varepsilon \phi' \left(\frac{d}{2} \right) S e^{i\omega t}$$

Y la impedancia eléctrica $V(\omega)/I(\omega)$ se puede expresar como:

$$Z(\omega) = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{(i\omega)^{\gamma} \varepsilon \phi' \left(\frac{d}{2}\right) S e^{i\omega t}} = \frac{V_0}{(i\omega)^{\gamma} \varepsilon \phi' \left(\frac{d}{2}\right) S}$$

Proponemos $n_{\pm}(z, t) = \rho_{\pm}(z) e^{i\omega t}$ y sustituimos $V(z, t)$ y $n_{\pm}(z, t)$ en la ecuación de Poisson.

$$\phi''(z) = -\frac{q}{\varepsilon} [\rho_+(z) - \rho_-(z)]$$

Usando la ecuación de continuidad fraccionaria

$$\rho_{\pm}(z)(i\omega)^{\gamma} = D\rho_{\pm}''(z) + \phi''(z) \left(\pm \frac{DNq}{\kappa_B T} + \frac{\varepsilon}{e^{-}} (i\omega)^{\alpha} \right)$$

Sustituimos $\phi''(z)$ en la ecuación, llegando al sistema acoplado:

$$\rho_{\pm}''(z) - \frac{1}{\lambda_1^2} \rho_{\pm}(z) + \frac{1}{\lambda_2^2} \rho_{\mp}(z) = 0 \quad (3.4)$$

con

$$\frac{1}{\lambda_1^2} = \pm \frac{1}{2\lambda_D^2} + \frac{q(i\omega)^{\alpha}}{e^{-}D} + \frac{(i\omega)^{\gamma}}{D}, \quad \frac{1}{\lambda_2^2} = \pm \frac{1}{2\lambda_D^2} + \frac{q}{e^{-}} \frac{(i\omega)^{\alpha}}{D}$$

Donde $\lambda_D = \sqrt{\frac{\kappa_B T \varepsilon}{2Nq^2}}$:

Proponemos la solución general para $\rho_+(z)$ y $\rho_-(z)$ como una combinación de exponenciales con $\pm\beta$. Por simetría física ($\rho_+(-z) = -\rho_-(z)$) y condiciones de frontera homogéneas, la solución se reduce a:

$$\rho_{\pm}(z) = \pm (Ae^{\beta z} + Be^{-\beta z})$$

De la condición $\rho_+(z) = -\rho_-(z)$ se deduce que $A = -B$. Definiendo $\rho_0 = 2A$, obtenemos finalmente:

$$\rho_{\pm}(z) = \pm\rho_0 \sinh(\beta z)$$

con

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{\lambda_D^2} + \frac{2q}{e^-} \frac{(i\omega)^\alpha}{D} + \frac{(i\omega)^\gamma}{D}}$$

De las condiciones de frontera tenemos que $\phi(\pm \frac{d}{2}) = \pm \frac{V_0}{2}$, así que, usando nuevamente la ecuación de Poisson $\partial_z^2 \phi(z) e^{i\omega t} = -\frac{q}{\varepsilon} [\rho_+(z) - \rho_-(z)] e^{i\omega t}$,

$$\phi''(z) = -\frac{q}{\varepsilon} [\rho_+(z) - \rho_-(z)]$$

Sustituyendo $\rho_{\pm}(z) = \pm\rho_0 \sinh(\beta z)$ e integrando dos veces respecto a z :

$$\phi(z) = -\frac{2q}{\varepsilon\beta^2} \rho_0 \sinh(\beta z) + z\rho_1 + \rho_2$$

Se considera $\rho_2 = 0$ porque el sistema es simétrico 2x2 y el potencial debe ser impar ($\phi(-z) = -\phi(z)$).

Usamos este resultado en la ecuación de Nernst-Planck y construimos un sistema de ecuaciones usando las condiciones de frontera para obtener los valores de las constantes ρ_0 y ρ_1 :

$$\begin{cases} A\rho_0 + B\rho_1 = \frac{V_0}{2} \\ C\rho_0 + D\rho_1 = 0 \end{cases}$$

Donde:

$$\begin{aligned}
A &= -\frac{2q}{\varepsilon\beta^2} \sinh\left(\beta\frac{d}{2}\right); \quad B = \frac{d}{2} \\
C &= \left(\mp\frac{2q}{e^-}\frac{(i\omega)^\alpha}{\beta} \mp\frac{(i\omega)^\gamma}{\beta} + \frac{2(i\omega)^\alpha q}{e^-\beta}\right) \cosh\left(\beta\frac{d}{2}\right) \\
D &= \mp\frac{DNq}{\kappa_B T} + \frac{(i\omega)^\alpha \varepsilon}{e^-}
\end{aligned}$$

Resolviendo:

$$\rho_0 = -\frac{DV_0}{2(BC - AD)}, \quad \rho_1 = \frac{CV_0}{2(BC - AD)}$$

Usando $V_0 = 2\phi\left(\frac{d}{2}\right)$ la impedancia es:

$$Z(\omega) = \frac{2\phi\left(\frac{d}{2}\right)}{(i\omega)^\gamma \varepsilon \phi'\left(\frac{d}{2}\right) S}$$

Sustituimos $\phi\left(\frac{d}{2}\right)$ y $\phi'\left(\frac{d}{2}\right)$ y las constantes ρ_0 y ρ_1 :

$$Z(\omega) = -i \frac{2}{(i\omega)^\gamma \varepsilon S \beta^2} \cdot \frac{N_1 + N_2}{D_1}$$

donde:

$$\begin{aligned}
N_1 &= -\frac{2q}{\varepsilon} \sinh\left(\beta\frac{d}{2}\right) \left[\pm\frac{DNq}{\kappa_B T} - \frac{(i\omega)^\alpha \varepsilon}{e^-}\right] \\
N_2 &= \beta^2 \frac{d}{2} \left[\mp\frac{2q}{e^-}\frac{(i\omega)^\alpha}{\beta} \mp\frac{(i\omega)^\gamma}{\beta} + \frac{2(i\omega)^\alpha q}{e^-\beta}\right] \cosh\left(\beta\frac{d}{2}\right) \\
D_1 &= \frac{\cosh\left(\beta\frac{d}{2}\right)}{\beta} \left[\mp\frac{D}{\lambda_D^2} + \frac{2(i\omega)^\alpha q}{e^-}(2 \mp 1) \mp (i\omega)^\gamma\right]
\end{aligned}$$

Definimos el tiempo de difusión de Debye $\tau_\gamma = \frac{\lambda_D^2}{D}$, de modo que $\frac{D}{\lambda_D^2} = \frac{1}{\tau_\gamma}$.

También definimos $\tau_\delta^\alpha = \frac{2q}{e^-} \tau_\gamma$, como un tiempo característico asociado a la corriente de desplazamiento fraccional.

La expresión de la impedancia se simplifica entonces a:

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \cdot \frac{[(i\omega\tau_\delta)^\alpha \mp 1] \tanh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + \beta d [(i\omega\tau_\delta)^\alpha (1 \mp 1) \mp (i\omega\tau_\gamma)^\gamma]}{(i\omega\tau_\delta)^\alpha (2 \mp 1) \mp 1 + (i\omega\tau_\gamma)^\gamma}$$

donde $C = \frac{\varepsilon S}{d}$ es la capacitancia geométrica.

y presenta los siguientes límites asintóticos:

$$\begin{cases} \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) \rightarrow \infty & \text{(circuito abierto a bajas frecuencias)} \\ \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = 0 & \text{(cortocircuito a altas frecuencias)} \end{cases}$$

Aunque una representación de circuito eléctrico podría sugerirse intuitivamente, los términos fraccionales asociados a los procesos de conducción y desplazamiento se encuentran acoplados dentro de la estructura de la impedancia, impidiendo su descomposición en elementos independientes de tipo CPE.

3.3.1 MODELO EQUIVALENTE DE IMPEDANCIA FRACCIONARIA

En la sección anterior se presentó una descripción de la impedancia compleja como un modelo analítico $Z_A(\omega)$. A continuación se propone una segunda formulación basada en una representación de circuito equivalente, adecuada para el ajuste numérico de datos experimentales.

3.3.1.0 MODELO EFECTIVO DE CIRCUITO

La representación equivalente de circuito se denota como $Z_{eff}(\omega)$ y corresponde a una extensión del circuito de Randles que incorpora elementos de fase constante y difusión anómala. La impedancia total se expresa como

$$Z_{eff}(\omega) = R_s + Z_{par}(\omega), \quad (3.5)$$

donde R_s representa la resistencia en serie del sistema. El término $Z_{par}(\omega)$ corresponde a la contribución de tres ramas en paralelo y está dado por

$$Z_{par}(\omega) = \left[\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{Z_{CPE}(\omega)} + \frac{1}{Z_c(\omega) + Z_w(\omega)} \right]^{-1}. \quad (3.6)$$

Aquí, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga, Z_{CPE} es un elemento de fase constante (CPE), Z_c es la impedancia capacitiva ideal y Z_w corresponde a una impedancia de difusión tipo Warburg de longitud finita.

El elemento de fase constante se define como

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha}, \quad (3.7)$$

donde Q es un parámetro de pseudo-capacitancia con $0 < \alpha \leq 1$.

La impedancia capacitiva ideal está dada por

$$Z_c(\omega) = \frac{1}{C(i\omega)}, \quad (3.8)$$

donde C es la capacitancia efectiva.

Y la impedancia del elemento de Warburg de longitud finita está dada por,

$$Z_w(\omega) = R_d, \frac{\tanh((i\omega\tau)^{\beta/2})}{(i\omega\tau)^{\beta/2}}, \quad (3.9)$$

donde R_d es una resistencia difusiva, τ es un tiempo característico y $0 < \beta \leq 1$ describe el carácter fraccional del proceso de difusión.

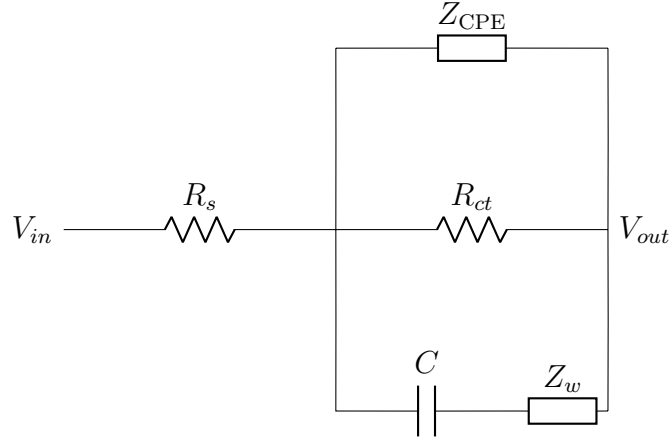


FIGURA 3.3: Modelo de circuito equivalente efectivo tipo Randles generalizado.

Nomenclatura del circuito efectivo: denominamos **primera rama** a la correspondiente al elemento de Warburg (difusión), **segunda rama** a la resistencia de transferencia de carga R_{ct} y **tercera rama** al elemento de fase constante (CPE).

3.3.2 CONDICIONES ASINTÓTICAS DE EQUIVALENCIA ENTRE MODELOS

El modelo analítico no admite en general una descomposición exacta en elementos discretos debido al acoplamiento no lineal de los términos fraccionales. Sin embargo, en ciertos regímenes asintóticos es posible recuperar las distintas contribuciones del modelo efectivo tipo circuito (3.5). A continuación se resumen las condiciones bajo las cuales emerge cada comportamiento.

TABLA 3.1: Resumen de las condiciones de equivalencia entre Z_A y Z_{eff} .

Régimen	Condiciones asintóticas	Comportamiento
Baja frecuencia ($\omega \rightarrow 0$)	$(i\omega\tau_{\delta,c})^{\alpha_c} \ll 1, \quad (i\omega\tau_{\gamma,c})^{\gamma_c} \ll 1$	$Z(\omega) \approx R_w \frac{\tanh\left(\beta_c \frac{d}{2}\right)}{\beta_c \frac{d}{2}}$ Warburg de longitud finita.
Alta frecuencia ($\omega \rightarrow \infty$)	$(i\omega\tau_{\delta,c})^{\alpha_c} \gg 1, \quad (i\omega\tau_{\gamma,c})^{\gamma_c} \gg 1$	$Z(\omega) \propto (i\omega)^{-\alpha_{eff}}$ CPE con exponente emergente.
Primera rama (Capacitancia + Warburg)	$\frac{(i\omega)^{\gamma_c}}{D} \gg \frac{1}{\lambda_D^2}, \quad \frac{(i\omega)^{\gamma_c}}{D} \gg \frac{(i\omega)^{\alpha_c}}{D},$ $\beta_c d \gg 1, \quad (i\omega\tau_{\delta,c})^{\alpha_c} \ll (i\omega\tau_{\gamma,c})^{\gamma_c}$	$Z_c(\omega) \approx \underbrace{\frac{1}{i\omega C_c}}_{\text{capacitancia}} + \underbrace{A(i\omega)^{-\beta/2}}_{\text{Warburg fraccional}}$ con $\beta = 2 - \gamma_c$.
Segunda y tercera rama ($R_{ct} \parallel$ CPE)	▪ $(i\omega\tau_{\delta,c})^{\alpha_c} \gg 1, \quad (i\omega\tau_{\gamma,c})^{\gamma_c} \gg 1$ ▪ $\gamma_c \approx \alpha_c$ ▪ $\frac{(i\omega)^{\gamma_c}}{D} \ll \frac{2q}{e^-} \frac{(i\omega)^{\alpha_c}}{D}$ o $\ll \frac{1}{\lambda_D^2}$	$Z(\omega) \sim \frac{1}{(i\omega)^{1-\alpha_c}} \parallel R_{ct}$ Para bandas de frecuencia en que la tangente hiperbólica dependa débilmente de ω

3.4 ECUACIÓN DE DIFUSIÓN FRACCIONARIA PARA LA DENSIDAD DE CARGA

Como se abordará en la sección de Discusión, los ajustes realizados a los modelos analíticos de impedancia tienen sus limitaciones provenientes de proponer que la densidad de carga se puede descomponer como el producto de dos funciones en la resolución del modelo PNPM. En este sentido, se propone llegar a una formulación de impedancia que surja de la densidad de carga como solución de la ecuación de difusión fraccionaria.

3.4.1 CONEXIÓN ENTRE EL FORMALISMO PNPM Y LA ECUACIÓN DE DIFUSIÓN FRACCIONARIA

Partiendo de la ley de Ohm, $\vec{J} = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla V$, y aplicando el operador divergencia junto con la ecuación de continuidad fraccionaria, se obtiene:

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\sigma \nabla^2 V = -\partial_t^\alpha \bar{\rho}, \quad (3.10)$$

donde σ es la conductividad eléctrica del medio y la densidad de carga neta se define como $\rho := \overline{\rho(z, t)} = \rho_+ - \rho_-$, siendo $\rho_\pm$ las densidades de carga de cada especie iónica. De esta forma, se llega a:

$$\partial_z^2 V(z, t) = \frac{1}{\sigma} \partial_t^\alpha \overline{\rho(z, t)}. \quad (3.11)$$

En el límite $\alpha \rightarrow 0$, esta expresión se reduce a la ecuación clásica de Poisson, $\partial_z^2 V = -\rho/\varepsilon$.

Al incluir un término fuente $S(t)$, la ecuación se generaliza como:

$$\partial_z^2 V(z, t) = \frac{1}{\sigma} \partial_t^\alpha \overline{\rho(z, t)} - \frac{S(t)}{\sigma}. \quad (3.12)$$

El modelo PNP fraccionario completo está constituido por tres ecuaciones acopladas:

$$\begin{cases} \partial_t^\alpha \rho = q \partial_z j, \\ j = D \left[\partial_z \rho + \frac{2Nq^2}{k_B T} \partial_z V \right], \\ \partial_z^2 V = \frac{1}{\sigma} \partial_t^\alpha \rho - \frac{S}{\sigma}. \end{cases} \quad (3.13)$$

La primera ecuación representa la conservación fraccionaria de la carga, la segunda corresponde a la relación de Nernst-Planck para el flujo iónico y la tercera vincula el potencial con la dinámica fraccionaria de la densidad de carga.

Al combinar estas ecuaciones, se obtiene:

$$\left(1 - \frac{D}{\lambda_D^2 \sigma}\right) \partial_t^\alpha \rho = D \left[\partial_z^2 \rho + \frac{S}{\lambda_D^2 \sigma} \right]. \quad (3.14)$$

Al definir un coeficiente de difusión efectivo y un coeficiente asociado a la fuente:

$$D_{\text{eff}} := \frac{\lambda_D^2 \sigma D}{\lambda_D^2 \sigma - D}, \quad B := \frac{D}{\lambda_D^2 \sigma - D}. \quad (3.15)$$

se obtiene una ecuación de difusión fraccionaria no homogénea:

$$\partial_t^\alpha \rho - D_{\text{eff}} \partial_z^2 \rho = BS. \quad (3.16)$$

La ecuación de difusión fraccionaria estándar se recupera únicamente en el límite dieléctrico $\lambda_D \rightarrow \infty$, es decir, el presente modelo la incluye como un caso

particular, de modo que generaliza la descripción hacia sistemas donde el apantallamiento es relevante. En dicho límite, no solo $D_{\text{eff}} \rightarrow D$, sino que además el término fuente desaparece ($B \rightarrow 0$), eliminando la contribución no homogénea.

3.4.1.0 EXTENSIÓN AL MODELO PNPM

Cuando se consideran corrientes de desplazamiento, la densidad de corriente total incluye tanto la contribución iónica como la dieléctrica:

$$j_{\text{total}}(z, t) = j_+(z, t) - j_-(z, t) + \varepsilon \frac{\partial^\beta}{\partial t^\beta} E(z, t), \quad (3.17)$$

donde ∂_t^β denota una derivada fraccionaria de orden $\beta \in (0, 1]$. En este caso, la ley de conservación de la carga se expresa como:

$$\partial_z j_{\text{total}}(z, t) + \partial_t^\alpha \rho(z, t) = 0. \quad (3.18)$$

En general, al combinar esta expresión con las ecuaciones anteriores, se obtiene una ecuación fraccionaria con múltiples órdenes temporales, incluyendo términos del tipo $\partial_t^{\alpha+\beta} \rho$. Como consecuencia, el sistema no se reduce de manera natural a una ecuación de difusión fraccionaria estándar.

Para recuperar una ecuación cerrada de tipo difusiva se puede proponer una relación constitutiva para la respuesta dieléctrica:

$$\partial_t^\beta E(z, t) = \chi E(z, t), \quad (3.19)$$

donde χ es un parámetro que caracteriza la relajación del campo eléctrico. Bajo esta hipótesis, la corriente de desplazamiento se puede escribir como:

$$j_{\text{disp}} = \varepsilon\chi E = -\varepsilon\chi\partial_z V. \quad (3.20)$$

De este modo, la corriente total toma la forma:

$$j_{\text{total}} = D\partial_z\rho + \left(\frac{D}{\lambda_D^2} - \varepsilon\chi\right)\partial_z V. \quad (3.21)$$

Siguiendo un procedimiento análogo al anterior, se obtiene nuevamente una ecuación de difusión fraccionaria cerrada:

$$\partial_t^\alpha \rho - D_{\text{eff}}^* \partial_z^2 \rho = B^* S, \quad (3.22)$$

donde los coeficientes efectivos se modifican debido a la relajación dieléctrica:

$$D_{\text{eff}}^* = \frac{D}{1 + \frac{D}{\lambda_D^2\sigma} - \frac{\varepsilon\chi}{\sigma}}, \quad B^* = \frac{\frac{D}{\lambda_D^2\sigma} - \frac{\varepsilon\chi}{\sigma}}{1 + \frac{D}{\lambda_D^2\sigma} - \frac{\varepsilon\chi}{\sigma}}. \quad (3.23)$$

Este resultado muestra que, bajo condiciones apropiadas, la inclusión de corrientes de desplazamiento no altera la estructura de la ecuación de difusión fraccionaria, sino que renormaliza sus coeficientes. Esto corresponde a un régimen en el cual la relajación dieléctrica está subordinada a la dinámica fraccionaria del transporte, permitiendo describir el sistema mediante un único núcleo de memoria efectivo.

3.4.2 CASO HOMOGÉNEO

Dado que debemos resolver de manera general la ecuación de difusión fraccionaria inhomogénea, partimos primero del caso homogéneo.

$${}^C\partial_t^\alpha \rho(z, t) = D\partial_z^2 \rho(z, t); \quad \rho(z, 0) = \delta(z), \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(z) dz = 1 \quad (3.24)$$

Aplicamos las transformadas de Laplace y Fourier:

$$\hat{\rho}(k, s) = \frac{s^{\alpha-1}}{s^{\alpha} + Dk^2} \quad (3.25)$$

Utilizando el teorema del residuo se obtiene la transformada inversa de Fourier

$$\tilde{\rho}(z, s) = \frac{s^{\frac{\alpha}{2}-1}}{2\sqrt{D}} e^{-\sqrt{\frac{s^{\alpha}}{D}}|z|} \quad (3.26)$$

Para obtener una representación como integral de contorno relacionaremos la función $\tilde{\rho}(z, s)$ en el dominio de Laplace con la transformada de Mellín de la función original $\mathcal{M}\{\rho(z, t)\}$ mediante [9]:

$$\mathcal{M}\{\rho(z, t)\} = \frac{1}{\Gamma(1-s')} \int_0^{\infty} s^{-s'} \mathcal{L}\{\rho(z, t)\} ds \quad (3.27)$$

Y como $\mathcal{L}\{\rho(z, t)\} = \tilde{\rho}(z, s) = \frac{s^{\frac{\alpha}{2}-1}}{2\sqrt{D}} e^{-\sqrt{\frac{s^{\alpha}}{D}}|z|}$, la transformada de Mellín es

$$\mathcal{M}\{\rho(z, t)\} = \frac{1}{2\sqrt{D}\Gamma(1-s')} \int_0^{\infty} s^{\frac{\alpha}{2}-1-s'} e^{-\sqrt{\frac{s^{\alpha}}{D}}|z|} ds \quad (3.28)$$

Resolvemos usando el cambio de variable $u = \sqrt{\frac{s^{\alpha}}{D}}|z|$ y reordenando términos

$$\mathcal{M}\{\rho(z, t)\} = \frac{1}{\alpha|z|\Gamma(1-s')} \left(\frac{|z|}{\sqrt{D}} \right)^{\frac{2s'}{\alpha}} \int_0^{\infty} u^{-\frac{2s'}{\alpha}} e^{-u} du \quad (3.29)$$

Recordando que

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (3.30)$$

Tenemos:

$$\mathcal{M}\{\rho(z, t)\} = \frac{\Gamma(1-\frac{2s'}{\alpha})}{\alpha|z|\Gamma(1-s')} \left(\frac{|z|}{\sqrt{D}} \right)^{\frac{2s'}{\alpha}} \quad (3.31)$$

Y usamos la forma integral de la transformada inversa de Mellin:

$$\mathcal{M}^{-1}\{\mathcal{M}\{\rho(z, t)\}\} = \rho(z, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L-i\infty}^{L+i\infty} \frac{\Gamma\left(1 - \frac{2s'}{\alpha}\right)}{\alpha|z|\Gamma(1-s')} \left(\frac{|z|}{\sqrt{D}}\right)^{\frac{2s'}{\alpha}} t^{-s'} ds' \quad (3.32)$$

Esta integral se puede expresar como una función H de Fox de modo que la solución es:

$$\rho(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt^\alpha}} H_{1,2}^{2,0} \left[\frac{z^2}{4Dt^\alpha} \left| \begin{array}{c} (1 - \frac{\alpha}{2}, \alpha) \\ (\frac{1}{2}, 1), (0, 1) \end{array} \right. \right] \quad (3.33)$$

Esto dado que, si escribimos la función H de Fox por su definición de integral de contorno:

$$\rho(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt^\alpha}} \int_{L-i\infty}^{L+i\infty} \frac{h_m(s)h_n(s)}{h_p(s)h_q(s)} \left(\frac{z^2}{4Dt^\alpha}\right)^{-s} ds \quad (3.34)$$

En nuestro caso los factores corresponden a:

$$\begin{cases} h_n(s) = h_q(s) = 1 \\ h_m(s) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + s\right) \Gamma(s) \\ h_p(s) = \Gamma\left(1 - \frac{\alpha}{2} + \alpha s\right) \end{cases}$$

Por lo que:

$$\rho(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt^\alpha}} \int_{L-i\infty}^{L+i\infty} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + s\right) \Gamma(s)}{\Gamma\left(1 - \frac{\alpha}{2} + \alpha s\right)} \left(\frac{z^2}{4Dt^\alpha}\right)^{-s} ds \quad (3.35)$$

Usando el cambio de variable $\alpha s - \frac{\alpha}{2} = -s'$ y dada la propiedad $\Gamma(z)\Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) = 2^{(1-2z)}\Gamma(2z)\sqrt{\pi}$ se llega a la expresión de la inversa de Mellín.

3.4.3 SOLUCIONES EQUIVALENTES

La función solución $\rho(z, t)$ también se puede escribir como las siguientes funciones equivalentes:

$$\rho(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt^\alpha}} H_{1,2}^{2,0} \left[\frac{z^2}{4Dt^\alpha} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{\alpha}{2}, \alpha) \\ (0, 1), (\frac{1}{2}, 1) \end{matrix} \right. \right] = \frac{1}{\sqrt{4Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|z|}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right. \right]$$

Donde la primera función es equivalente porque únicamente se intercambia un producto de funciones gamma $\Gamma(\frac{1}{2} + s) \Gamma(s)$ por $\Gamma(s) \Gamma(\frac{1}{2} + s)$ en el numerador del integrando.

Para la segunda función equivalente se propone el cambio de variable: $2s' = s$ y se usa la propiedad de duplicación de Legendre $\Gamma(z) \Gamma(z + \frac{1}{2}) = 2^{(1-2z)} \Gamma(2z) \sqrt{\pi}$, logrando una reducción de orden.

3.4.4 SEGUNDO MOMENTO EN EL RÉGIMEN SUBDIFUSIVO

Calculamos el segundo momento de la solución en el dominio de Laplace usando la definición integral de la varianza.

$$\langle \hat{z}^2(s) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \tilde{\rho}(z, s) dz \quad (3.36)$$

Sabemos que

$$\tilde{\rho}(k, s) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(z, s) e^{-ikz} dz \quad \rightarrow \quad \tilde{\rho}(z, s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(k, s) e^{ikz} dk \quad (3.37)$$

Entonces

$$\langle \hat{z}^2(s) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(k, s) e^{ikz} dk \right) dz \quad (3.38)$$

Y mediante el teorema de Fubini intercambiamos las integrales

$$\langle \hat{z}^2(s) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(k, s) \left(\int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{ikz} dz \right) dk \quad (3.39)$$

Además, por la definición integral de la delta de Dirac

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikz} dz \implies \delta''(k) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{ikz} dz \quad (3.40)$$

Por lo que

$$\langle \hat{z}^2(s) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(k, s) (-2\pi \delta''(k)) dk = - \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(k, s) \delta''(k) dk \quad (3.41)$$

Y usando la propiedad de la delta de Dirac y su derivada $\int_{-\infty}^{\infty} f(k) \delta''(k) dk = f''(0)$

$$\langle \hat{z}^2(s) \rangle = -\tilde{\rho}''(0, s) = -\left. \frac{\partial^2 \tilde{\rho}(k, s)}{\partial k^2} \right|_{k=0} \quad (3.42)$$

De nuestro desarrollo previo sabemos que

$$\tilde{\rho}(k, s) = \frac{s^{\alpha-1}}{s^{\alpha} + Dk^2} \quad (3.43)$$

Así que derivamos dos veces respecto a k y sustituimos.

$$\langle \hat{z}^2(s) \rangle = -\left. \frac{\partial^2 \tilde{\rho}(k, s)}{\partial k^2} \right|_{k=0} = - \left[-\frac{2Ds^{\alpha-1}}{(s^{\alpha} + Dk^2)^2} + \frac{8D^2k^2s^{\alpha-1}}{(s^{\alpha} + Dk^2)^3} \right]_{k=0} = \frac{2D}{s^{\alpha+1}}$$

Finalmente, el segundo momento es:

$$\langle z^2(t) \rangle = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{2D}{s^{\alpha+1}} \right\} = \frac{2Dt^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} \quad (3.44)$$

Que corresponde a una generalización del segundo momento en el régimen difusivo.

3.4.5 CASO NO HOMOGÉNEO

Se tiene ahora el caso en que contribuye activamente la fuente $S(t)$:

$${}_0^C \partial_t^\alpha \rho(z, t) - D \partial_z^2 \rho(z, t) = BS(t), \quad \rho(z, 0) = \delta(z)$$

Por lo que, si $B = 0$,

$$\rho^{(1)}(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|z|}{\sqrt{Dt^\alpha}} \middle| \begin{matrix} (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right]$$

Y la solución general tiene la forma

$$\rho(z, t) = \rho^{(1)}(z, t) + \rho^{(2)}(z, t)$$

$$\text{Con } \rho^{(1)}(z, 0) = \delta(z), \quad \rho^{(2)}(z, 0) = 0$$

Como la condición inicial de la solución particular es cero, el operador de Caputo es indistinguible del operador de Riemann–Liouville (ver Apéndice B).

Se busca entonces resolver la ecuación:

$${}_0^{RL}\partial_t^\alpha \rho^{(2)}(z, t) - D\partial_z^2 \rho^{(2)}(z, t) = BS(t), \quad \rho^{(2)}(z, 0) = 0$$

Usamos la función de Green que satisface:

$${}_0^{RL}\partial_t^\alpha \Phi(z, t) - D\partial_z^2 \Phi(z, t) = \delta(z)\delta(t), \quad \Phi(z, 0) = 0$$

Aplicamos Laplace y Fourier:

$$\hat{\Phi}(k, s) = \frac{1}{s^\alpha + Dk^2}$$

Recordemos que

$$\hat{\rho}^{(1)}(k, s) = \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha + Dk^2}$$

Por lo tanto $\hat{\Phi}(k, s) = s^{1-\alpha} \hat{\rho}^{(1)}(k, s)$

Invirtiendo ambas transformaciones:

$$\Phi(z, t) = \partial_t^{1-\alpha} \rho^{(1)}(z, t)$$

Entonces

$$\rho^{(2)}(z, t) = B \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(z - \xi, t - \tau) S(\tau) d\xi d\tau$$

Sustituyendo:

$$\rho^{(2)}(z, t) = B \int_0^t S(\tau) \partial_{t-\tau}^{1-\alpha} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho^{(1)}(z - \xi, t - \tau) d\xi \right] d\tau$$

Pero $\int_{-\infty}^{\infty} \rho^{(1)}(z - \xi, t - \tau) d\xi = 1$ por ser una densidad de probabilidad:

$$\rho^{(2)}(z, t) = B \int_0^t S(\tau) \partial_{t-\tau}^{1-\alpha} [1] d\tau$$

En el sentido de Riemann-Liouville la derivada de una constante no se anula

$$\partial_{t-\tau}^{1-\alpha} [1] = \frac{(t-\tau)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}$$

Por lo que

$$\rho^{(2)}(z, t) = \frac{B}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t S(\tau) (t-\tau)^{\alpha-1} d\tau$$

Si $S(\tau) = e^{-\lambda\tau}$, $\lambda > 0$:

$$\rho^{(2)}(z, t) = \frac{B}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t e^{-\lambda\tau} (t-\tau)^{\alpha-1} d\tau$$

Se propone el cambio de variable $u = t - \tau$ y se usa la propiedad:

$$\int_0^t e^{\beta u} u^{\nu-1} du = \frac{t^\nu}{\nu} {}_1F_1(\nu; \nu+1; \beta t), \quad \nu > 0$$

Entonces:

$$\rho^{(2)}(z, t) = \frac{Bt^\alpha e^{-\lambda t}}{\Gamma(\alpha+1)} {}_1F_1(\alpha; \alpha+1; \lambda t)$$

Por lo que la solución general tiene la forma

$$\rho(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|z|}{\sqrt{Dt^\alpha}} \middle| \begin{matrix} (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right] + \frac{Bt^\alpha e^{-\lambda t}}{\Gamma(\alpha+1)} {}_1F_1(\alpha; \alpha+1; \lambda t)$$

3.5 POTENCIAL ELÉCTRICO Y CORRIENTE ELÉCTRICA

Teniendo entonces la función $\rho(z, t)$ se requiere obtener $V(z, t)$ e $I(z, t)$ explícitamente para formular una expresión cerrada para la impedancia eléctrica.

$$\begin{cases} V(L, t) = \frac{1}{\sigma} \partial_t^\alpha \left[\int_0^L \int_0^z \rho(z', t) dz' dz \right] - \frac{S}{2\sigma} L^2, \\ I(L, t) = A \partial_t \int_0^L \rho(z, t) dz \end{cases}$$

donde A es el área transversal de la membrana celular.

3.5.0 NOTACIÓN

Definimos los pares de parámetros de la función H de Fox como vectores:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \left(1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}\right), & \mathbf{b} &= (0, 1), & \mathbf{c} &= (-1, 1), \\ \mathbf{d} &= (-2, 1), & \mathbf{f} &= \left(1 - \frac{3\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}\right), & \mathbf{g} &= \left(\frac{3\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}\right), \\ \mathbf{h} &= \left(1 + \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}\right), & \mathbf{i} &= (1, 1) \end{aligned}$$

Definimos además las matrices de parámetros de las funciones H que aparecen a lo largo de la derivación:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_1 &= \left(\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}}\right), & \mathcal{M}_2 &= \left(\frac{\mathbf{b}, \mathbf{a}}{\mathbf{b}, \mathbf{c}}\right), & \mathcal{M}_3 &= \left(\frac{\mathbf{c}, \mathbf{b}, \mathbf{a}}{\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}}\right), \\ \mathcal{M} &= \left(\frac{\mathbf{c}, \mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{a}}{\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}, \mathbf{f}}\right), & \mathcal{M}'_2 &= \left(\frac{\mathbf{b}, \mathbf{b}, \mathbf{a}}{\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{i}}\right), & \mathcal{M}_s &= \left(\frac{\mathbf{g}, \mathbf{c}, \mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{a}}{\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}, \mathbf{f}, \mathbf{g}}\right), \\ \widetilde{\mathcal{M}}_2 &= \left(\frac{\mathbf{h}, \mathbf{b}, \mathbf{a}}{\mathbf{b}, \mathbf{c}}\right), & \widetilde{\mathcal{M}}'_2 &= \left(\frac{\mathbf{h}, \mathbf{b}, \mathbf{b}, \mathbf{a}}{\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{i}}\right). \end{aligned}$$

3.5.0 POTENCIAL $V(z, t)$

Mediante el cambio de variable $u = z'/\sqrt{Dt^\alpha}$ y la fórmula de integración de la función H de Fox demostrada en A.3:

$$\int_0^x H_{p,q}^{m,n} \left[at \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] dt = x H_{p+1,q+1}^{m+1,n} \left[ax \left| \begin{matrix} (0,1), (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q), (-1,1) \end{matrix} \right. \right], \quad (3.45)$$

y usando la representación de Mellin-Barnes de la función H, intercambiando ${}^C D_t^\alpha$ con la integral y aplicando ${}^C D_t^\alpha [t^\beta] = \frac{\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(\beta+1-\alpha)} t^{\beta-\alpha}$, los factores gamma resultantes se reabsorben como dos nuevos pares de parámetros en la función H (ver A.4). De modo que el potencial tiene la forma:

$$V(L, t) = \frac{L^2}{2\sigma \sqrt{Dt^{3\alpha}}} H_{4,0}^{4,4} \left[\frac{|L|}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \mathcal{M} \right. \right] + \frac{(B-1)}{2\sigma} L^2 e^{-\lambda t}. \quad (3.46)$$

Definimos la función auxiliar $\mathcal{H}_0$ como la contribución anómala del potencial:

$$\mathcal{H}_0(L, t) = \frac{L^2}{2\sigma \sqrt{Dt^{3\alpha}}} H_{4,0}^{4,4} \left[\frac{|L|}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \mathcal{M} \right. \right], \quad (3.47)$$

de modo que (3.46) se escribe compactamente como:

$$\boxed{V(L, t) = \mathcal{H}_0(L, t) + \frac{\beta}{2} L^2 e^{-\lambda t}}, \quad (3.48)$$

donde se ha usado la definición $\beta = (B-1)/\sigma$.

3.5.0 CORRIENTE $I(z, t)$

La corriente está dada por:

$$I(L, t) = A \partial_t \int_0^L \rho(z, t) dz \quad (3.49)$$

Entonces, usando (3.45) para integrar $\rho(z, t)$

$$I(L, t) = A \partial_t \left(\frac{L}{2\sqrt{D}} t^{-\alpha/2} H_{2,2}^{2,0}[\xi(t) | \mathcal{M}_2] \right). \quad (3.50)$$

Donde $\xi(t) \equiv \frac{|L|}{\sqrt{D} t^\alpha}$.

Definiendo $u(t) = t^{-\alpha/2}$ y $v(t) = H_{2,2}^{2,0}[\xi(t) | \mathcal{M}_2]$, usamos la regla del producto

TÉRMINO $\dot{u} v$.

$$\dot{u} v = -\frac{\alpha}{2} t^{-\alpha/2-1} H_{2,2}^{2,0} \left(\xi \middle| \mathcal{M}_2 \right). \quad (3.51)$$

TÉRMINO $u \dot{v}$. Se emplea la fórmula de diferenciación de la función H de Fox demostrada en A.3

$$\frac{d}{dz} H_{p,q}^{m,n} \left[z \middle| \frac{(a_i, A_i)}{(b_j, B_j)} \right] = \frac{1}{z} H_{p+1,q+1}^{m,n+1} \left[z \middle| \frac{(0, 1), (a_i, A_i)}{(b_j, B_j), (1, 1)} \right]. \quad (3.52)$$

Aplicada a $H_{2,2}^{2,0}[\xi | \mathcal{M}_2]$, se añade el par $(0, 1) = \mathbf{b}$ al numerador (izquierda) y el par $(1, 1) = \mathbf{i}$ al denominador (derecha), por lo que

$$\frac{d}{d\xi} H_{2,2}^{2,0} \left[\xi \middle| \mathcal{M}_2 \right] = \frac{1}{\xi} H_{3,3}^{2,1} \left[\xi \middle| \mathcal{M}_2' \right]. \quad (3.53)$$

Por la regla de la cadena, usando $d\xi/dt = -(\alpha/2) \xi/t$,

$$u \dot{v} = t^{-\alpha/2} \cdot \frac{1}{\xi} \cdot \left(-\frac{\alpha}{2} \frac{\xi}{t} \right) H_{3,3}^{2,1} \left[\xi \middle| \mathcal{M}_2' \right] = -\frac{\alpha}{2} t^{-\alpha/2-1} H_{3,3}^{2,1} \left[\xi \middle| \mathcal{M}_2' \right]. \quad (3.54)$$

Factorizando $-\frac{\alpha}{2} t^{-\alpha/2-1}$ en ambos términos,

$$I(L, t) = -\frac{A \alpha L}{4\sqrt{D}} t^{-\alpha/2-1} \left[H_{2,2}^{2,0} \left(\frac{|L|}{\sqrt{D} t^\alpha} \middle| \mathcal{M}_2 \right) + H_{3,3}^{2,1} \left(\frac{|L|}{\sqrt{D} t^\alpha} \middle| \mathcal{M}_2' \right) \right], \quad (3.55)$$

Definimos las funciones auxiliares $\mathcal{H}_1$ y $\mathcal{H}_2$ como la contribución anómala de la corriente:

$$\mathcal{H}_1(L, t) = H_{2,2}^{2,0} \left(\frac{|L|}{\sqrt{D} t^\alpha} \middle| \mathcal{M}_2 \right), \quad (3.56)$$

$$\mathcal{H}_2(L, t) = H_{3,3}^{2,1} \left(\frac{|L|}{\sqrt{D} t^\alpha} \middle| \mathcal{M}'_2 \right), \quad (3.57)$$

de modo que la corriente se escribe compactamente como

$$I(L, t) = -\frac{A \alpha L}{4\sqrt{D}} t^{-\alpha/2-1} [\mathcal{H}_1(L, t) + \mathcal{H}_2(L, t)], \quad (3.58)$$

3.5 IMPEDANCIA $Z(L, t)$

3.5.0 CASO GENERAL

Definiendo

$$\mathcal{Z}(L, t) = -\frac{4\sqrt{D}}{A \alpha L} t^{\alpha/2+1}, \quad (3.59)$$

Dividiendo (3.48) entre (3.68):

$$Z(L, t) = \mathcal{Z}(L, t) \cdot \frac{\mathcal{H}_0(L, t) + \frac{\beta}{2} L^2 e^{-\lambda t}}{\mathcal{H}_1(L, t) + \mathcal{H}_2(L, t)}. \quad (3.60)$$

3.5.0 CASO $B = 1$

Cuando $B = 1$ el término exponencial se anula:

$$Z(L, t) \Big|_{B=1} = \mathcal{Z}(L, t) \cdot \frac{\mathcal{H}_0(L, t)}{\mathcal{H}_1(L, t) + \mathcal{H}_2(L, t)}. \quad (3.61)$$

y coincide con la respuesta asintótica $t \rightarrow \infty$.

3.6 IMPEDANCIA EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA

La impedancia en frecuencia se obtiene aplicando la transformada de Laplace al potencial $V(L, t)$ y a la corriente $I(L, t)$ por separado, y tomando el cociente:

$$Z(L, \omega) = \frac{\mathcal{L}\{V(L, t)\}}{\mathcal{L}\{I(L, t)\}} \bigg|_{s=i\omega}. \quad (3.62)$$

3.6.0 TRANSFORMADA DE LAPLACE DEL POTENCIAL $V(L, t)$

Recordando la forma compacta (3.48):

$$V(L, t) = \mathcal{H}_0(L, t) + \frac{\beta}{2} L^2 e^{-\lambda t}, \quad (3.63)$$

calculamos la transformada de Laplace de cada término.

Para $\mathcal{H}_0(L, t)$, se usa la representación de Mellin-Barnes de la función H con potencia $t^{\alpha u/2 - 3\alpha/2}$ y la fórmula:

$$\mathcal{L}\{t^{\frac{\alpha u}{2} - 3\alpha/2}\} = \frac{\Gamma\left(\frac{\alpha u}{2} - 3\alpha/2 + 1\right)}{s^{\frac{\alpha u}{2} - 3\alpha/2 + 1}}, \quad (3.64)$$

el factor gamma se reabsorbe como un nuevo par de parámetros en la función H, obteniendo:

$$\tilde{\mathcal{H}}_0(L, s) = \frac{L^2}{2\sigma\sqrt{D}} \cdot s^{3\alpha/2 - 1} \cdot H_{5,5}^{4,1} \left[\frac{|L| s^{\alpha/2}}{\sqrt{D}} \middle| \mathcal{M}_s \right], \quad (3.65)$$

Calculando la transformada del término exponencial

$$\mathcal{L}\left\{ \frac{\beta}{2} L^2 e^{-\lambda t} \right\} = \frac{\beta}{2} \cdot \frac{L^2}{s + \lambda}. \quad (3.66)$$

La transformada de Laplace del potencial V resulta:

$$\boxed{\tilde{V}(L, s) = \tilde{\mathcal{H}}_0(L, s) + \frac{\beta}{2} \cdot \frac{L^2}{s + \lambda}}, \quad (3.67)$$

3.6.0 TRANSFORMADA DE LAPLACE DE LA CORRIENTE $I(L, t)$

Recordando la forma compacta (3.68):

$$I(L, t) = -\frac{A \alpha L}{4\sqrt{D}} t^{-\alpha/2-1} [\mathcal{H}_1(L, t) + \mathcal{H}_2(L, t)], \quad (3.68)$$

Utilizamos en cada término la fórmula para la transformada de Laplace de la función H de Fox [49]:

$$\mathcal{L} \left\{ t^{\beta-1} H_{p,q}^{m,n} \left[a t^\gamma \left| \frac{(a_i, A_i)}{(b_j, B_j)} \right| \right] \right\} (s) = \frac{1}{s^\beta} H_{p+1,q}^{m,n+1} \left[\frac{a}{s^\gamma} \left| \frac{(1-\beta, \gamma), (a_i, A_i)}{(b_j, B_j)} \right| \right]. \quad (3.69)$$

TRANSFORMADA DE $t^{-\alpha/2-1} \mathcal{H}_1$. Identificamos $\beta = -\alpha/2$, $\gamma = \alpha/2$ y $a = |L|/\sqrt{D}$. Aplicando (3.69) a $\mathcal{H}_1$, el par $(1 + \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2})$ se añade al numerador (izquierda):

$$\mathcal{L} \{ t^{-\alpha/2-1} \mathcal{H}_1 \} (s) = s^{\alpha/2} H_{3,2}^{2,2} \left[\frac{|L| s^{\alpha/2}}{\sqrt{D}} \left| \frac{(1 + \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}), (0, 1), (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2})}{(0, 1), (-1, 1)} \right| \right]. \quad (3.70)$$

TRANSFORMADA DE $t^{-\alpha/2-1} \mathcal{H}_2$. Con los mismos parámetros β , γ y a , aplicando (3.69) a $\mathcal{H}_2$:

$$\mathcal{L} \{ t^{-\alpha/2-1} \mathcal{H}_2 \} (s) = s^{\alpha/2} H_{4,3}^{2,2} \left[\frac{|L| s^{\alpha/2}}{\sqrt{D}} \left| \frac{(1 + \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}), (0, 1), (0, 1), (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2})}{(0, 1), (-1, 1), (0, 1)} \right| \right]. \quad (3.71)$$

Definimos las funciones auxiliares en el dominio de Laplace $\tilde{\mathcal{H}}_1$ y $\tilde{\mathcal{H}}_2$ como:

$$\tilde{\mathcal{H}}_1(L, s) \equiv H_{3,2}^{2,2} \left[\frac{|L| s^{\alpha/2}}{\sqrt{D}} \left| \tilde{\mathcal{M}}_2 \right| \right], \quad (3.72)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_2(L, s) \equiv H_{4,3}^{2,2} \left[\frac{|L| s^{\alpha/2}}{\sqrt{D}} \left| \tilde{\mathcal{M}}'_2 \right| \right], \quad (3.73)$$

La transformada de Laplace de la corriente I resulta:

$$\tilde{I}(L, s) = -\frac{A \alpha L}{4\sqrt{D}} s^{\alpha/2} \left[\tilde{\mathcal{H}}_1(L, s) + \tilde{\mathcal{H}}_2(L, s) \right]. \quad (3.74)$$

3.6.0 IMPEDANCIA EN FRECUENCIA

Formando el cociente $\tilde{V}/\tilde{I}$:

$$Z(L, s) = \Omega(L, s) \cdot \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(L, s) + \frac{\beta}{2} \cdot \frac{L^2}{s+\lambda}}{\tilde{\mathcal{H}}_1(L, s) + \tilde{\mathcal{H}}_2(L, s)} \quad (3.75)$$

Donde:

$$\Omega(L, s) = -\frac{4\sqrt{D}}{A\alpha L} s^{-\alpha/2}, \quad (3.76)$$

3.6.0.0 CASO $B = 1$

$$\boxed{Z(L, s)\Big|_{B=1} = \Omega(L, s) \cdot \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(L, s)}{\tilde{\mathcal{H}}_1(L, s) + \tilde{\mathcal{H}}_2(L, s)}} \quad (3.77)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 RESULTADOS ANALÍTICOS Y NUMÉRICOS

4.1.1 MODELO DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA BASADO EN PNPM FRACCIONARIO

El ajuste del modelo $Z_A(\omega)$ (que se derivó en la Sección 3.3) a los datos experimentales de EIS se realizó mediante mínimos cuadrados no lineales ponderados sobre los parámetros libres C_A , α_A , γ_A , $\tau_{\delta,A}$, $\tau_{\gamma,A}$ y los coeficientes de β_A , minimizando las desviaciones entre las partes real e imaginaria del modelo y los datos experimentales. Para evitar mínimos locales se combinaron métodos de optimización global (evolución diferencial) y local (Nelder–Mead, Levenberg–Marquardt) con múltiples condiciones iniciales aleatorias. La calidad del ajuste se evaluó mediante el coeficiente R^2 calculado sobre los diagramas de Nyquist y Bode así como el coeficiente χ^2 reducido (ver Apéndice C).

4.1.1.0 MODELO IMPLEMENTADO

$$Z_A(\omega) = \frac{1}{i\omega C_A} \left\{ \frac{[(i\omega\tau_{\delta,A})^{\alpha_A} + 1] \tanh(\beta_A \frac{d}{2}) + \frac{\beta_A d}{2} [2(i\omega\tau_{\delta,A})^{\alpha_A} + (i\omega\tau_{\gamma,A})^{\gamma_A}]}{3(i\omega\tau_{\delta,A})^{\alpha_A} + (i\omega\tau_{\gamma,A})^{\gamma_A} + 1} \right\},$$

donde

$$\beta_A = \sqrt{\frac{1}{\lambda_D^2} + \frac{2q}{e^-} \frac{(i\omega)^{\alpha_A}}{D} + \frac{(i\omega)^{\gamma_A}}{D}},$$

$$C_A = \frac{\varepsilon S}{d}, \quad \tau_{\gamma,A} = \frac{\lambda_D^2}{D}, \quad \tau_{\delta,A}^{\alpha_A} = \frac{2q}{e^-} \tau_{\gamma,A}.$$

En el ajuste se introdujeron también los parámetros efectivos A_0 , A_1 y A_2 que corresponden a las expresiones $A_0 = d^2/\lambda_D^2$, $A_1 = 2q d^2/(e^- D)$ y $A_2 = d^2/D$, donde ε es la permitividad del medio, S el área transversal, d el grosor del sistema, λ_D la longitud de Debye, q la carga iónica, e^- la carga del electrón y D el coeficiente de difusividad iónica.

4.1.1.0 VALIDACIÓN DEL MODELO ANALÍTICO DE IMPEDANCIA

En las Figuras 4.1 y 4.2 se presenta la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo Z_A para las nueve repeticiones consideradas. Cada conjunto de datos incluye tanto la representación en el plano complejo (diagrama de Nyquist) como su correspondiente dependencia en frecuencia (diagramas de Bode). En términos generales, se observa una concordancia entre el modelo y los datos experimentales, reproduciendo las principales características de la impedancia en los distintos rangos de frecuencia.

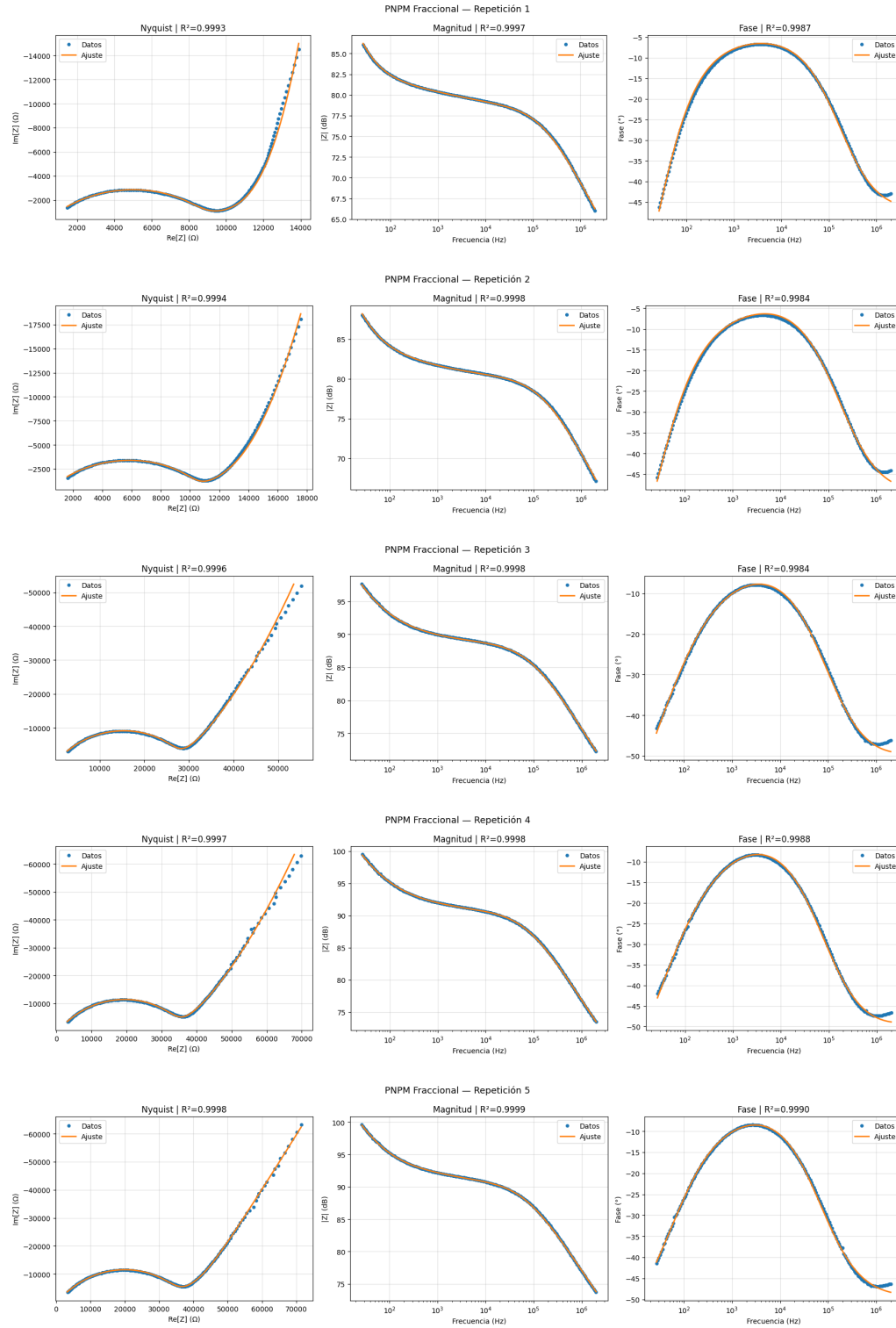


FIGURA 4.1: Validación del modelo analítico de impedancia basado en PNPM para nueve repeticiones experimentales. Cada panel muestra el diagrama de Nyquist junto con las representaciones de Bode (magnitud y fase).

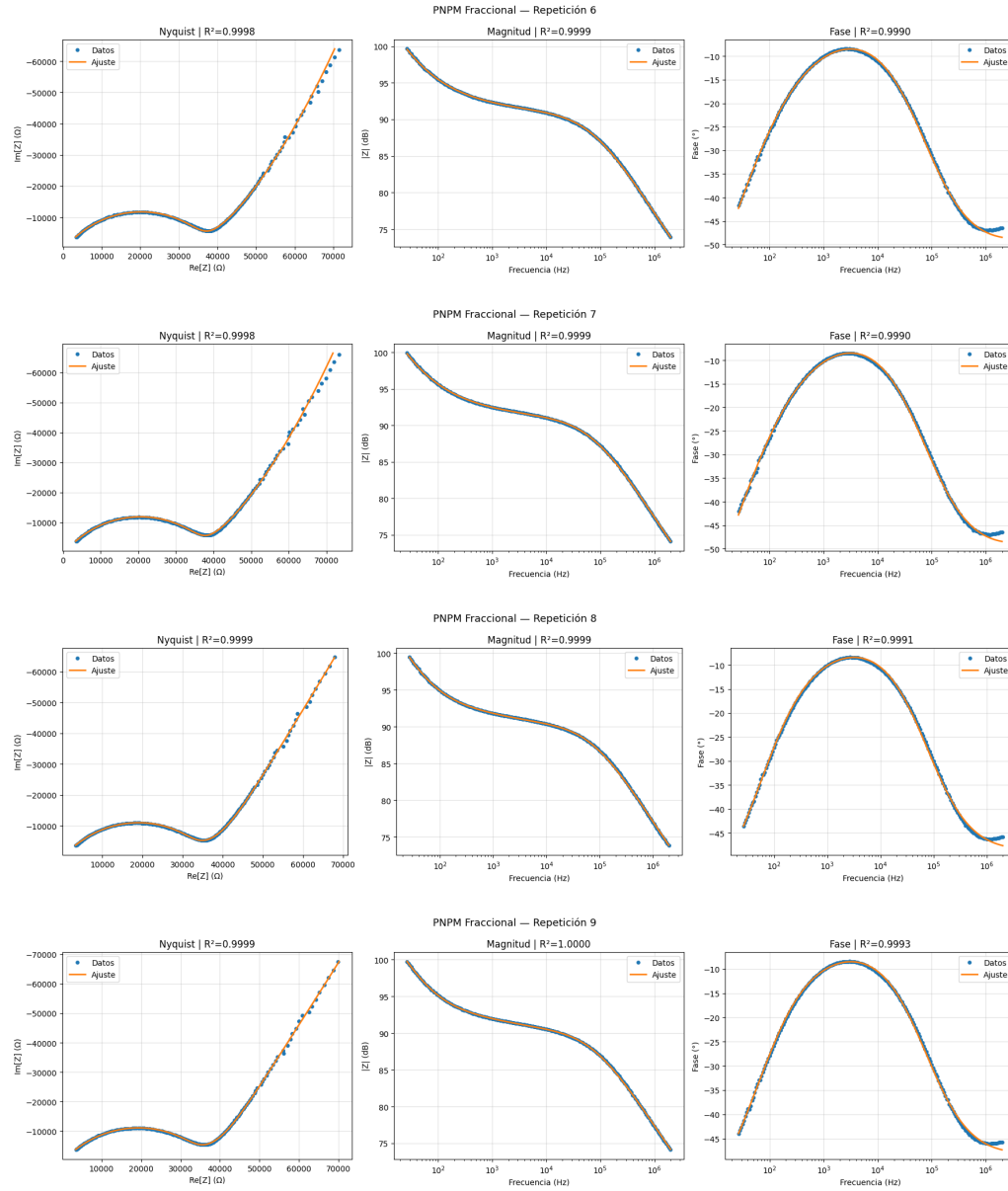


FIGURA 4.2: Validación del modelo analítico de impedancia basado en PNPM para nueve repeticiones experimentales. Cada panel muestra el diagrama de Nyquist junto con las representaciones de Bode (magnitud y fase).

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste para cada repetición se resumen en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1: Parámetros óptimos del modelo PNPM fraccional para cada repetición.

Rep.	R_{Nyq}^2	R_{Mag}^2	R_{Fase}^2	C (F)	α_A	γ_A	τ_δ (s)	τ_γ (s)	A_0	A_1	A_2
1	0.99927	0.99967	0.99872	4.93×10^{-7}	0.983	0.463	3.35×10^{-7}	5.65×10^{-7}	9.17×10^{-6}	3.45×10^1	2.60×10^2
2	0.99945	0.99977	0.99834	4.59×10^{-7}	1.000	0.608	1.79×10^{-7}	7.17×10^{-7}	5.06×10^4	1.98×10^1	3.38×10^3
3	0.99964	0.99978	0.99842	2.16×10^{-7}	1.000	0.616	3.40×10^{-7}	1.33×10^{-6}	1.04×10^5	1.40×10^1	2.21×10^3
4	0.99970	0.99981	0.99877	1.88×10^{-7}	1.000	0.610	4.27×10^{-7}	1.57×10^{-6}	9.28×10^4	1.48×10^1	2.13×10^3
5	0.99985	0.99993	0.99899	4.09×10^{-7}	0.922	0.469	7.09×10^{-7}	8.51×10^{-7}	9.35×10^4	3.69×10^2	2.84×10^3
6	0.99982	0.99991	0.99893	1.92×10^{-7}	1.000	0.610	3.93×10^{-7}	1.78×10^{-6}	8.89×10^4	1.68×10^1	2.08×10^3
7	0.99977	0.99988	0.99897	1.81×10^{-7}	1.000	0.607	4.05×10^{-7}	1.75×10^{-6}	7.86×10^4	1.58×10^1	1.93×10^3
8	0.99988	0.99993	0.99911	3.29×10^{-7}	0.940	0.467	6.72×10^{-7}	9.15×10^{-7}	5.22×10^4	1.83×10^2	1.53×10^3
9	0.99989	0.99995	0.99927	3.17×10^{-7}	0.949	0.469	6.60×10^{-7}	9.95×10^{-7}	5.09×10^4	1.56×10^2	1.49×10^3

4.1.2 MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

El ajuste del modelo $Z_{eff}(\omega)$ (que se presentó en la Sección 3.3.1) a los datos experimentales de EIS se realizó mediante la misma técnica implementada para el modelo $Z_A(\omega)$ (Sección 4.1.1). En las Figuras 4.4 y 4.5 se presenta la visualización de los ajustes y la Tabla 4.2 muestra los parámetros obtenidos.

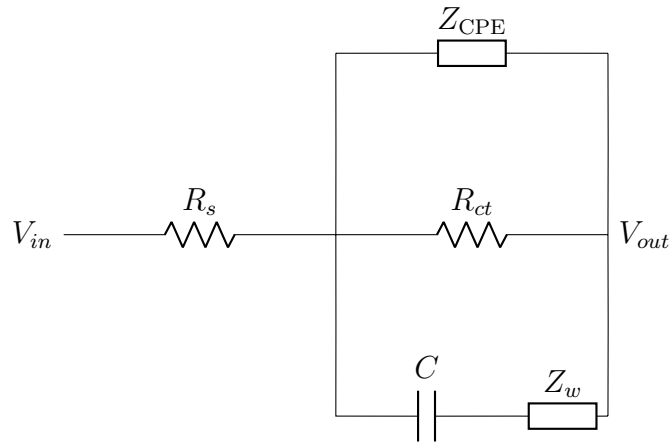


FIGURA 4.3: Modelo de Circuito equivalente efectivo.

4.1.2 VALIDACIÓN DEL MODELO EFECTIVO DE IMPEDANCIA

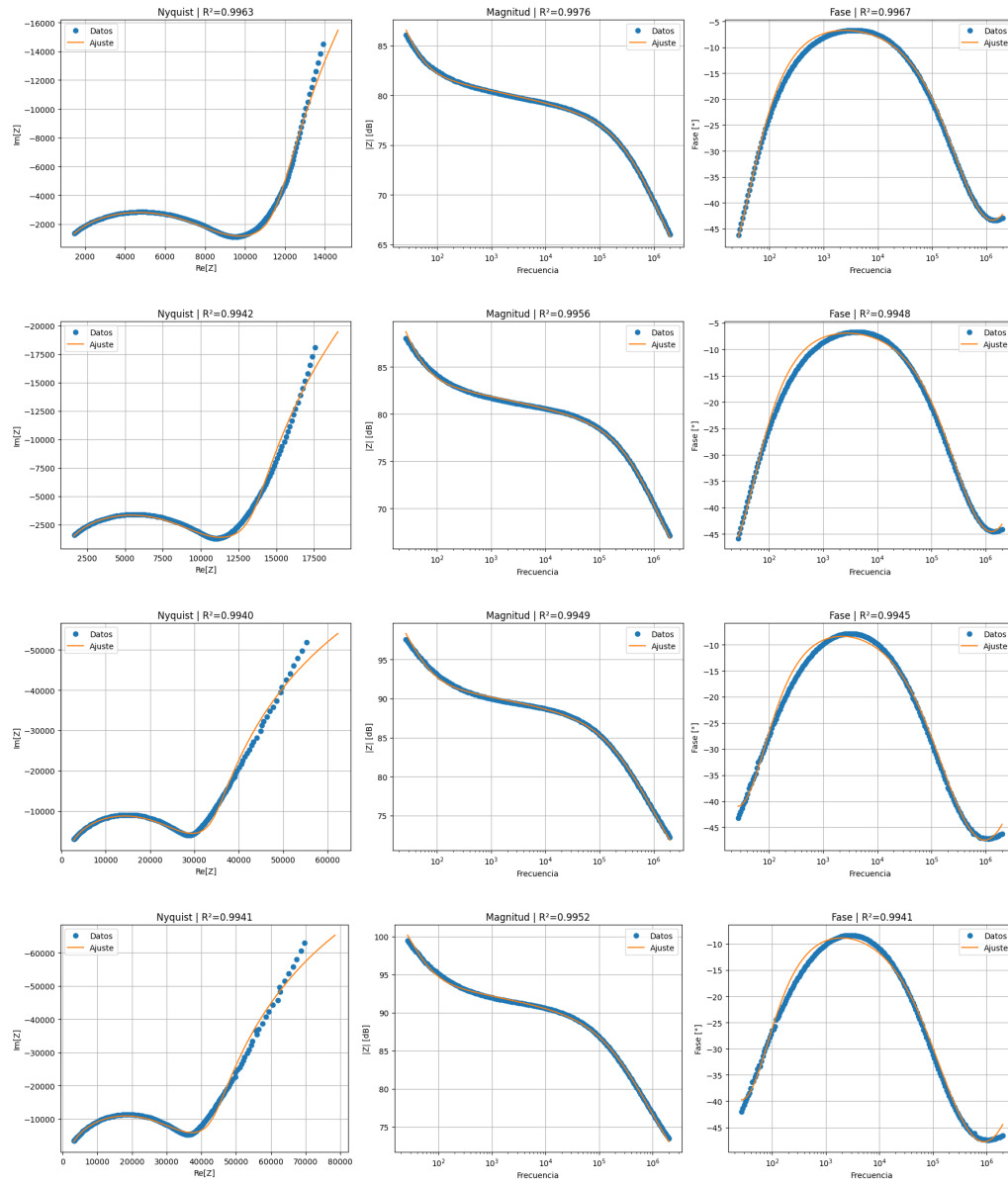


FIGURA 4.4: Validación del modelo efectivo de impedancia basado en circuito equivalente para nueve repeticiones experimentales. Cada panel muestra el diagrama de Nyquist junto con las representaciones de Bode (magnitud y fase).

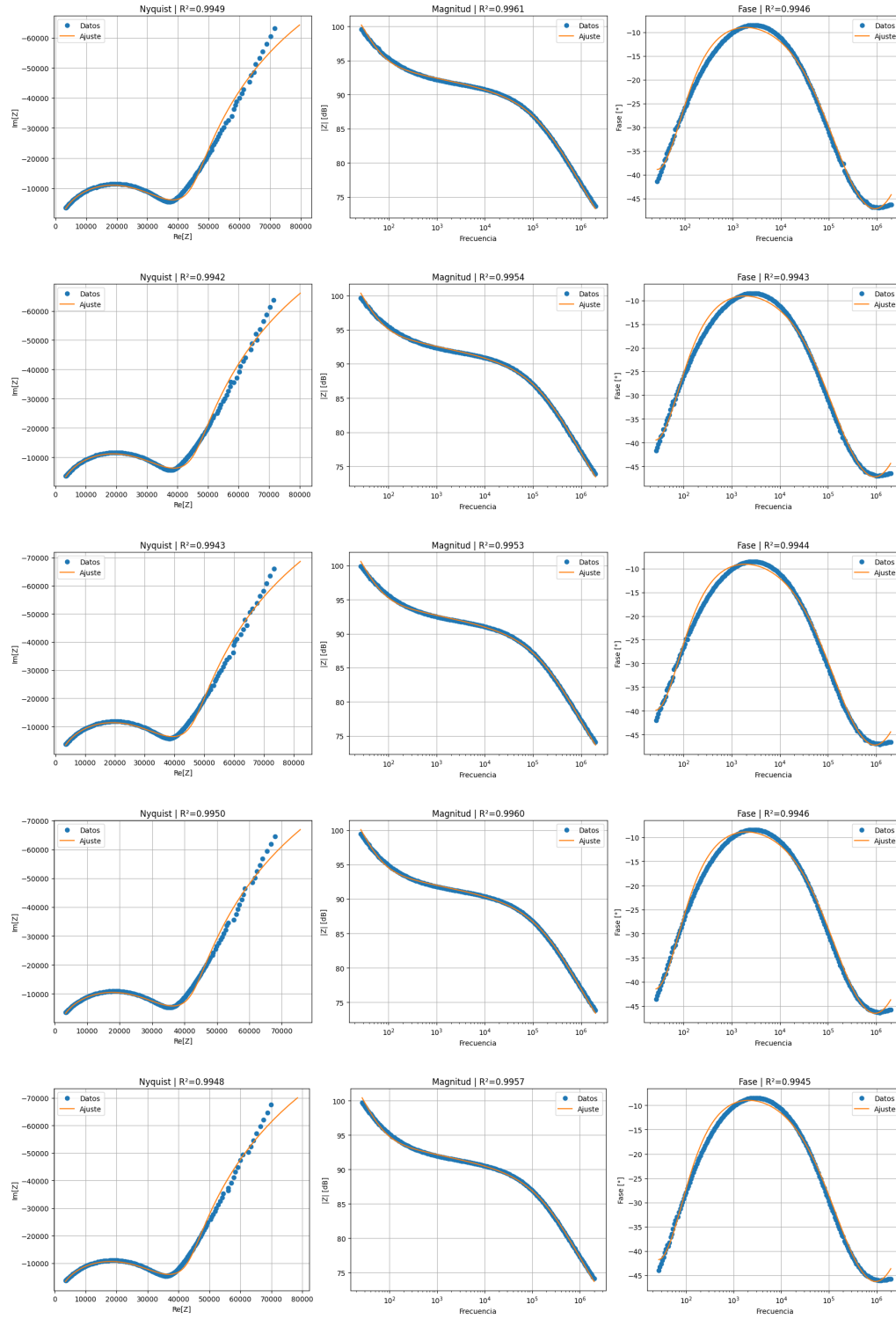
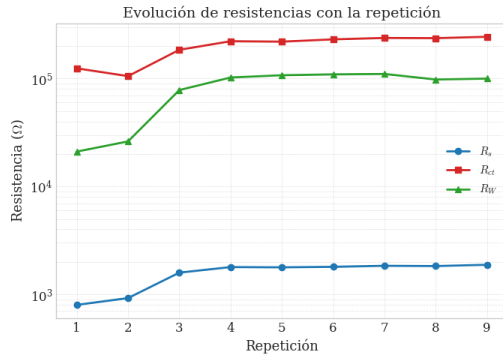


FIGURA 4.5: Validación del modelo efectivo de impedancia basado en circuito equivalente para nueve repeticiones experimentales. Cada panel muestra el diagrama de Nyquist junto con las representaciones de Bode (magnitud y fase).

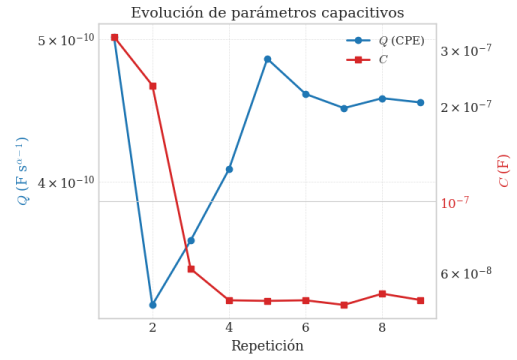
TABLA 4.2: Parámetros óptimos del modelo de circuito equivalente.

Rep	R_{Nyq}^2	$R_{ Z }^2$	R_{ϕ}^2	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_w (Ω)	Q	C	α_{eff}	β_{eff}
1	0.99632	0.99757	0.99665	7.99×10^2	1.24×10^5	2.10×10^4	5.02×10^{-10}	3.28×10^{-7}	0.8574	0.1474
2	0.99421	0.99557	0.99475	9.24×10^2	1.05×10^5	2.61×10^4	3.30×10^{-10}	2.31×10^{-7}	0.8761	0.1543
3	0.99399	0.99493	0.99451	1.59×10^3	1.84×10^5	7.80×10^4	3.65×10^{-10}	6.15×10^{-8}	0.8350	0.1662
4	0.99411	0.99523	0.99412	1.79×10^3	2.21×10^5	1.02×10^5	4.08×10^{-10}	4.90×10^{-8}	0.8198	0.1711
5	0.99490	0.99609	0.99458	1.78×10^3	2.19×10^5	1.07×10^5	4.85×10^{-10}	4.88×10^{-8}	0.8069	0.1738
6	0.99419	0.99536	0.99425	1.80×10^3	2.30×10^5	1.09×10^5	4.59×10^{-10}	4.90×10^{-8}	0.8088	0.1754
7	0.99427	0.99531	0.99437	1.84×10^3	2.37×10^5	1.10×10^5	4.49×10^{-10}	4.74×10^{-8}	0.8087	0.1749
8	0.99501	0.99598	0.99457	1.83×10^3	2.36×10^5	9.77×10^4	4.56×10^{-10}	5.14×10^{-8}	0.8101	0.1701
9	0.99482	0.99570	0.99452	1.88×10^3	2.43×10^5	9.96×10^4	4.53×10^{-10}	4.91×10^{-8}	0.8082	0.1708

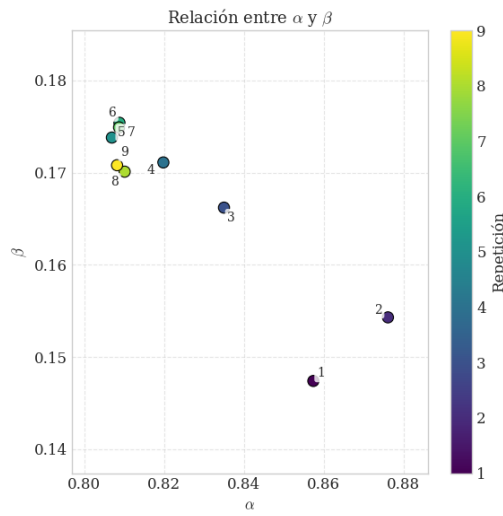
La Figura 4.6 presenta el comportamiento de los parámetros obtenidos y el ajuste del modelo a través de las repeticiones: (a) muestra la evolución de las resistencias R_s , R_{ct} , R_w ; (b) la evolución de la capacitancia C y pseudo-capacitancia Q ; (c) la relación entre los parámetros fraccionarios α_{eff} y β_{eff} ; (d) la superposición de los diagramas de Nyquist generados por el modelo para las nueve repeticiones y (e) la correspondiente superposición en los diagramas de Bode. Estos comportamientos se analizarán con mayor detalle en la Sección 5.1.3.



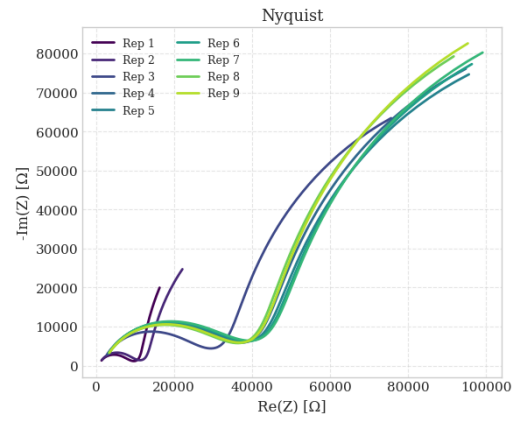
(a) Resistencia



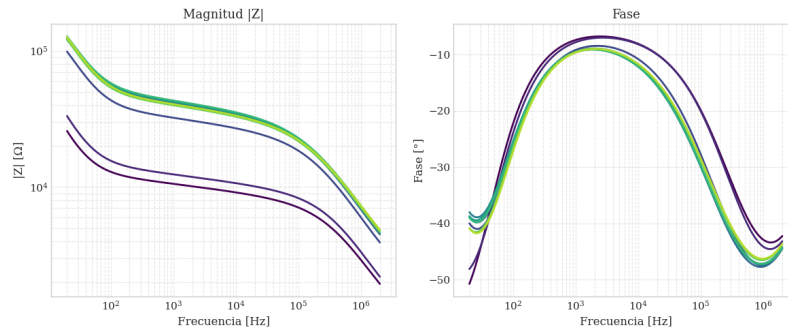
(b) Capacitancia



(c) Parámetros fraccionarios



(d) Diagrama de Nyquist



(e) Diagramas de Bode

FIGURA 4.6: Evolución de parámetros y superposición de ajustes.

La Figura 4.7 muestra los parámetros α_{eff} , β_{eff} y $\alpha_{eff} + \beta_{eff}$ en función de la repetición. En dicha gráfica se evidencia la consistencia fraccionaria de los parámetros, al provenir de una representación circuital con contribuciones diferenciadas por rama, la suma $\alpha_{eff} + \beta_{eff}$ se aproxima a la unidad. A su vez, la Figura 4.8 ilustra la evolución de la resistencia total (como función de la frecuencia, al ser la parte real de la impedancia) a través de las repeticiones sucesivas indicadas por el código de color.

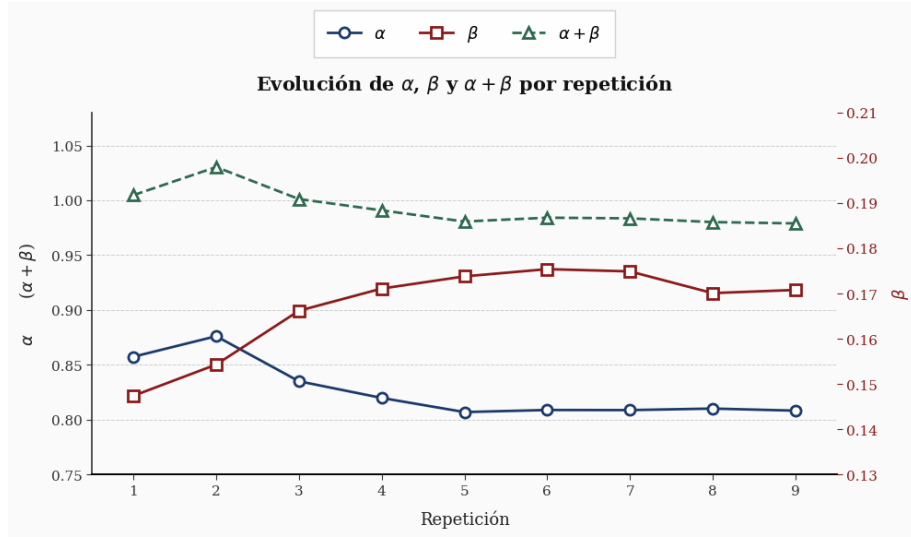


FIGURA 4.7: Evolución de los parámetros fraccionarios.

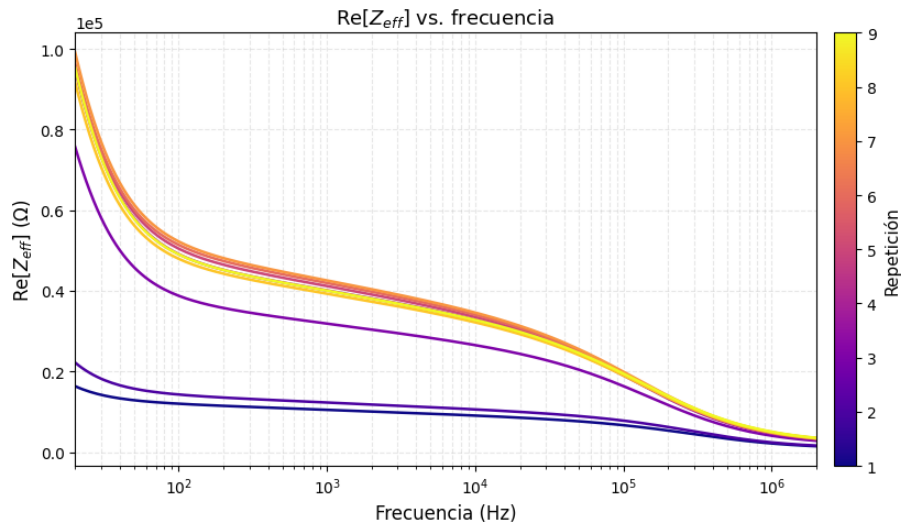


FIGURA 4.8: Resistencia total en función de la frecuencia para cada repetición.

La Figura 4.9 muestra gráficos individuales para la corriente en cada rama del circuito equivalente, como el recíproco de cada resistencia para una diferencia de potencial arbitraria idéntica para las tres ramificaciones. Mientras que la Figura 4.10 muestra la proporción en que cada ramificación contribuye a la corriente total del sistema a lo largo de las repeticiones.

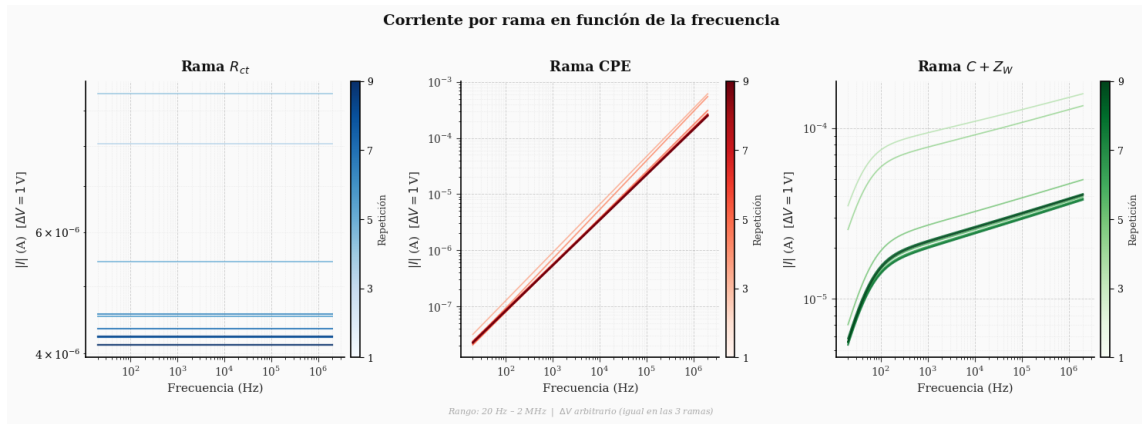


FIGURA 4.9: Contribución de la corriente por cada rama.

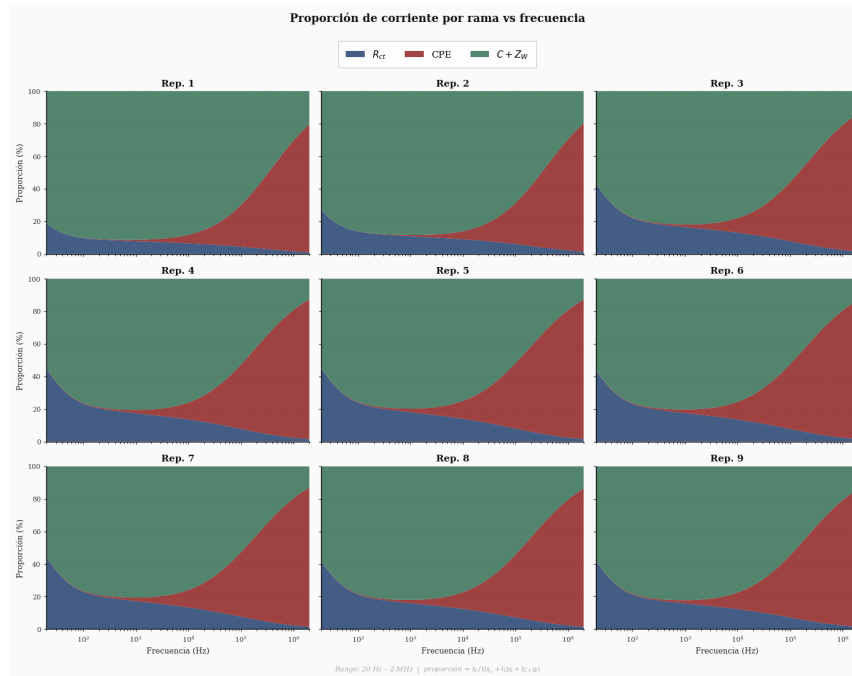


FIGURA 4.10: Proporción de la corriente total aportada por cada ramificación.

4.1.3 DENSIDAD DE CARGA BASADA EN DIFUSIÓN ANÓMALA

En la Sección 3.4.5 se derivó una expresión para la densidad de carga $\rho(z, t)$ como solución de una ecuación de difusión fraccionaria no-homogénea. La función solución se puede representar como una suma de dos funciones H de Fox usando la relación (A.11) para unificar la notación.

$$\begin{aligned} \rho(z, t) = & \frac{1}{\sqrt{4Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|z|}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \begin{array}{c} (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0, 1) \end{array} \right. \right] \\ & + \frac{Bt^\alpha e^{-\lambda t}}{\Gamma(\alpha)} H_{1,2}^{1,1} \left[-\lambda t \left| \begin{array}{c} (1 - \alpha, 1) \\ (0, 1), (-\alpha, 1) \end{array} \right. \right]. \end{aligned} \quad (4.1)$$

4.1.3.1 SIMULACIONES NUMÉRICAS DE LA DENSIDAD DE CARGA

En esta sección se muestran 5 escenarios representativos para ilustrar la diversidad de casos particulares que contiene la función H de Fox. Los parámetros fueron seleccionados para mostrar la transición de difusión normal a subdifusión extrema, así como la interacción entre el orden fraccionario α y la tasa de decaimiento de la fuente λ . Se utilizó el software Wolfram Mathematica [50] para realizar las simulaciones.

En la Tabla 4.3 se muestran 3 casos asociados a los diferentes regímenes fraccionarios y en la tabla 4.4 se presentan 2 casos adicionales, resultado de variar los parámetros de la fuente.

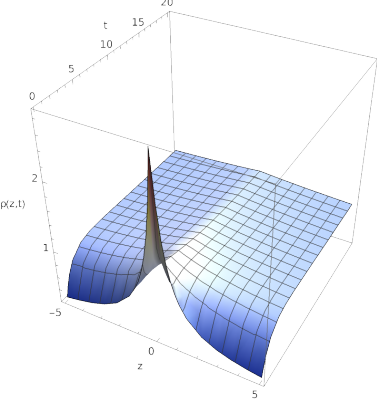
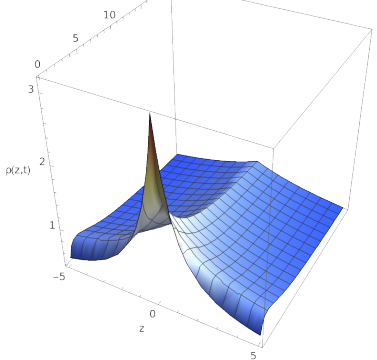
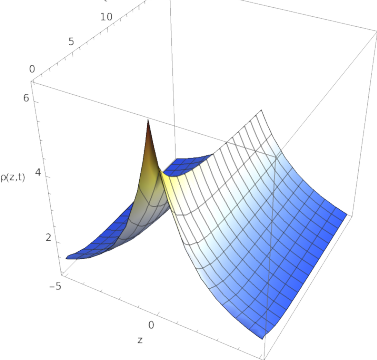
Gráfica $\rho(z, t)$	Descripción del régimen difusivo
 $\alpha = 1.0, \lambda = 0.8, B = 0.6.$	Caso I (Difusión normal): El orden $\alpha = 1$ permite reducir la función H de Fox a un kernel Gaussiano, recuperando el caso de la <i>difusión normal</i>. El <i>RMSD</i> de la distribución aumenta en proporción a $\sqrt{t}$, mientras que la amplitud resulta de la competencia entre la dispersión y el término de decaimiento de la fuente $S(t)$. La elección de los parámetros $\lambda = 0.8$ y $B = 0.6$ se mantiene fija en los 3 primeros casos para poder comparar diferentes regímenes subdifusivos.
 $\alpha = 0.6, \lambda = 0.8, B = 0.6.$	Caso II (subdifusión moderada): Se elige $\alpha = 0.6$ para representar un régimen <i>subdifusivo moderado</i>. La solución $\rho(z, t)$ tiene un perfil más angosto y un pico central de concentración más elevado, como consecuencia directa de un <i>RMSD</i> proporcional a $t^{\alpha/2}$.
 $\alpha = 0.2, \lambda = 0.8, B = 0.6.$	Caso III (subdifusión extrema): Se asigna $\alpha = 0.2$ para un escenario con efectos de memoria de largo alcance, en donde la solución $\rho(z, t)$ permanece altamente concentrada a lo largo del tiempo debido a la reducción del <i>RMSD</i>. Este caso se puede interpretar como el límite teórico hacia el confinamiento de partículas.

TABLA 4.3: Casos particulares de la densidad de carga fraccionaria.

Gráfica	Descripción
$\alpha = 0.6, \lambda = 0.1, B = 1.0.$	Caso IV (fuente persistente): Utilizando una tasa reducida $\lambda = 0.1$ y una amplitud unitaria $B = 1.0$, es posible modelar la inyección continua de partículas en el medio. En este escenario la fuente mantiene una población significativa, pese a la dinámica subdifusiva ($\alpha = 0.6$), resultando en una región de acumulación más amplia.
$\alpha = 0.7, \lambda = 3.0, B = 2.0.$	Caso V (fuente impulsiva): Al aumentar la tasa de decaimiento y la amplitud ($\lambda = 3.0, B = 2.0$) se modela el caso de una <i>fuente impulsiva</i>. En este escenario la fuente inyecta carga en tiempos cortos ($t < 1/\lambda$), creando un pico de concentración que se desvanece rápidamente. Para $t > 1/\lambda$, la dinámica del sistema está dominada únicamente por el núcleo subdifusivo, abandonando el régimen transitorio de inyección de carga.

TABLA 4.4: Casos particulares de la densidad de carga fraccionaria (continuación).

4.1.4 FORMULACIÓN DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA GENERALIZADA

En la Sección 3.6 se obtuvo la formulación para el modelo $Z_{Fox}(\omega)$ cuya representación compacta está dada por:

$$Z(L, s) = \Omega(L, s) \cdot \frac{\tilde{\mathcal{H}}_0(L, s) + \frac{\beta}{2} \cdot \frac{L^2}{s+\lambda}}{\tilde{\mathcal{H}}_1(L, s) + \tilde{\mathcal{H}}_2(L, s)}$$

Donde:

$$\Omega(L, s) = -\frac{4\sqrt{D}}{A\alpha L} s^{-\alpha/2},$$

4.1.4.0 VISUALIZACIÓN DE LA FUNCIÓN

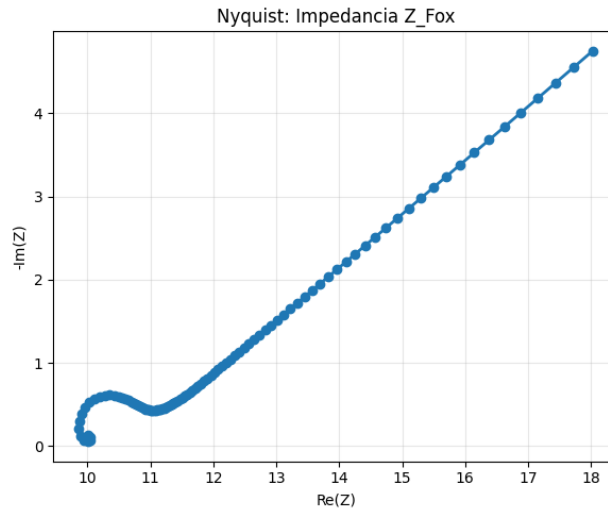


FIGURA 4.11: Simulación numérica de la impedancia eléctrica.

Como se abordará en la Sección 5.3.1, esta representación, aunque compleja computacionalmente, es cualitativamente compatible con la forma observada experimentalmente en datos de EIS.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN

5.1 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

5.1.1 DENSIDAD DE CARGA

En la sección de resultados se mostró que, al variar el orden fraccionario α y los parámetros de la fuente λ y B , se pueden capturar escenarios que van desde la difusión normal hasta la subdifusión extrema, así como la interacción entre los efectos de memoria y la persistencia de la fuente. A continuación, se discute cada caso en el contexto de varios estudios experimentales y teóricos.

Término subdifusivo: $\rho^{(1)}(z, t)$	Término fuente: $\rho^{(2)}(z, t)$
$\frac{1}{\sqrt{4Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{ z }{\sqrt{Dt^\alpha}} \left \begin{array}{c} (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0, 1) \end{array} \right. \right]$	$\frac{Bt^\alpha e^{-\lambda t}}{\Gamma(\alpha)} H_{1,2}^{1,1} \left[-\lambda t \left \begin{array}{c} (1 - \alpha, 1) \\ (0, 1), (-\alpha, 1) \end{array} \right. \right]$

TABLA 5.1: Componentes de la solución general $\rho(z, t)$.

5.1.1.0 DIFUSIÓN NORMAL COMO CASO DE REFERENCIA

El Caso I de la Tabla 4.3 con parámetros: ($\alpha = 1.0$, $\lambda = 0.8$, $B = 0.6$) sirve como referencia para comparar comportamientos subdifusivos y estudiar la transición entre difusión normal y anómala en sistemas complejos. Zhu et al. [51] demostraron tales transiciones en agua superenfriada (*supercooled water*), donde efectos inducidos por la topología dan lugar a la transición entre regímenes de tipo Langevin, subdifusivo y browniano. El caso de la *difusión normal* corresponde al límite browniano de sus observaciones.

5.1.1.0 SUBDIFUSIÓN MODERADA Y SUBDIFUSIÓN EXTREMA

Los Casos II y III de la Tabla 4.3 ($\alpha = 0.6$ y $\alpha = 0.2$, respectivamente) representan regímenes subdifusivos con efectos de memoria de medio y largo alcance. Estos casos modifican tanto el término $\rho^{(1)}(z, t)$, como $\rho^{(2)}(z, t)$ y cuentan con perfiles más estrechos y mayores picos de concentración en comparación con el caso I, resultado del *RMSD* proporcional a $t^{\alpha/2}$. Estos regímenes se observan comúnmente en sistemas biológicos y de materia blanda. Pastore et al. [52] estudiaron la subdifusión en suspensiones coloidales sometidas a campos ópticos aleatorios, reportando difusión FnGD (*Fickian yet non-Gaussian diffusion*). Sus resultados son consistentes con el caso II, donde la complejidad del transporte es consecuencia de la interacción entre memoria y heterogeneidad estructural.

Por otro lado, Golan y Sherman [53] investigaron la movilidad de proteínas en la membrana plasmática de células T mediante seguimiento de partículas individuales, reportando un movimiento subdifusivo con valores de α en el rango $(0.4 - 0.6)$. Además, se identificaron múltiples mecanismos subyacentes, incluida la difusión en un medio de tipo fractal y un confinamiento débil. El caso III ($\alpha = 0.2$) extiende sus observaciones hacia el límite teórico de confinamiento fuerte.

5.1.1.0 ROL DEL TÉRMINO FUENTE: PERSISTENCIA E IMPULSIVIDAD

Los Casos IV y V de la Tabla 4.4 modifican el término $\rho^{(2)}(z, t)$ para observar la influencia de la tasa de decaimiento λ y la amplitud B . El Caso IV (con parámetros: $\alpha = 0.6$, $\lambda = 0.1$, $B = 1.0$) simula una fuente que inyecta partículas durante periodos largos de tiempo y genera perfiles de concentración más amplios. Este escenario se presenta en sistemas con inyección continua de partículas, como la liberación de fármacos desde reservorios. Kosztolowicz et al. [54] estudiaron la subdifusión en sistemas con membranas delgadas, donde la permeabilidad varía con el tiempo y conduce a la aparición de términos fuente de decaimiento lento. Los perfiles de concentración de sus resultados experimentales en hidrogel de agarosa con PEG2000 se asemejan estrechamente al caso IV (*fuentes persistentes*), incluyendo los efectos de ensanchamiento y acumulación.

El Caso V ($\alpha = 0.7$, $\lambda = 3.0$, $B = 2.0$) representa una fuente impulsiva que inyecta partículas rápidamente hasta agotarse. Este comportamiento puede presentarse en experimentos fototérmicos donde excitaciones mediante pulsos láser generan fuentes de calor transitorias. Somer et al. [55] investigaron la interacción entre comportamientos superdifusivos ($\alpha > 1$) y subdifusivos ($\alpha < 1$) en dichos fenómenos, mostrando cómo fuentes pulsantes en un medio heterogéneo dan lugar a patrones de relajación complejos. La solución $\rho(z, t)$ captura las principales características de estos procesos: un pico inicial pronunciado seguido de una relajación subdifusiva.

5.1.1.0 CONEXIONES ENTRE CASOS E IMPLICACIONES

Los 5 casos analizados muestran que la solución $\rho(z, t)$ puede describir un amplio espectro de escenarios físicos. Además, es importante considerar la competencia entre los efectos de memoria (controlados por α) y el comportamiento de la fuente (descrito por λ y B), dado que los primeros modifican tanto $\rho^{(1)}(z, t)$ como $\rho^{(2)}(z, t)$ y los últimos únicamente el término fuente. En el Caso IV, el decaimiento lento

compensa la subdifusión, propiciando acumulación, mientras que en el Caso V la fuente impulsiva permite al sistema revelar su dinámica subdifusiva tras un periodo transitorio. Además, al interpretar datos experimentales se deben considerar tanto el orden α como los parámetros λ y B , dado que sistemas con el mismo valor de α pero con diferente λ pueden exhibir comportamientos distintos (casos II y IV).

5.1.2 IMPEDANCIA ELÉCTRICA Z_A

La capacitancia geométrica C varió entre 1.81×10^{-7} y 4.93×10^{-7} F a lo largo de las repeticiones, variabilidad atribuible a cambios en el área activa de la doble capa eléctrica y a alteraciones en los mecanismos de regulación iónica, en particular en la capacidad de recaptación de iones (como se discute con mayor detalle en la Sección 5.1.3).

El exponente α_A asociado a la corriente de desplazamiento j_d se aproximó a la unidad en la mayoría de las repeticiones ($\alpha \approx 0.94$ – 1.00), sugiriendo que este proceso se aproxima a una respuesta dieléctrica clásica de orden entero. Esto no implica que j_d sea despreciable en la dinámica del sistema; los valores obtenidos de $\tau_\delta \sim 10^{-7}$ s indican que la corriente de desplazamiento participa activamente en la respuesta en alta frecuencia, pero bajo un régimen de orden entero. Por su parte, el exponente de difusión γ_A se diferenció en dos grupos: uno con $\gamma \approx 0.46$ – 0.47 (repeticiones 1, 5, 8 y 9) y otro con $\gamma \approx 0.61$ (repeticiones 2, 3, 4, 6 y 7), lo que impide apreciar una tendencia y podría reflejar inestabilidad paramétrica.

Los tiempos característicos τ_δ y τ_γ se situaron en el rango de microsegundos ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-6} s), escalas temporales compatibles con procesos de relajación dieléctrica y difusión iónica en membranas biológicas. En todos los casos se cumplió $\tau_\gamma > \tau_\delta$, lo que indica que la difusión de portadores de carga es un proceso más lento que la polarización por desplazamiento.

5.1.3 IMPEDANCIA ELÉCTRICA Z_{eff}

Se observa un incremento considerable en las resistencias R_s , R_{ct} y R_W durante las primeras repeticiones (1–3). A partir de la cuarta repetición experimental, sus valores oscilan ligeramente en los rangos: $R_s \approx (1.80–1.88) \times 10^3 \Omega$, $R_{ct} \approx (2.30–2.43) \times 10^5 \Omega$, $R_W \approx (0.98–1.10) \times 10^5 \Omega$, como se observa en la Figura 4.6(a). El aumento de las resistencias sugiere modificaciones estructurales, como la reducción del espacio intersticial, y consecuente aumento de la resistencia capilar, así como una mayor tortuosidad de las trayectorias accesibles para los portadores de carga. La etapa final en que las resistencias varían débilmente corresponde a la estabilización al punto de no retorno que se aprecia en las gráficas experimentales (Figuras 3.1 y 3.2) para las repeticiones 4–9.

Por otro lado, la disminución en los parámetros Q y C implica una reducción en la capacidad de almacenamiento de carga y de recaptación de iones. En particular, la caída en la capacitancia efectiva puede estar asociada a la disminución del área activa o cambios en la estructura de la doble capa eléctrica. Esto se ilustra en la Figura 5.1 donde se muestra una representación del proceso de deformación de la membrana celular y la correspondiente respuesta mecánica ante el cambio de turgencia. Del mismo modo que con los parámetros resistivos, Q y C varían ligeramente en las últimas repeticiones, dentro del rango $Q \approx (4.08 – 4.85) \times 10^{-10} \text{ F s}^{\alpha_{eff}-1}$, $C \approx (4.74 – 5.14) \times 10^{-8} \text{ F}$. En el caso de la capacitancia geométrica C esto coincide con las repeticiones 4 a 9, y en el caso de la pseudo-capacitancia, el análisis se debe hacer con su capacitancia efectiva asociada como se abordará en la Figura 5.5.

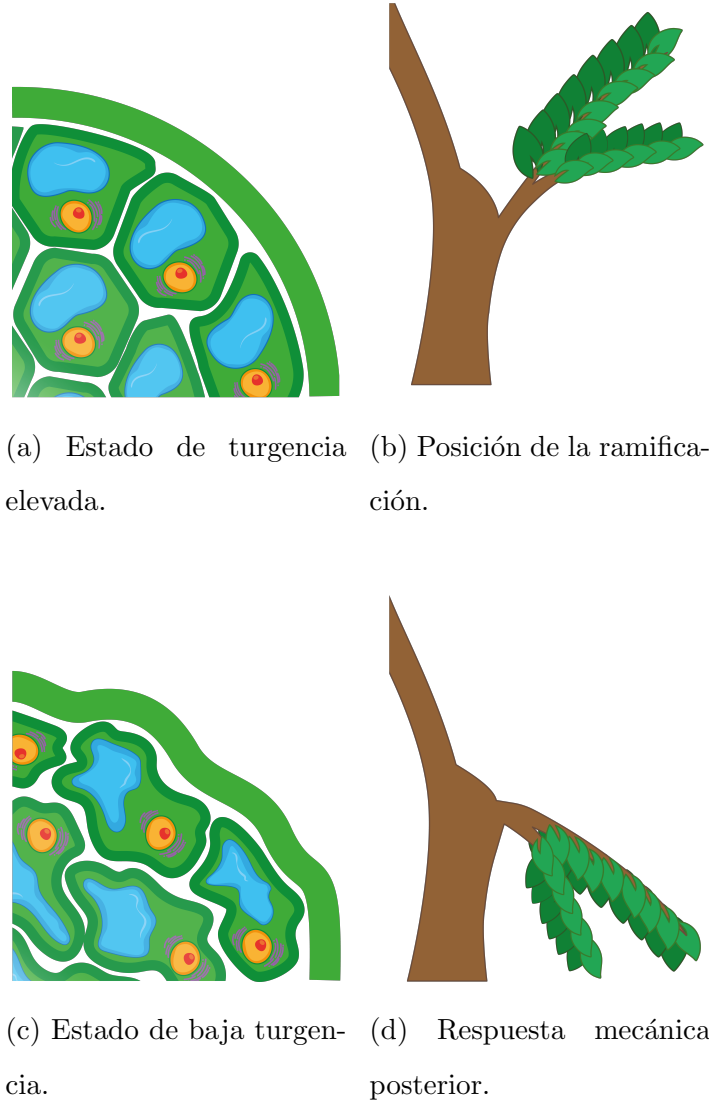


FIGURA 5.1: Cambios de turgencia en *Mimosa Pudica* (a, c) y sus correspondientes respuestas mecánicas (b, d) [56].

En particular, la pérdida de la capacidad de recaptación de iones implica la irreversibilidad del proceso, ilustrada en la Figura 5.2, esto dado que la célula no logra recuperar todos los iones que libera. Asimismo, la disminución del exponente fraccional α_{eff} sugiere un incremento en la dispersión de los tiempos de relajación (consistente con un sistema envejecido).

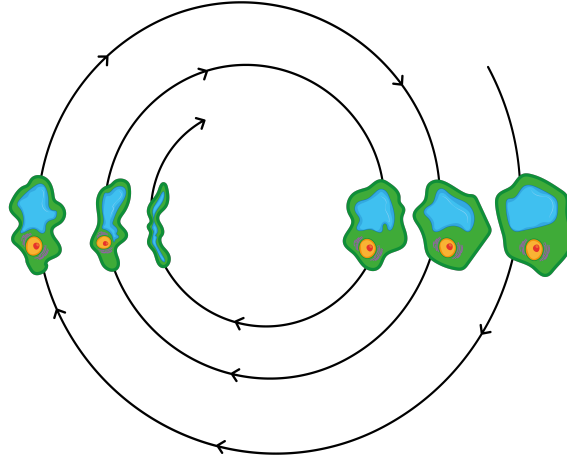


FIGURA 5.2: Proceso de desgaste celular interpretado como un mecanismo irreversible. Las representaciones del lado derecho corresponden a la célula en su estado basal, mientras que las del lado izquierdo a su estado posterior a un estímulo [56].

A su vez, otra implicación de la reducción del exponente fraccionario α_{eff} es el aumento de la complejidad del medio. Un elemento de fase constante $CPE(\alpha)$ se puede entender como una superposición de contribuciones capacitivas (Figura 5.3) de distintos elementos del medio y cuyo exponente fraccionario está asociado al grado de distribución de dicha estructura. Para valores cada vez menores de α_{eff} se tiene una red cada vez más ramificada (Figura 5.4).

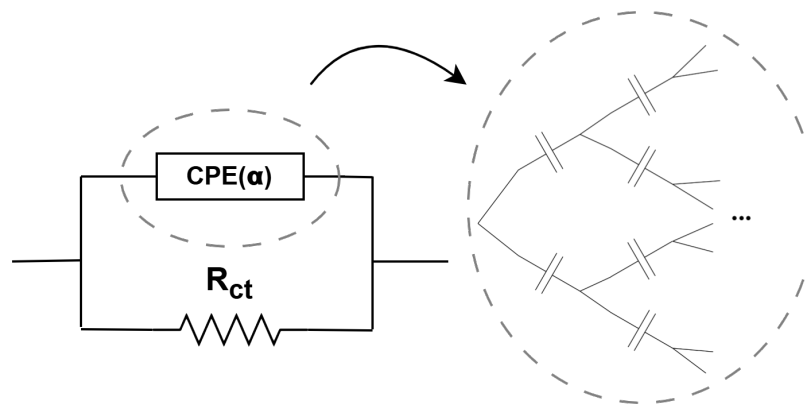


FIGURA 5.3: Representación del CPE como una superposición de capacitores ideales.

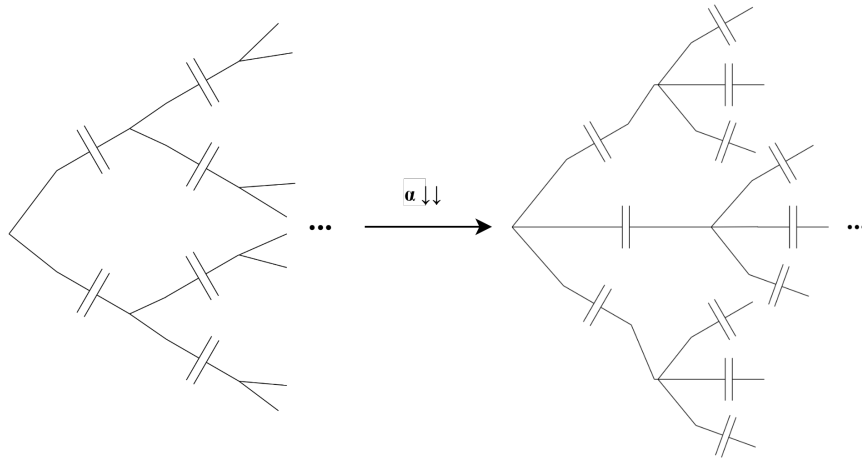


FIGURA 5.4: Complejidad estructural asociada al exponente fraccionario.

Para interpretar la pseudo-capacitancia, se busca recuperar una capacitancia efectiva asociada C^* , considerando que la constante de tiempo característica de un capacitor ideal es $\tau = R_{ct}C^*$, y de un CPE , $\tau = (R_{ct}Q)^{1/\alpha}$, si los tiempos de relajación son invariantes por repetición, se tiene: $C^*(\text{rep}) = \sqrt[\alpha_{\text{eff}}(\text{rep})]{Q(\text{rep}) \times R_{ct}(\text{rep})^{1-\alpha_{\text{eff}}(\text{rep})}}$ con $1 \leq \text{rep} \leq 9$. Esta interpretación permite observar tendencias similares en los parámetros C y C^* pero en diferente escala, aproximadamente 4 órdenes de magnitud de diferencia.

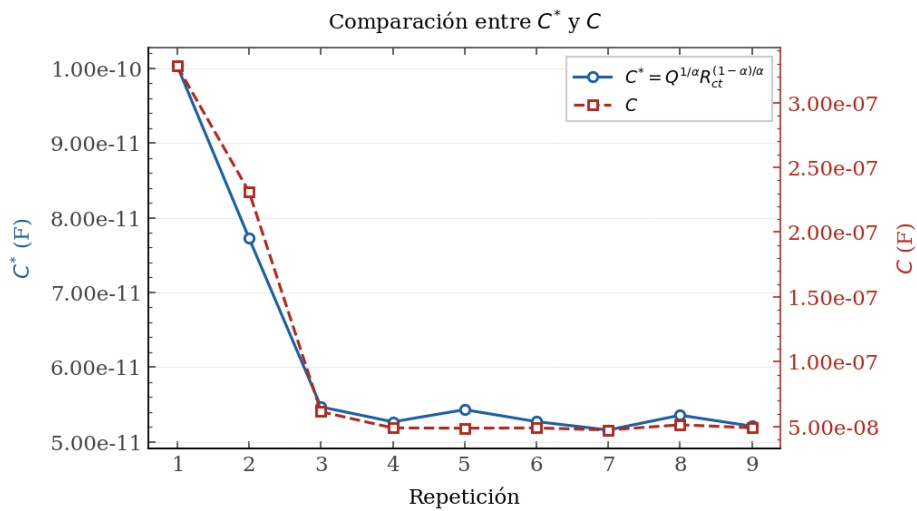


FIGURA 5.5: Comparación de la evolución de la capacitancia en diferentes escalas.

En el caso de la tendencia a la alza de $\beta_{eff}(rep)$, donde se cumple la relación de orden $\beta_{eff}(1) < \beta_{eff}(2) < \dots < \beta_{eff}(9) < 1$, esto se puede interpretar como una disminución en el flujo de iones dada la naturaleza cada vez más compleja del medio, como resultado de los cambios de forma de las células (gobernados por α_{eff}) que a su vez modifican los caminos de difusión, específicamente, el espacio intersticial. Esto último también explica la consistencia fraccional $\alpha_{eff} + \beta_{eff} = 1$, al ser procesos complementarios (Figura 4.7). En la Figura 5.1 se puede apreciar como el espacio entre las células se vuelve más tortuoso tras un estímulo, lo que es consistente con valores cada vez mayores de β_{eff} .

5.1.4 IMPEDANCIA ELÉCTRICA Z_{Fox}

Dada la complejidad analítica del modelo basado en la función H de Fox el ajuste paramétrico a los datos experimentales excede el marco del presente trabajo, por lo que se presenta una simulación numérica. No obstante, la morfología del diagrama de Nyquist obtenido resulta cualitativamente compatible con las respuestas de EIS en *Mimosa pudica*: a frecuencias altas se observa un arco comprimido asociado a la doble capa interfacial, mientras que a frecuencias bajas emerge una rama de pendiente pronunciada análoga a un elemento de Warburg generalizado. Esto sugiere que la función Z_{Fox} captura los rasgos esenciales de la dinámica iónica anómala, proponiendo el ajuste paramétrico completo como perspectiva a futuro.

5.2 COMPARACIÓN CON LA LITERATURA

En la literatura, un referente relevante para la modelación de impedancia con difusión anómala es el trabajo de Evangelista y Lenzi [9], donde se obtiene una expresión para la impedancia de una celda electroquímica incorporando derivadas

fraccionarias en el tiempo. Donde la formulación derivada es:

$$Z = \frac{2}{i\omega\epsilon S\beta^2} \left[\frac{1}{\lambda_D^2\beta} \tanh\left(\frac{\beta d}{2}\right) + \frac{(i\omega)^\gamma d}{2D_\gamma} \right], \quad (5.1)$$

con

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{\lambda_D^2} + \frac{(i\omega)^\gamma}{D_\gamma}}. \quad (5.2)$$

Lo desarrollado en este trabajo comparte la incorporación de términos de la forma $(i\omega)^\gamma$ para describir desviaciones del régimen difusivo clásico. Sin embargo, difiere en su construcción física y en su estructura matemática debido a la naturaleza de *Mimosa Pudica*.

En particular, la impedancia Z_A contiene dos contribuciones fraccionarias independientes, $(i\omega)^\alpha$ y $(i\omega)^\gamma$, relacionadas con diferentes mecanismos físicos. Esto se aprecia directamente en la relación de dispersión:

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{\lambda_D^2} + A(i\omega)^\alpha + B(i\omega)^\gamma},$$

donde A y B son coeficientes efectivos del sistema.

Otro referente en el estudio de la difusión anómala es el trabajo de Metzler y Klafter [7], donde se analiza la ecuación de difusión fraccionaria homogénea. En dicho trabajo se presentan soluciones analíticas en ausencia de campos externos o acoplamientos adicionales, caracterizando de manera pura los efectos de la dinámica fraccionaria. En la presente tesis, la ecuación de transporte toma en cuenta interacciones electrostáticas, dando lugar a una ecuación de difusión inhomogénea. En este sentido, mientras que [7] también describe el comportamiento difusivo anómalo en un medio heterogéneo, el modelo propuesto en este trabajo busca adaptar la formulación a nuestro sistema biológico donde intervienen múltiples mecanismos físicos.

5.3 LIMITACIONES

5.3.1 MODELO DE DENSIDAD DE CARGA FRACCIONARIA

Aunque las simulaciones pueden resultar útiles, la representación mediante la función H de Fox es computacionalmente costosa a frecuencias altas (en nuestro rango experimental: $\omega \sim 20 \text{ Hz} - 2 \text{ MHz}$) y dificulta el ajuste a los datos de EIS. Representaciones alternativas, casos particulares o aproximaciones numéricas podrían facilitar su aplicación. Esta misma limitación se comparte con el modelo Z_{Fox} .

5.3.2 MODELOS DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA Z_A Y Z_{eff}

A pesar de que ambos modelos describen adecuadamente distintos mecanismos en el rango de frecuencia analizado, cada uno presenta limitaciones específicas:

- **Modelo Z_A :** Los valores del orden fraccionario γ_A a lo largo de las 9 repeticiones se agrupan en dos bloques, lo que impide observar una tendencia general y sugiere una alta sensibilidad del modelo. Esta limitación es una consecuencia directa del ansatz de la función $\rho(z, t)$ propuesta como el producto de dos funciones.
- **Modelo Z_{eff} :** Aunque presenta una mayor estabilidad paramétrica dada su construcción como circuito equivalente, existen ligeras discrepancias entre el modelo y los datos experimentales en el rango de frecuencias medias, como se aprecia en los diagramas de Bode.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIÓN

6.1 ESTADO ACTUAL

En este trabajo se obtuvo un conjunto de formulaciones basadas en difusión fraccionaria, un esquema tipo Poisson–Nernst–Planck–Maxwell y una propuesta de circuito equivalente, lo que permitió describir tanto la evolución de la densidad de carga como la respuesta en frecuencia del sistema. Los resultados obtenidos permiten afirmar que la hipótesis planteada se cumple.

Los resultados numéricos muestran que el orden fraccionario α permite representar diferentes regímenes subdifusivos. Asimismo, los parámetros de la fuente (λ y B) introducen una competencia entre la persistencia de la inyección y la relajación del sistema.

Los resultados del ajuste de la impedancia (particularmente del modelo Z_{eff}) muestran un aumento en las resistencias efectivas, lo cual es consistente con una disminución del espacio intersticial, mientras que la disminución de la capacitancia sugiere una reducción en la eficiencia de los mecanismos de regulación iónica, particularmente en la recaptación y almacenamiento intracelular. Adicionalmente, la disminución del exponente fraccionario indica una mayor dispersión de los tiempos de relajación, consistente con procesos de deterioro o envejecimiento.

6.2 PERSPECTIVA A FUTURO

El trabajo desarrollado abre diversas líneas de investigación. En primer lugar, una descripción más realista de medios anisotrópicos implicaría utilizar coeficientes dependientes del espacio, particularmente relevante en sistemas con naturaleza altamente compartimentada (como los medios vegetales). Por otro lado, procesos de transporte con dinámicas más generales requieren acoplar términos de reacción a la difusión fraccionaria. Finalmente, la validación del modelo Z_{Fox} junto con el ajuste paramétrico completo haciendo uso de algoritmos de optimización más avanzados, permitiría capturar un gran espectro de comportamientos.

APÉNDICE A

FUNCIONES ESPECIALES

Para poder abordar el ejercicio de la modelación se requieren herramientas como el cálculo fraccional cuyos cimientos dependen de las funciones especiales. En este apéndice se presentan las definiciones y propiedades de las funciones necesarias para el desarrollo de este trabajo [9, 13].

A.1 FUNCIÓN GAMMA

FUNCIÓN GAMMA Es la generalización de la función factorial y permite trabajar con argumentos complejos.

En general se define para z complejo como:

$$\Gamma(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n! n^z}{z(z+1)(z+2) \dots (z+n)} \quad (\text{A.1})$$

En el caso particular en que $\text{Re}(z) > 0$ se tiene la representación integral

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad (\text{A.2})$$

Algunas propiedades de interés para este trabajo son:

$$\Gamma(1+z) = z\Gamma(z) \quad (\text{A.3})$$

$$\Gamma(1+n) = n! \quad (\text{A.4})$$

A.2 FUNCIONES HIPERGEOMÉTRICAS

FUNCIÓN HIPERGEOMÉTRICA ORDINARIA.— La función hipergeométrica gaussiana u ordinaria está definida por la serie:

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{z^n}{n!} \quad (\text{A.5})$$

FUNCIÓN HIPERGEOMÉTRICA CONFLUENTE.— También conocida como función de Kummer, está definida como:

$${}_1F_1(a; b; z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(b+n)} \frac{z^n}{n!} \quad (\text{A.6})$$

FUNCIÓN HIPERGEOMÉTRICA GENERAL.— Para valores en general p y q se tiene la definición:

$${}_pF_q(\{a_i\}; \{b_j\}; z) = \frac{\prod_{j=1}^q \Gamma(b_j)}{\prod_{i=1}^p \Gamma(a_i)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\prod_{i=1}^p \Gamma(a_i+n)}{\prod_{j=1}^q \Gamma(b_j+n)} \frac{z^n}{n!} \quad (\text{A.7})$$

SÍMBOLO DE POCHHAMMER El símbolo de Pochhammer, o factorial ascendente, se define para $a \in \mathbb{C}$ y $n \in \mathbb{N}_0$ como:

$$(a)_n = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)}, \quad (\text{A.8})$$

lo cual permite escribir de forma compacta la serie asociada a la función hipergeométrica general. En términos de esta notación, se tiene:

$${}_pF_q(\{a_i\}; \{b_j\}; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a_1)_n \cdots (a_p)_n}{(b_1)_n \cdots (b_q)_n} \frac{z^n}{n!}. \quad (\text{A.9})$$

A.3 FUNCIÓN H DE FOX

La función H de Fox involucra integrales de Mellin-Barnes y puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{p,q}^{m,n}(z) &= \mathbf{H}_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{array}{c} (a_1, A_1), (a_2, A_2), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), (b_2, B_2), \dots, (b_q, B_q) \end{array} \right. \right] \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_L h(s) z^{-s} ds \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde L es un contorno de Mellin-Barnes en el plano complejo, elegido de tal forma que separa los polos de las funciones $\Gamma(b_j + B_j s)$ de aquellos de $\Gamma(1 - a_j - A_j s)$.

El núcleo en la representación integral está dado por:

$$h(s) = \frac{h_m(s) h_n(s)}{h_p(s) h_q(s)}$$

donde

$$h_m(s) = \prod_{j=1}^m \Gamma(b_j + B_j s), \quad h_n(s) = \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j - A_j s)$$

y

$$h_p(s) = \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j + A_j s), \quad h_q(s) = \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j - B_j s)$$

Parámetros y convenciones

- $m, n, p, q \in \mathbb{N}$
- $1 \leq m \leq q, 0 \leq n \leq p$
- $(A_j, B_j) \in \mathbb{R}^+, (a_j, b_j) \in \mathbb{C}$

Convención de productos vacíos:

Cuando los límites inferiores en los productos son mayores que los superiores, se trata de productos vacíos o productos nulos, que por convención son iguales a la identidad multiplicativa 1. Esto significa que:

$$n = 0 \Leftrightarrow h_n(s) = 1, \quad m = q \Leftrightarrow h_q(s) = 1, \quad n = p \Leftrightarrow h_p(s) = 1$$

A.3.0 RELACIÓN CON LA FUNCIÓN HIPERGEOMÉTRICA

Se tiene la siguiente identidad que relaciona la función hipergeométrica confluente (función de Kummer) con la función H de Fox [49]:

$${}_1F_1(a; b; -s) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} H_{1,2}^{1,1} \left[s \left| \begin{array}{c} (1-a, 1) \\ (0, 1), (1-b, 1) \end{array} \right. \right]. \quad (\text{A.11})$$

A.3.0 INTEGRAL DE UNA FUNCIÓN H DE FOX

Consideremos la integral

$$I(x) = \int_0^x H_{p,q}^{m,n} \left[at \left| \begin{array}{c} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{array} \right. \right] dt. \quad (\text{A.12})$$

Sustituyendo la definición de la función H:

$$I(x) = \int_0^x \left[\frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) (at)^{-s} ds \right] dt. \quad (\text{A.13})$$

Bajo condiciones apropiadas de convergencia, intercambiamos el orden de integración:

$$I(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) a^{-s} \left[\int_0^x t^{-s} dt \right] ds. \quad (\text{A.14})$$

Evaluamos la integral interna:

$$\int_0^x t^{-s} dt = \frac{x^{1-s}}{1-s}, \quad 0 < \Re(s) < 1. \quad (\text{A.15})$$

Entonces:

$$I(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) a^{-s} \frac{x^{1-s}}{1-s} ds. \quad (\text{A.16})$$

Factorizando x :

$$I(x) = x \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) \frac{(ax)^{-s}}{1-s} ds. \quad (\text{A.17})$$

Ahora utilizamos la identidad:

$$\frac{1}{1-s} = \frac{\Gamma(1-s)}{\Gamma(2-s)}. \quad (\text{A.18})$$

Sustituyendo:

$$I(x) = x \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) \frac{\Gamma(1-s)}{\Gamma(2-s)} (ax)^{-s} ds. \quad (\text{A.19})$$

Observamos que el factor $\Gamma(1-s)$ corresponde a un nuevo término en el numerador con parámetros $(0, 1)$, mientras que $\Gamma(2-s)$ corresponde a un nuevo término en el denominador con parámetros $(-1, 1)$.

Por lo tanto, la integral se puede reescribir como una nueva función H de Fox con parámetros extendidos:

$$I(x) = x \text{ H}_{p+1, q+1}^{m+1, n} \left[ax \left| \begin{array}{c} (0, 1), (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q), (-1, 1) \end{array} \right. \right]. \quad (\text{A.20})$$

A.3.0 DERIVADA DE LA FUNCIÓN H DE FOX

Se desmotrará que

$$\frac{d}{dz} H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \frac{(a_i, A_i)}{(b_j, B_j)} \right. \right] = \frac{1}{z} H_{p+1,q+1}^{m,n+1} \left[z \left| \frac{(0, 1), (a_i, A_i)}{(b_j, B_j), (1, 1)} \right. \right]. \quad (\text{A.21})$$

Partimos de la representación integral de Mellin–Barnes

$$H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \frac{(a_i, A_i)}{(b_j, B_j)} \right. \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) z^{-s} ds, \quad (\text{A.22})$$

donde

$$h(s) = \frac{\prod_{j=1}^m \Gamma(b_j + B_j s) \prod_{i=1}^n \Gamma(1 - a_i - A_i s)}{\prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j - B_j s) \prod_{i=n+1}^p \Gamma(a_i + A_i s)}.$$

Bajo las condiciones de convergencia adecuadas, diferenciamos bajo el signo integral:

$$\frac{d}{dz} H_{p,q}^{m,n} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) \frac{d}{dz} [z^{-s}] ds = -\frac{1}{z} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} h(s) s z^{-s} ds. \quad (\text{A.23})$$

Para reescribir el factor $-s$, aplicamos la relación de recurrencia $\Gamma(1-s) = (-s) \Gamma(-s)$, de donde

$$-s = \frac{\Gamma(1-s)}{\Gamma(-s)}.$$

Sustituyendo:

$$\frac{d}{dz} H_{p,q}^{m,n} = \frac{1}{z} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} \frac{\Gamma(1-s)}{\Gamma(-s)} h(s) z^{-s} ds. \quad (\text{A.24})$$

Comparando el integrando con la definición de la función H , el factor $\Gamma(1-s) = \Gamma(1 - (1)s)$ en el numerador introduce el par $(1, 1)$, incrementando $n \rightarrow n + 1$ (y $p \rightarrow p + 1$); el factor $\Gamma(-s)$ en el denominador, que se escribe como $\Gamma(0 - (1)s)$, introduce el par $(0, 1)$, incrementando $q \rightarrow q + 1$. Por tanto, la integral resultante es

$$H_{p+1,q+1}^{m,n+1} \left[z \left| \frac{(0, 1), (a_i, A_i)}{(b_j, B_j), (1, 1)} \right. \right],$$

con lo que se concluye

$$\frac{d}{dz} H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \frac{(a_i, A_i)}{(b_j, B_j)} \right. \right] = \frac{1}{z} H_{p+1,q+1}^{m,n+1} \left[z \left| \frac{(0, 1), (a_i, A_i)}{(b_j, B_j), (1, 1)} \right. \right]. \quad (\text{A.25})$$

A.4 DOBLE INTEGRACIÓN DE LA FUNCIÓN H DE FOX EN $V(L, t)$

El término de la función H de Fox en la densidad de carga es:

$$\rho_H(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|z|}{\sqrt{Dt^\alpha}} \middle| \begin{matrix} (1-\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right]. \quad (\text{A.26})$$

Se requiere calcular la doble integral

$$I_H = \int_0^L \int_0^z \rho_H(z', t) dz' dz. \quad (\text{A.27})$$

Se utilizarán las siguientes propiedades:

Fórmula de integración de la función H de Fox demostrada en A.3:

$$\int_0^x H_{p,q}^{m,n} \left[at \middle| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right] dt = x H_{p+1,q+1}^{m+1,n} \left[ax \middle| \begin{matrix} (0,1), (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q), (-1,1) \end{matrix} \right]. \quad (\text{A.28})$$

Propiedad de traslación por potencias [49]:

$$x^\sigma H_{p,q}^{m,n} \left[x \middle| \begin{matrix} (a_j, A_j) \\ (b_j, B_j) \end{matrix} \right] = H_{p,q}^{m,n} \left[x \middle| \begin{matrix} (a_j + \sigma A_j, A_j) \\ (b_j + \sigma B_j, B_j) \end{matrix} \right]. \quad (\text{A.29})$$

A.4.0 PRIMERA INTEGRACIÓN: $\int_0^z \rho_H(z', t) dz'$

PASO 1. CAMBIO DE VARIABLE. Sea $u = z'/\sqrt{Dt^\alpha}$, de modo que $dz' = \sqrt{Dt^\alpha} du$.

Los límites de integración pasan de $[0, z]$ a $[0, z/\sqrt{Dt^\alpha}]$. Sustituyendo:

$$= \frac{\sqrt{Dt^\alpha}}{\sqrt{4Dt^\alpha}} \int_0^{z/\sqrt{Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[u \middle| \begin{matrix} (1-\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right] du = \frac{1}{2} \int_0^{z/\sqrt{Dt^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[u \middle| \begin{matrix} (1-\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right] du. \quad (\text{A.30})$$

PASO 2. APLICACIÓN DE LA FÓRMULA DE INTEGRACIÓN (A.28). Con $x = z/\sqrt{Dt^\alpha}$ y los parámetros actuales $m = 1, n = 0, p = 1, q = 1$, la fórmula añade el par $(0, 1)$

al principio del numerador y $(-1, 1)$ al final del denominador, elevando los índices a $m = 2, p = 2, q = 2$:

$$\frac{1}{2} \int_0^x H_{1,1}^{1,0} \left[u \left| \begin{smallmatrix} (1-\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0,1) \end{smallmatrix} \right. \right] du = \frac{x}{2} H_{2,2}^{2,0} \left[x \left| \underbrace{\begin{smallmatrix} (0,1), (1-\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0,1), (-1,1) \end{smallmatrix}}_{\mathcal{M}_2} \right. \right]. \quad (\text{A.31})$$

RESULTADO DE LA PRIMERA INTEGRACIÓN. Sustituyendo $x = z/\sqrt{Dt^\alpha}$:

$$\boxed{\int_0^z \rho_H(z', t) dz' = \frac{z}{2\sqrt{Dt^\alpha}} H_{2,2}^{2,0} \left[\frac{z}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \mathcal{M}_2 \right. \right]}. \quad (\text{A.32})$$

A.4.0 SEGUNDA INTEGRACIÓN: $\int_0^L \left(\int_0^z \rho_H dz' \right) dz$

Usando el resultado (A.32):

$$I_H = \frac{1}{2\sqrt{Dt^\alpha}} \int_0^L z H_{2,2}^{2,0} \left[\frac{z}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \mathcal{M}_2 \right. \right] dz. \quad (\text{A.33})$$

PASO 3. CAMBIO DE VARIABLE. Sea $w = z/\sqrt{Dt^\alpha}$, con $dz = \sqrt{Dt^\alpha} dw$ y $z = w\sqrt{Dt^\alpha}$. Los límites pasan de $[0, L]$ a $[0, L/\sqrt{Dt^\alpha}]$:

$$\begin{aligned} I_H &= \frac{1}{2\sqrt{Dt^\alpha}} \int_0^{L/\sqrt{Dt^\alpha}} w\sqrt{Dt^\alpha} \cdot H_{2,2}^{2,0}[w | \mathcal{M}_2] \sqrt{Dt^\alpha} dw \\ &= \frac{\sqrt{Dt^\alpha}}{2} \int_0^{L/\sqrt{Dt^\alpha}} w H_{2,2}^{2,0}[w | \mathcal{M}_2] dw. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

PASO 4. ABSORCIÓN DEL FACTOR w MEDIANTE LA PROPIEDAD (A.29). El integrando contiene $w \cdot H(w)$, por lo que no es aplicable directamente la fórmula (A.28). Con $\sigma = 1$ y los pares de $\mathcal{M}_2$:

Par original	Tipo	Desplazamiento $a + \sigma A$	Par resultante
$(0, 1)$	numerador	$0 + 1 \cdot 1 = 1$	$(1, 1)$
$(1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2})$	numerador	$1 - \frac{\alpha}{2} + 1 \cdot \frac{\alpha}{2} = 1$	$(1, \frac{\alpha}{2})$
$(0, 1)$	denominador	$0 + 1 \cdot 1 = 1$	$(1, 1)$
$(-1, 1)$	denominador	$-1 + 1 \cdot 1 = 0$	$(0, 1)$

Por lo tanto:

$$w H_{2,2}^{2,0}[w | \mathcal{M}_2] = H_{2,2}^{2,0}\left[w \left| \begin{smallmatrix} (1,1), (1, \frac{\alpha}{2}) \\ (1,1), (0,1) \end{smallmatrix} \right. \right]. \quad (\text{A.35})$$

PASO 5. APLICACIÓN DE LA FÓRMULA DE INTEGRACIÓN (A.28). Con $x = L/\sqrt{Dt^\alpha}$ y los parámetros de (A.35) ($m = 2$, $n = 0$, $p = 2$, $q = 2$), la fórmula añade $(0, 1)$ al numerador y $(-1, 1)$ al denominador:

$$\int_0^x H_{2,2}^{2,0}\left[w \left| \begin{smallmatrix} (1,1), (1, \frac{\alpha}{2}) \\ (1,1), (0,1) \end{smallmatrix} \right. \right] dw = x H_{3,3}^{3,0}\left[x \left| \begin{smallmatrix} (0,1), (1,1), (1, \frac{\alpha}{2}) \\ (1,1), (0,1), (-1,1) \end{smallmatrix} \right. \right]. \quad (\text{A.36})$$

Multiplicando por x/x y aplicando la propiedad (A.29) inversa ($\sigma = -1$) para recuperar los pares originales sin el desplazamiento, la función $H_{3,3}^{3,0}$ adopta la forma compacta con la matriz $\mathcal{M}_3$ definida en la notación del desarrollo principal:

$$H_{3,3}^{3,0}[x | \mathcal{M}_3], \quad \mathcal{M}_3 = \left(\frac{(-1, 1), (0, 1), (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2})}{(0, 1), (-1, 1), (-2, 1)} \right). \quad (\text{A.37})$$

PASO 6. SIMPLIFICACIÓN DEL PREFACTOR.

$$I_H = \frac{\sqrt{Dt^\alpha}}{2} \cdot \frac{L^2}{Dt^\alpha} \cdot H_{3,3}^{3,0}\left[\frac{L}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \mathcal{M}_3 \right. \right] = \frac{L^2}{2\sqrt{Dt^\alpha}} H_{3,3}^{3,0}\left[\frac{L}{\sqrt{Dt^\alpha}} \left| \mathcal{M}_3 \right. \right]. \quad (\text{A.38})$$

A.5 DERIVADA FRACCIONARIA DE CAPUTO DEL TÉRMINO H DE FOX

Partimos del resultado de la doble integración del término H de Fox obtenido en el apéndice A.4 y se busca calcular su derivada fraccionaria de Caputo de orden

α :

$${}^C D_t^\alpha \left[\frac{L^2}{2\sqrt{Dt^\alpha}} H_{3,3}^{3,0} \left[\frac{L}{\sqrt{Dt^\alpha}} \middle| \mathcal{M}_3 \right] \right]. \quad (\text{A.39})$$

Usaremos la fórmula de la derivada fraccionaria de Caputo sobre monomios:

$${}^C D_t^\alpha [t^\beta] = \frac{\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(\beta+1-\alpha)} t^{\beta-\alpha}, \quad \beta > \alpha - 1. \quad (\text{A.40})$$

A.5.0 DERIVACIÓN

PASO 1. SEPARACIÓN DE LAS POTENCIAS DE t . Escribimos explícitamente la dependencia temporal del prefactor y del argumento de la función H:

$$\frac{L^2}{2\sqrt{Dt^\alpha}} H_{3,3}^{3,0} \left[\frac{L}{\sqrt{Dt^\alpha}} \middle| \mathcal{M}_3 \right] = \frac{L^2}{2\sqrt{D}} t^{-\alpha/2} H_{3,3}^{3,0} [LD^{-1/2} t^{-\alpha/2} \middle| \mathcal{M}_3]. \quad (\text{A.41})$$

PASO 2. REPRESENTACIÓN DE MELLIN-BARNES E INTERCAMBIO CON ${}^C D_t^\alpha$. Por definición, la función H de Fox admite la representación integral de Mellin-Barnes:

$$H_{3,3}^{3,0}[z \middle| \mathcal{M}_3] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} \frac{\prod_{j=1}^3 \Gamma(b_j + B_j s)}{\prod_{j=1}^3 \Gamma(a_j + A_j s)} z^{-s} ds. \quad (\text{A.42})$$

Sustituyendo $z = LD^{-1/2} t^{-\alpha/2}$, la potencia de t dentro de la integral es $t^{\alpha s/2}$.

Combinando con el prefactor $t^{-\alpha/2}$:

$$\frac{L^2}{2\sqrt{D}} \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} \frac{\prod_{j=1}^3 \Gamma(b_j + B_j s)}{\prod_{j=1}^3 \Gamma(a_j + A_j s)} (LD^{-1/2})^{-s} t^{-\alpha/2 + \alpha s/2} ds. \quad (\text{A.43})$$

Bajo las condiciones de convergencia de la función H, el operador ${}^C D_t^\alpha$ conmuta con la integral de Mellin-Barnes.

PASO 3. APLICACIÓN DE LA FÓRMULA (A.40). Con $\beta = \frac{\alpha}{2}(s-1)$:

$${}^C D_t^\alpha [t^{\beta(s)}] = \frac{\Gamma(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2}s)}{\Gamma(1 - \frac{3\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2}s)} t^{\alpha(s-3)/2}. \quad (\text{A.44})$$

PASO 4. REABSORCIÓN DE LOS FACTORES GAMMA COMO NUEVOS PARES DE LA FUNCIÓN H. Del cociente de funciones Gamma resultante en (A.44) identificamos:

Factor Gamma	Par	Posición en H
$\Gamma(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2}s)$	$(1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) = \mathbf{a}$	numerador
$\Gamma(1 - \frac{3\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2}s)$	$(1 - \frac{3\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) = \mathbf{f}$	denominador

Por lo tanto, la derivada fraccionaria de Caputo de la doble integral del término H de Fox es:

$${}^C D_t^\alpha \left[\frac{L^2}{2\sqrt{Dt^\alpha}} H_{3,3}^{3,0} \left[\frac{L}{\sqrt{Dt^\alpha}} \middle| \mathcal{M}_3 \right] \right] = \frac{L^2}{2\sqrt{D}} t^{-3\alpha/2} H_{4,4}^{4,0} \left[\frac{L}{\sqrt{Dt^\alpha}} \middle| \mathcal{M} \right], \quad (\text{A.45})$$

donde la matriz de parámetros $\mathcal{M}$ se obtiene añadiendo los dos nuevos pares a $\mathcal{M}_3$:

$$\mathcal{M} = \left(\begin{array}{cccc} (-1, 1), & (0, 1), & (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}), & (1 - \frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \\ (0, 1), & (-1, 1), & (-2, 1), & (1 - \frac{3\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}) \end{array} \right). \quad (\text{A.46})$$

APÉNDICE B

FÓRMULAS E IDENTIDADES DEL CÁLCULO FRACCIONAL

Para $\alpha > 0$ y $x \in AC([a, b]; \mathbb{R})$, las derivadas de Riemann–Liouville y Caputo se relacionan mediante las siguientes ecuaciones [57]:

$${}_a^C D_t^\alpha x(t) = {}_a^{RL} D_t^\alpha \left[x(t) - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{x^{(k)}(a)(t-a)^k}{k!} \right] \quad (\text{B.1})$$

y

$${}_t^C D_b^\alpha x(t) = {}_t^{RL} D_b^\alpha \left[x(t) - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{x^{(k)}(b)(b-t)^k}{k!} \right], \quad (\text{B.2})$$

A partir de las ecuaciones (B.1) y (B.2) se observa que la diferencia entre las derivadas fraccionarias en el sentido de Caputo y de Riemann–Liouville está completamente determinada por los términos polinomiales que dependen de las condiciones iniciales. En particular, para condiciones iniciales nulas, es decir,

$$x^{(k)}(a) = 0 \quad \text{y/o} \quad x^{(k)}(b) = 0, \quad k = 0, 1, \dots, n-1,$$

ambas definiciones coinciden y los operadores de Caputo y de Riemann–Liouville son indistinguibles.

APÉNDICE C

ALGORITMO DE AJUSTE DE PARÁMETROS

Para estimar los parámetros óptimos de los modelos implementados numéricamente (Z_A y Z_{eff}) se empleó una estrategia *multi-start* de 20 repeticiones independientes para evitar mínimos locales. En cada repetición se generó un vector inicial de la forma: $\mathbf{p}_0 = (C, \alpha, \gamma, \tau_\delta, \tau_\gamma, A_0, A_1, A_2)$ para el modelo analítico Z_A y $\mathbf{p}_0 = (R_s, R_{Ct}, R_W, C, Q, \alpha, \beta)$ para el modelo de circuito equivalente Z_{eff} , cuyos valores se muestrean aleatoriamente dentro de intervalos físicamente consistentes. Estos vectores se toman como punto de partida para el algoritmo de ajuste de parámetros, que consiste en una cadena de tres optimizadores en serie:

Evolución Diferencial $\rightarrow$ Nelder-Mead $\rightarrow$ Levenberg-Marquardt.

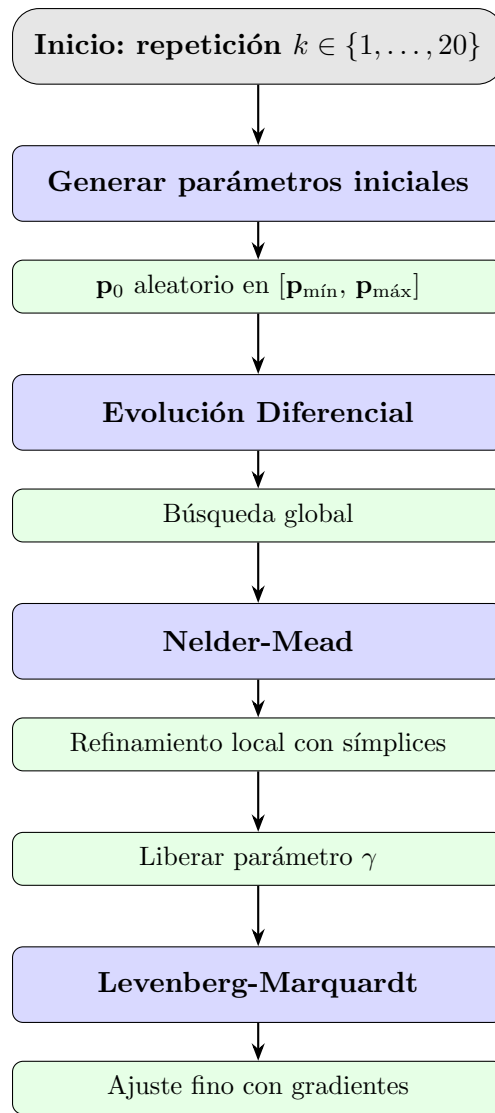
1) *Evolución Diferencial*: explora el espacio completo de parámetros sin el uso de gradientes y localiza la región del mínimo global.

2) *Nelder-Mead*: refina la solución mediante deformaciones sucesivas de un símplex en el espacio de 7 (modelo Z_{eff}) y 8 (modelo Z_A) dimensiones.

3) *Levenberg-Marquardt*: Se coloca en la parte final de la cadena dada su complejidad computacional. Este método aprovecha el gradiente para converger en di-

rección al valor mínimo, liberando en esta etapa el parámetro γ del modelo Z_A que se mantenía fijo durante las dos fases anteriores para reducir la dimensionalidad del problema (Para el caso del modelo Z_{eff} no se fijó ningún parámetro).

En cada repetición de la cadena completa se evalúa el χ^2 reducido y se conserva únicamente el vector de parámetros que genera el valor mínimo, siendo el resultado final el mejor ajuste encontrado entre los 20 intentos. Además, se obtienen los coeficientes R^2 de cada representación individual: Nyquist, Bode (Magnitud) y Bode (Fase).



Pipeline de optimización multi-start (parte 1 de 2).

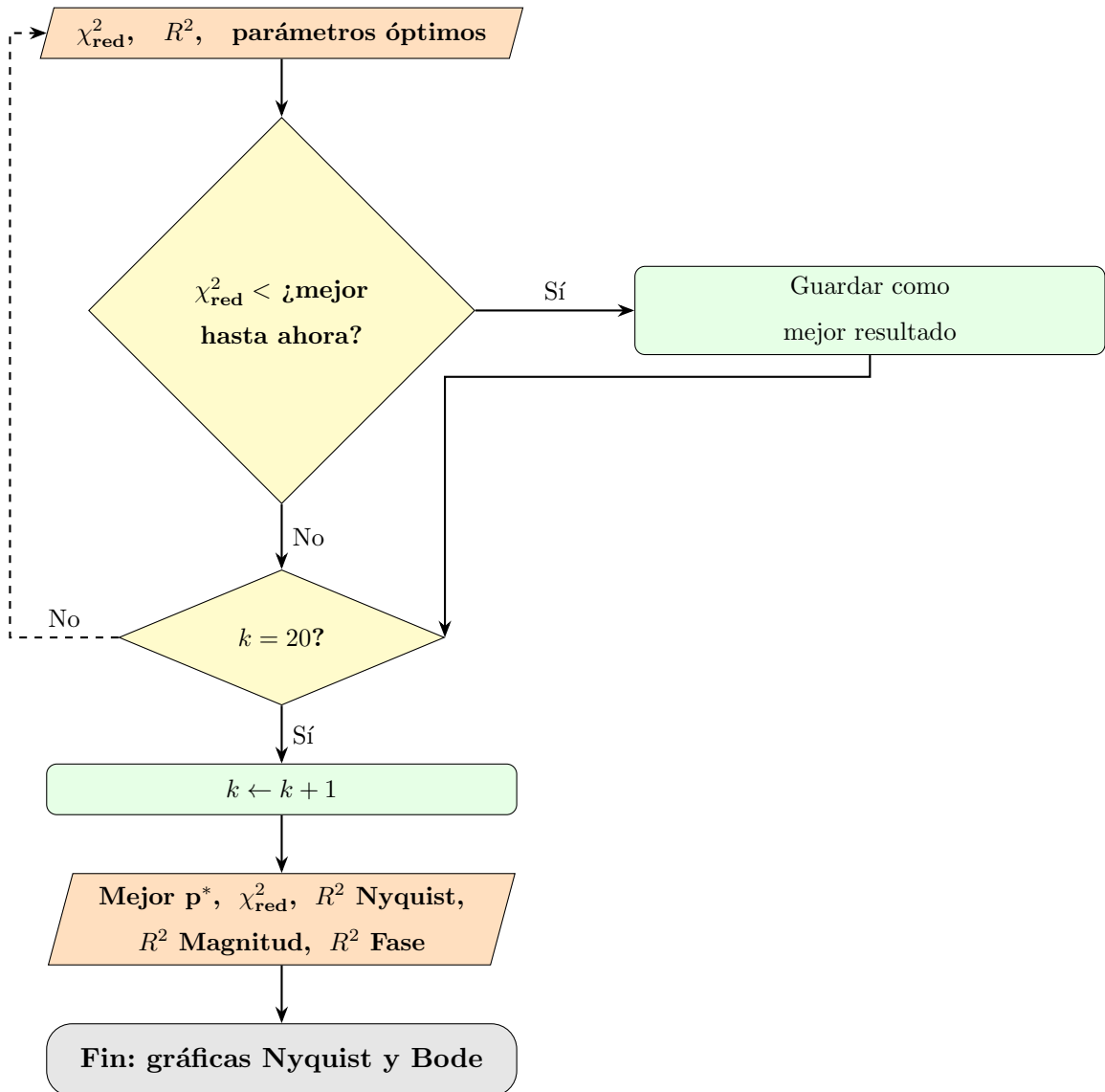


FIGURA C.1: Pipeline de optimización multi-start (parte 2 de 2). Cada repetición k ejecuta la cadena Evolución Diferencial $\rightarrow$ Nelder-Mead $\rightarrow$ Levenberg-Marquardt.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Oxford University Press, 2nd ed., 1975.
- [2] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 3rd ed., 2009.
- [3] A. Fick, “On liquid diffusion,” *Philosophical Magazine*, vol. 10, pp. 30–39, 1855.
- [4] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Amsterdam: North-Holland, 3rd ed., 2007.
- [5] F. J. Betancourt Sotomayor, “Teoría y simulación de caminatas aleatorias para procesos de difusión,” 2017. Tesis de Maestría en Ciencias con Orientación en Matemáticas. Repositorio Institucional UANL.
- [6] J.-P. Bouchaud and A. Georges, “Anomalous diffusion in disordered media,” *Physics Reports*, vol. 195, pp. 127–293, 1990.
- [7] R. Metzler and J. Klafter, “The random walk’s guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach,” *Physics Reports*, vol. 339, no. 1, pp. 1–77, 2000.
- [8] S. I. Resnick, *Heavy-Tail Phenomena: Probabilistic and Statistical Modeling*. Springer Series in Operations Research and Financial Engineering, New York: Springer, 2007.

-
- [9] L. R. Evangelista and E. K. Lenzi, *Fractional Diffusion Equations and Anomalous Diffusion*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2018.
- [10] H. Toriyama and M. J. Jaffe, “Migration of calcium and its role in the regulation of seismonasty in the motor cell of *mimosa pudica* l.,” *Plant Physiology*, vol. 49, no. 2, pp. 72–81, 1971. Received for publication: 18 December 1970.
- [11] P. Fleurat-Lessard, S. Bouche-Pillon, C. Leloup, and J. L. Bonnemain, “Distribution and activity of the plasma membrane h^+ -atpase in *Mimosa pudica* l. in relation to ionic fluxes and leaf movements,” *Plant Physiology*, vol. 113, no. 3, pp. 747–754, 1997. Received: 16 September 1996; Accepted: 10 December 1996.
- [12] N. Kanzawa, Y. Hoshino, M. Chiba, D. Hoshino, H. Kobayashi, N. Kamasawa, Y. Kishi, M. Osumi, M. Sameshima, and T. Tsuchiya, “Change in the actin cytoskeleton during seismonastic movement of *mimosa pudica*,” *Plant and Cell Physiology*, vol. 47, no. 4, pp. 531–539, 2006. Received: 22 July 2005; Accepted: 15 February 2006.
- [13] R. Herrmann, *Fractional Calculus: An Introduction for Physicists*. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2 ed., 2014.
- [14] D. L. Koch and J. F. Brady, “A non-local description of advection-diffusion with application to dispersion in porous media,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 180, pp. 387–403, 1987.
- [15] M. Planck, “Über die erregung von electricität und wärme in electrolyten,” *Annalen der Physik*, vol. 275, no. 2, pp. 161–186, 1890.
- [16] V. Barcion, D. P. Chen, and R. S. Eisenberg, “Ion flow through narrow membrane channels: Part i,” *SIAM Journal on Applied Mathematics*, vol. 52, no. 5, pp. 1401–1420, 1992.

-
- [17] J. W. Jerome, “Analysis of charge transport: A mathematical study of semiconductor devices,” *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, vol. 18, no. 7, pp. 535–565, 1995.
- [18] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. New York: Wiley, 3rd ed., 1999.
- [19] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari, “Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems,” *Physical Review E*, vol. 70, no. 2, p. 021506, 2004.
- [20] M. P. Rosseto, R. R. Ribeiro de Almeida, R. S. Zola, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, “Electrical impedance response of liquid crystals and anomalous diffusion: A fractional approach,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 170, no. 9, p. 096504, 2023.
- [21] J. Zang, K. Wang, and A. Liu, “Phenomenological over-parameterization of the triple-fitting-parameter diffusion models in evaluation of gas diffusion in coal,” *Processes*, vol. 7, no. 4, p. 241, 2019. Article 24 April 2019.
- [22] R. Martín, J. J. Quintana, A. Ramos, and I. De La Nuez, “Modeling of electrochemical double layer capacitors by means of fractional impedance,” *Journal of Computational and Nonlinear Dynamics*, vol. 3, no. 2, p. 021303, 2008.
- [23] J. Bisquert and A. Compte, “Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, no. 1, pp. 112–120, 2001.
- [24] G. Barbero, L. R. Evangelista, and E. K. Lenzi, “Time-fractional approach to the electrochemical impedance: The displacement current,” *arXiv preprint*, vol. arXiv:2201.00731, 2022. Preprint.
- [25] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2nd ed., 2005.
- [26] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “Cpe analysis by local electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8-9, pp. 1473–1479, 2006.

- [27] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state ac response of solid and liquid electrolytes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 223, no. 1-2, pp. 25–50, 1987.
- [28] J. E. B. Randles, "Kinetics of rapid electrode reactions," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 1, pp. 11–19, 1947.
- [29] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 2nd ed., 2001.
- [30] P. I. Dolin and B. V. Ershler, "Kinetics of electrode processes," *Acta Physico-chimica URSS*, vol. 13, p. 747, 1940.
- [31] D. C. Grahame, "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity," *Chemical Reviews*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.
- [32] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics," *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, pp. 341–351, 1941.
- [33] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 176, no. 1-2, pp. 275–295, 1984.
- [34] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "Cpe analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8-9, pp. 1473–1479, 2006.
- [35] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, 2010.
- [36] S. M. M. Alavi, A. Mahdi, S. J. Payne, and D. A. Howey, "Identifiability of generalized randles circuit models," *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, vol. 25, no. 6, pp. 2112–2120, 2017. arXiv:1505.00153.

- [37] A. J. Fairweather, M. P. Foster, and D. A. Stone, “Evaluation of ultrabattery™ performance in comparison with a battery-supercapacitor parallel network,” *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 191–201, 2013.
- [38] M. Simić, M. Medić, M. Radovanović, V. Risojević, and P. Bulić, “Noise reduction with recursive filtering for more accurate parameter identification of electrochemical sources and interfaces,” *Sensors*, vol. 25, no. 12, p. 3669, 2025.
- [39] F. E. Civan, G. Katırcı, and B. Ülgüt, “Fundamental physical parameter fitting via electrochemical impedance spectroscopy,” *Meeting Abstracts of the Electrochemical Society*, vol. MA2024-01, no. 2, p. 343, 2024. 245th ECS Meeting, San Francisco, CA.
- [40] L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and G. Barbero, “Anomalous diffusion and memory effects on the impedance spectroscopy for finite-length situations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 48, p. 485005, 2011.
- [41] R. D. Allen, “Mechanism of the seismonastic reaction in *mimosa pudica*,” *Plant Physiology*, vol. 44, no. 8, pp. 1101–1107, 1969. Received: 13 January 1969.
- [42] R. T. Balmer and J. G. Franks, “Contractile characteristics of *Mimosa pudica* l.,” *Plant Physiology*, vol. 56, no. 3, pp. 464–467, 1975. Received: 7 February 1975; Revised: 30 May 1975.
- [43] N. Uehlein and R. Kaldenhoff, “Aquaporins and plant leaf movements,” *Annals of Botany*, vol. 101, no. 1, pp. 1–4, 2007. Published electronically: 15 November 2007.
- [44] P. H. W. Taubert, “*Mimosa pudica* [ilustración botánica],” 1891. Dominio público.
- [45] R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications*. McGraw-Hill Series in Electrical and Computer Engineering, Boston: McGraw-Hill, 3 ed., 1999.

-
- [46] T. Visnovitz, I. Világi, P. Varró, and Z. Kristóf, “Mechanoreceptor cells on the tertiary pulvini of *mimosa pudica* l.,” *Plant Signaling & Behavior*, vol. 2, no. 6, pp. 462–466, 2007.
- [47] A. G. Volkov, J. C. Foster, and V. S. Markin, “Molecular electronics in pinnae of *Mimosa pudica*,” *Plant Signaling & Behavior*, vol. 5, no. 7, pp. 826–831, 2010.
- [48] L. G. Ramos Traslosheros and F. Hernández Cabrera, “Circuito eléctrico equivalente del pulvínulo de la *mimosa pudica* l.,” 2013.
- [49] A. M. Mathai, R. K. Saxena, and H. J. Haubold, *The H-Function: Theory and Applications*. New York: Springer, 1st ed., 2010.
- [50] W. R. Inc., “Mathematica, Version 14.3.” Champaign, IL, 2025.
- [51] K. Zhu, S. Naserifar, W. A. Goddard, and H. Su, “Topology induced crossover between langevin, subdiffusion, and brownian diffusion regimes in supercooled water,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 15, pp. 10353–10366, 2023.
- [52] R. Pastore, A. Ciarlo, G. Pesce, F. Greco, and A. Sasso, “Rapid fickian yet non-gaussian diffusion after subdiffusion,” *Physical Review Letters*, vol. 126, no. 15, p. 158003, 2021.
- [53] Y. Golan and E. Sherman, “Resolving mixed mechanisms of protein subdiffusion at the t cell plasma membrane,” *Nature Communications*, vol. 8, p. 15851, 2017. Published online 14 June 2017.
- [54] T. Kosztolowicz, K. Dworecki, and K. D. Lewandowska, “Subdiffusion in a system with thin membranes,” *Physical Review E*, vol. 86, no. 2, p. 021123, 2012. Published 20 August 2012.
- [55] A. Somer, A. Novatski, F. C. Serbena, and E. K. Lenzi, “Interplay between super and subdiffusive behaviors in photothermal phenomena,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 159, p. 106539, 2021.

-
- [56] E. A. Ramírez Garza, “Ilustración de la respuesta mecánica de *Mimosa pudica*,” 2025. Ilustración original por encargo. Obra inédita creada para la presente tesis.
- [57] T. Almeida and Torres., *The Variable-Order Fractional Calculus of Variations*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, Springer, 2018.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ing. Luis Antonio Ramírez Garza

Candidato para obtener el grado de

Maestría en Ciencias

Con Orientación en Matemáticas

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Tesis:

MODELACIÓN DE LA RESPUESTA MECÁNICA DE MIMOSA PUDICA
CON CÁLCULO FRACCIONAL

Luis Antonio Ramírez Garza nació el 15 de diciembre del 2001 a las 00:00 en la ciudad de Monterrey, hijo de María Susana Garza Solís de profesión ingeniera de sistemas y José Luis Ramírez Acosta de profesión químico industrial.

Luis estudió la carrera de Ingeniería Biomédica (2019-2024) en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y la Facultad de Medicina (FACMED) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).