



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Facultad de Ciencias

*El movimiento browniano
matemático y el tangible*

TESIS

Que para obtener el título de:

Físico

P R E S E N T A:

Silvana Palacios Álvarez

Director de Tesis:

Dr. Víctor Manuel Romero Rochín



2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos del jurado

1. Datos del alumno

Palacios

Álvarez

Silvana

55 35 78 28 58

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

40603841-4

2. Datos del tutor

Dr.

Víctor Manuel

Romero

Rochín

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Marcos

Ley

Koo

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Alfred Barry

U'ren

Cortés

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Karen Patricia

Volke

Sepúlveda

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Jorge Alejandro

Reyes

Esqueda

7. Datos del trabajo escrito

El movimiento browniano matemático y el tangible.

58

2010

A todas mis Ratas.

Índice general

1. El movimiento browniano matemático y el tangible.	1
1.1. El camino a la existencia molecular	1
1.2. La parte real	3
2. Modelo matemático del movimiento browniano	5
2.1. Introducción a los Procesos estacionarios markovianos	6
2.2. Modelo de Langevin	8
2.3. Difusión	10
3. Proceso experimental.	13
3.1. Fabricación de muestras	13
3.2. Iluminación	15
3.3. Amplificación y observación	16
3.4. Toma de videos	18
4. El fenómeno visible	23
4.1. Partículas de latex y sílica embebidas en agua destilada a temperatura ambiente	26
4.2. Partículas de latex embebidas en agua destilada y en solución salina . .	31
4.3. Dependencia con la temperatura. Mayores restricciones	33
4.4. Análisis estadístico optimizado	36
4.5. Análisis comparativo con la teoría	38
5. Conclusiones	43
A. Ecuación de Fokker-Plank	49
B. Tracker	51
C. Ajustes y errores	53
D. <i>Mouvement Brownien et Réalité Moleculaire</i>	55
E. <i>Einstein, Perrin and the reality of atoms</i>	57

Capítulo 1

El movimiento browniano matemático y el tangible.

Se inserta la tesis en un contexto histórico, pedagógico y de investigación.

En la primera sección se plantea un breve recuento histórico de las ideas acerca de la existencia de átomos y moléculas y su manifestación particular en el movimiento browniano. En la segunda sección, a un siglo de que Jean Perrin hiciera los primeros experimentos, se recrean, con la precisión de las técnicas modernas, sus observaciones a propósito del movimiento browniano, no sin dejar de contrastar con estudios similares y correcciones o consideraciones recientes del modelo matemático original. Finalmente en el tercero se justifica la realización de esta tesis con base en un ámbito luminoso: pinzas ópticas que fuera la motivación inicial.

1.1. El camino a la existencia molecular

En 1827 el naturalista Robert Brown (1773-1858) observando granos de polen de distintas plantas observó que eran dispersados en pequeñas partículas con un ininterrumpido e irregular movimiento sobre el agua. Con el mismo resultado para un gran número de materiales orgánicos, pretendió encontrar una “molécula primitiva” de la materia viva. Tiempo después, Brown comprobó que el mismo fenómeno ocurría con materiales inorgánicos, llevándolo a concluir que toda la materia estaba constituida de “moléculas primitivas”. [1]

A pesar de la observación de Brown no se tuvieron muchas contribuciones al entendimiento del fenómeno sino hasta 1877, en que Wiener demostró que tal movimiento

no podía deberse a corrientes de convección. Algunos años después Dancer mostró la desavenencia entre los efectos electrostáticos y dicho movimiento. Finalmente Desaulx y Carbonnelle concluyen que tal, constituía un fenómeno físico *per se* * y atribuyeron la razón a los impactos sobre la partícula por parte de las moléculas del líquido que las rodea. Resulta muy afortunada esta hipótesis ya que está en acuerdo con la dogmática conservación de la energía ¹. A pesar de estas ideas, la falta de resultados experimentales que las sustentaran dio lugar al relego del interés por tal teoría [2].

**La agitación de pequeños corpúsculos suspendidos en líquidos, realmente constituye un fenómeno general... aún más, es natural adscribir un fenómeno que tiene tal universalidad a alguna propiedad general de la materia... en mi forma de pensar, el fenómeno es el resultado del movimiento térmico molecular del medio.*

DESAULX

Hacia 1888 aparecen las primeras investigaciones puntuales. M. Gouy establece no sólo como admisible a la hipótesis de agitación molecular para explicar el ya llamado movimiento browniano, sino como la única causa que quedaba por imaginarse; sustentaba esta afirmación con base en sus experimentos, los cuales desacreditaban las vibraciones transmitidas por el medio, las corrientes de convección, la naturaleza de la partícula y la de la luz de iluminación, como la(s) causa(s) del fenómeno. Concluye además que la vivacidad del movimiento es mayor entre menor sea la viscosidad del líquido.[3]

La última gran contribución del siglo se debió a F. M. Exner quien estableció la proporcionalidad inversa entre la velocidad de la partícula y su tamaño, y la directa entre la velocidad y la temperatura.

A comienzos del siglo xx, con uno de sus famosos artículos, Albert Einstein, basado en la teoría cinética de los gases, modela matemáticamente el movimiento browniano, proporcionando así un método directo para determinar la constante de Avogadro, además de predecir el desplazamiento cuadrático medio que debería de tener una partícula de $1\mu\text{m}$ de diámetro inmersa en agua y, *a fortiori*, idear una prueba casi tangible de la existencia de las moléculas [1].

Casi de inmediato, en 1909, Jean Perrin publica *Le Mouvement Brownien et la Réalité Moleculaire* [3], artículo en que demuestra experimentalmente las predicciones del modelo de Einstein, convenciendo así a la comunidad científica de la existencia

¹el aumento en la velocidad de una partícula conlleva el enfriamiento local del medio; la disminución de la velocidad, conlleva el calentamiento local del medio. Este hecho no contradice la necesidad del medio por encontrarse en equilibrio térmico, ya que este concepto es meramente estadístico.

moléculas, y por supuesto valiéndole el Nobel, en 1926. (Véase apéndice D).

La hazaña de Perrin no dio por sentado al modelo de Einstein como explicación última, un análisis más general fue propuesto por Paul Langevin(1872-1946) en 1908, matemáticamente en forma de la ecuación que lleva su nombre, y que más allá del régimen difusivo considerado por Einstein, propone una fuerza estocástica que contribuye como ruido blanco al movimiento browniano, i.e. contribuyen como una señal aleatoria que en dos instantes de tiempo diferentes no guarda correlación estadística entre sí. Langevin brinda así una teoría que describe el impacto de los choques aleatorios de las moléculas de un líquido sobre una partícula libre y puntual inmersa en él.

1.2. La parte real

Cuando se piensa en un experimento posible desde hace más de un siglo, se asocia trivialidad en su repetición en tiempos actuales. Durante el proceso de este trabajo ha sido una sorpresa la constatación del gran número de factores que contribuyen al micromovimiento observado del comportamiento browniano matemático desarrollado por Langevin. Es justo este punto el que abre la puerta al cuestionamiento de obviar el comportamiento browniano cuantitativamente, como lo ha hecho, amparados acaso por lo clásico del fenómeno, gran parte de diversas investigaciones contemporáneas en las que el movimiento browniano está presente en cierta medida.

Lo que se logró en esta tesis fue medir, analizar y caracterizar de la forma más exhaustiva posible el movimiento browniano *in vitro* de micropartículas de latex y sílica. Se examinaron computacionalmente las trayectorias de las partículas dieléctricas suspendidas en agua destilada o en una solución salina, calculando su desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo.

El modelo matemático considerado fue el modelo estadístico de Langevin. Con la finalidad de aproximarse experimentalmente lo mejor posible a las suposiciones teóricas, se advierte necesario el descartar partículas muy densas o muy grandes, puesto que los efectos gravitacionales sobre las partículas, no son considerados en el modelo. Se desprecian las posibles interacciones coulombianas diluyendo en demasía la cantidad de esferas en el agua, así como añadiendo NaCl, que es un compuesto iónico, en algunas soluciones.

Se deja de lado la parte rotacional del movimiento aleatorio, que es la única otra manera que tiene el baño de cederle energía a las partículas, debido a que su contribución es en una escala mínima.

A pesar de los esfuerzos por conseguir sistemas experimentales apegados a los mo-

delos teóricos, no hay forma de tener la partícula puntual considerada por Langevin, lo que concede un relevante papel a la densidad de la partícula. La secuela de la desigualdad de la densidad de la partícula y la del medio, ha sido la sedimentación de las esferas en el fondo del contenedor. Este presunto problema, dio un giro a una de las intenciones originales de la tesis, que era determinar la constante de Avogadro y comparar este resultado moderno con el obtenido hace un siglo por Perrin. La nueva ambición fue entonces determinar minuciosamente la posición de las partículas, con respecto a la frontera que las confina. En este punto se empleó un resultado experimental de Faxen [4] que aproxima la fuerza de arrastre que siente una esfera sólida inmersa en un líquido y que está próxima a sólo una frontera. Esta corrección viene dada sobre la constante k en la fuerza de Stokes, como una perturbación en órdenes superiores del cociente entre radio de la partícula y su separación a la frontera cercana, sobre el modelo lineal de las ecuaciones resueltas por Stokes en que las fronteras se encuentran en infinito. Tal modificación a la fuerza disipativa es expresada como una modificación a la viscosidad del medio, llamando a esta nueva viscosidad, viscosidad efectiva.

Todo el proceso experimental se llevó a cabo en el laboratorio de Pinzas Ópticas del Instituto de Física de la UNAM, a cargo de la Dra. Karen Patricia Volke Sepúlveda, por esta razón, las partículas empleadas son esferas dieléctricas por estar destinadas a ser manipuladas por pinzas de luz. Las pinzas ópticas son fuertes gradientes luminosos, láseres enfocados, capaces de transmitir cantidad de movimiento de la luz a un cuerpo transparente. Las partículas dieléctricas, dependiendo de su índice de refracción, sienten un fuerza atractiva o repulsiva hacia la zona de mayor gradiente de campo eléctrico, que es la cintura del láser enfocado. [5]

La contribución del trabajo presente al laboratorio de la Dra. Volke se debe a la necesidad de caracterizar los sistemas empleados en manipulación óptica exentos de presencia luminosa, con la finalidad de poder distinguir de forma clara la contribución de cada fuente, browniana u óptica, al micromovimiento.

Capítulo 2

Modelo matemático del movimiento browniano

Con base en la teoría de procesos estocásticos, habiéndolos descrito previamente, se desarrolla el modelo teórico del movimiento browniano propuesto por Langevin, como lo escribe en su obra *Sur la theorie du mouvement brownien*, sustentado en las ideas de Stokes y Einstein.

Se escriben explícitamente las ecuaciones de difusión y Stokes, deduciendo las características manifiestas del fenómeno browniano como fenómeno disipativo dependiente del tiempo de observación, haciendo posible idear una forma de contemplarlo y estudiarlo experimentalmente.

La hipótesis es que se cuenta con partículas sumergidas en un baño en equilibrio térmico, y que las únicas fuerzas sobre ellas son la disipativa, fuerza de arrastre, y la fuerza estocástica asociada al golpeteo de las moléculas del baño sobre la micropartícula. La solución a la ecuación de movimiento depende de la escala temporal a la que se observe. Típicamente para tiempos mayores a 10^{-8} s el comportamiento es difusivo, es decir, el desplazamiento cuadrático que tienen en promedio las partículas depende de manera lineal con el tiempo. El coeficiente de proporcionalidad se asocia al coeficiente de difusión dado por $\frac{kT}{6\pi\eta r}$.

2.1. Introducción a los Procesos estacionarios markovianos

La forma en que la variable estocástica toma sus valores en el tiempo es justo lo que define a un **proceso estocástico**. Como conceptos útiles se definen la **probabilidad conjunta**, como la probabilidad de que la partícula se encuentre en x_1 al tiempo t_1 , en x_2 al tiempo t_2 , etc.,

$$P_n(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots x_n, t_n),$$

y la **probabilidad condicional** como la probabilidad de que la partícula tome las r posiciones $z_s, z_{s-1}, \dots, z_{s-(r-1)}$, donde z_i denota la posición x_i al tiempo t_i , cuando ya ha tomado los $s - r$ valores z_{s-r}, \dots, z_1 ,

$$P_{r|s-r}(z_s, z_{s-1}, \dots, z_{s-(r-1)} | z_{s-r}, \dots, z_1). \quad (2.1)$$

Conocer las probabilidades conjuntas permite tener idea de los tiempos y la viabilidad de las acciones para cada proceso. Se conoce un proceso por completo, sus propiedades estadísticas, cuando se conocen todas sus probabilidades conjuntas.[6]

La probabilidad conjunta está normalizada espacialmente, i.e. la probabilidad de que el proceso tome una posición x es 1: $\int dx P_1(x, t) = 1$. Con esto podemos escribir:

$$P_n(z_1, \dots, z_n) = \int dx_{n+1} dx_{n+2} \dots dx_{r-1} dx_r P_r(z_1, \dots, z_r). \quad (2.2)$$

Por otro lado, la probabilidad condicional satisface la llamada regla de Bayes:

$$P_{r|s-r} = \frac{P_s}{P_{s-r}}, \quad (2.3)$$

que afirma que la probabilidad de que un proceso que ya tomó los $s - r$ valores z_1, z_2, \dots , y z_{s-r} , tome los r valores $z_{s-r+1}, z_{s-r+2}, \dots, z_s$, es igual a la razón entre la probabilidad de que tome todos los s valores z_1, z_2, \dots , y z_s y la probabilidad de que tome los $s - r$ valores z_1, z_2, \dots, z_{s-r} .

Un **proceso estacionario** es un proceso independiente del tiempo y para el que sólo importa la relación entre intervalos:

$$P_n(x_1, t_1; \dots x_n, t_n) = P_n(x_1, t_1 + \tau; \dots x_n, t_n + \tau) \quad \forall \tau \quad \forall n,$$

Esto quiere decir que la observación del proceso puede hacerse a partir de un tiempo arbitrario y se encontrarán siempre las mismas relaciones del proceso a diferentes pasos sin importar el t_1 elegido, y sólo importando el tamaño del paso entre cada observación. De tener un proceso estacionario se escribirá simplemente $P_1(x, t) = P_1(x)$.

Un proceso es **markoviano** en el caso en que la probabilidad en un tiempo dado sea dependiente sólo del instante anterior y no de los valores que ha obtenido a cada tiempo, i.e.

$$P_{1|n-1}(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = P_{1|1}(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \quad \forall n > 1. \quad (2.4)$$

Sea un proceso estacionario markoviano. Dados P_2 , probabilidad conjunta de que tome los valores z_1 y z_2 , y P_3 , probabilidad conjunta de que tome los tres valores z_1 , z_2 y z_3 , por la regla de Bayes en la forma:

$$\begin{aligned} P_2(x_1, t_1; x_2, t_2) &= P_1(x_1, t_1) P_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1), \\ P_3(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) &= P_2(x_1, t_1; x_2, t_2) P_{1|2}(x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1), \end{aligned}$$

por tratarse de un proceso markoviano es posible reducir a P_3 a $P_2 P_{1|1}(x_3, t_3 | x_2, t_2)$ y por ser además estacionario P_1 es dependiente sólo de x y $P_{1|1}$ sólo de x_0 , en particular debe tenerse:

$$\begin{aligned} P_{1|1}(x, t | x_0) &\longrightarrow \delta(x - x_0) \\ t &\longrightarrow 0. \end{aligned}$$

Así pues, para esta clase de procesos estocásticos, de conocer tanto $P_{1|1}(x, t | x_0)$ como $P_1(x)$, pueden averiguarse todas las propiedades estadísticas del proceso.

Un proceso estacionario y markoviano que ha llegado al equilibrio tiene una probabilidad condicional $P_{1|1}(x, t | x_0) \longrightarrow P_1(x)$, pues el equilibrio anula la influencia del punto inicial sobre el comportamiento futuro, y la estacionariedad descarta la dependencia temporal. Como un resultado importante se obtiene que:

$$P_{1|1}(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int dx_2 P_{1|1}(x_3, t_3 | x_2, t_2) P_{1|1}(x_2, t_2 | x_1, t_1). \quad (2.5)$$

Deducción:

$$\begin{aligned} P_3(z_1, z_2, z_3) &= P_2(z_1, z_2) P_{1|2}(z_3 | z_2, z_1), \\ &= P_1(z_1) P_{1|1}(z_2 | z_1) P_{1|2}(z_3 | z_2, z_1), \end{aligned}$$

por la regla de Bayes (ec. 2.3).

$$P_3(z_1, z_2, z_3) = P_1(z_1) P_{1|1}(z_2 | z_1) P_{1|1}(z_3 | z_2),$$

por Markov (ec. 2.4), y finalmente:

$$\int dx_2 P_3(z_1, z_2, z_3) = P_2(z_1, z_3) = P_1(z_1) \int dx_2 P_{1|1}(z_2 | z_1) P_{1|1}(z_3 | z_2),$$

integrando respecto a x_2 , donde, recordando que $\frac{P_2(z_1, z_3)}{P_1(z_1)} = P_{1|1}(z_3 | z_1)$ de acuerdo a Bayes, se tiene (2.5). ■

La ecuación (2.5) es conocida como la ecuación de Chapman-Kolmogorov, y es válida para cualquier proceso estacionario markoviano.

2.2. Modelo de Langevin

El punto de partida es el teorema de la equipartición de la energía, el cual asocia a cada partícula del sistema en equilibrio termodinámico, un promedio en su energía cinética de $\frac{1}{2} \frac{RT}{N}$, N es el número de partículas en un mol. [7]

Si $v = \frac{dx}{dt}$ es la velocidad instantánea, entonces para el promedio extendido a un gran número de partículas de masa m , la energía cinética es:

$$m \overline{v^2} = \frac{RT}{N}.$$

De acuerdo a la fórmula de Stokes, esta partícula experimenta una fuerza disipativa que se dirige en la dirección de movimiento y es llamada fuerza de arrastre. Esta fuerza de fricción¹ es proporcional a la velocidad y el coeficiente de proporción, γ , es igual a $-6\pi\eta r$, η y r representan la viscosidad del medio y el radio de la partícula respectivamente. La fuerza en la dirección perpendicular al movimiento, fuerza de sustentación, resulta ser nula².

Considerando este efecto disipativo y teniendo en cuenta que la energía cinética oscila al rededor de RT/N , se incluye una fuerza que representa la parte estocástica del movimiento: $f(t)$, así la ecuación de movimiento resulta ser:

$$m \frac{dv}{dt} = -6\pi\eta r v + f(t). \quad (2.6)$$

La fuerza complementaria $f(t)$ puede tomar cualquier sentido, su magnitud manifiesta la agitación de la partícula y es una fuerza cuyas componentes en x , en y y en z están completamente descorrelacionadas. Multiplicando (2.6) por x se reescribe la ecuación en la forma:

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} = m \frac{1}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -6\pi\eta r \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt} + x f(t). \quad (2.7)$$

Tomando el promedio temporal como el límite cuando $t \rightarrow \infty$ de $\frac{1}{t} \int_0^t f(t') dt'$, el promedio de $x f$ resulta ser nulo por la naturaleza aleatoria de f , y:

$$m \frac{1}{2} \overline{\frac{d^2 x^2}{dt^2}} - m \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = -3\pi\eta r \overline{\frac{dx^2}{dt}}. \quad (2.8)$$

aunado el teorema de equipartición y suponiendo que la derivada del promedio sea igual al promedio de la derivada:

$$\frac{1}{2} m \overline{\frac{d \frac{dx^2}{dt}}{dt}} - \frac{RT}{N} = -3\pi\eta r \overline{\frac{dx^2}{dt}}. \quad (2.9)$$

¹Se usará el término fricción o arrastre indistintamente refiriéndose a la fuerza mediante la que la partícula le devuelve energía al baño, a pesar de que en hidrodinámico los términos hagan referencia al contacto entre dos sólidos, fricción, y al contacto entre fluidos y sólidos, arrastre cuando la dirección es la misma que la del movimiento y sustentación si es ortogonal.

²Stokes resuelve las ecuaciones hidrodinámicas de un fluido que circunda a un objeto esférico que se mueve con velocidad \vec{v} , en el caso en que las fronteras se encuentran en infinito y que el número de Reynolds es prácticamente nulo

con el cambio de variable $z = \frac{\overline{dx^2}}{dt}$:

$$\frac{1}{2}m \frac{dz}{dt} + 3\pi\eta r z = \frac{RT}{N}.$$

La ecuación precedente admite la solución general:

$$z = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta r} + C e^{-\frac{6\pi\eta r}{m}t},$$

que entra en un regimen constante al final de un tiempo del orden $\frac{m}{6\pi\eta r}$ que es aproximadamente 10^{-8} s para partículas con observable movimiento browniano.

Supóngase una tasa de agitación constante: $z = \frac{\overline{dx^2}}{dt} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta r}$, integrando temporalmente,

$$\int \frac{\overline{dx^2}}{dt} dt = \overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta r} t.$$

El desplazamiento en x está dado por $\Delta_x = x - x_0$, y ya que este desplazamiento es indistintamente positivo o negativo $\overline{\Delta_x x_0} = 0$, \Rightarrow

$$\overline{\Delta_x^2} = \overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta r} t, \quad (2.10)$$

el desplazamiento cuadrático medio de partículas brownianas debe ser lineal con el tiempo a partir de cierta escala de tiempo, τ_R , del orden de $\frac{m}{6\pi\eta r}$.

2.3. Difusión

El fenómeno de difusión aparece como parte del movimiento browniano de una partícula de radio r inmersa en un medio con viscosidad η , cuando la escala de tiempo en la que se observa es mayor que un cierto valor crítico $\tau_R = \frac{m}{6\pi\eta r}$.

La ley de Fick afirma que un gradiente crea una corriente en la dirección contraria, i.e. $\vec{j} = -D\nabla\rho$, donde D es llamado coeficiente de difusión y ρ es la densidad del medio en cuestión. Recordando la ecuación de continuidad $\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}$ y sustituyendo en la ecuación de Fick se obtiene la ecuación de difusión (eq. 2.11).

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\nabla^2\rho. \quad (2.11)$$

Para encontrar una solución se supone que inicialmente se encuentran todas las partículas yuxtapuestas: $\rho = \delta(x - x_0)$ si $t = 0$, en cuyo caso existe la solución:

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}},$$

que es igual a la probabilidad de encontrar a una partícula en la posición x después de un tiempo t , si en $t = 0$ se encontraba en x_0 (cuando $t \gg \tau_R$). Por el hecho de que $\bar{x} = 0$, la varianza σ de esta gaussiana es:

$$\overline{x^2} - \bar{x}^2 = \overline{(x - x_0)^2} = 2Dt. \quad (2.12)$$

En general la densidad de probabilidad de una gaussiana tiene la forma $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$. La relación (2.12) corresponde a un modelo unidimensional, en el caso bidimensional la varianza está dada por $4Dt$, en el tridimensional por $6Dt$, etc.

Si se toma la ecuación (2.12) y se iguala a (2.10) puede obtenerse:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \equiv \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.13)$$

que es conocida como la ley de Stokes-Einstein. [1] [7]

Esta ecuación fue tomada como guía por Perrin y es a partir de ella que trata de modelar el movimiento browniano que observó para partículas de almáciga y gamboge [3]. Por supuesto su régimen de observación se encuentra en la parte difusiva del fenómeno, de la misma manera que se encuentra el nuestro al grabar treinta cuadros cada segundo a diferencia de los diez millones por segundo mínimos necesarios para observar el movimiento correlacionado.

En el apéndice A se obtiene la ecuación de Fokker-Planck (A.2) a partir de la ecuación de Chapman-Kolmogorov (2.5). Considérese el límite difusivo en la ecuación de Langevin (2.6) : $t \gg \tau_R = \frac{m}{\gamma}$, i.e. el coeficiente de fricción $\gamma = 6\pi\eta r \gg 1 \Rightarrow$:

$$-v + \frac{f(t)}{\gamma} = \frac{m}{\gamma} \frac{\Delta v}{\Delta t} \sim 0 \quad (2.14)$$

que además por $\frac{\partial x}{\partial t} = v$ se tiene que

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{f(t)}{\gamma} \Rightarrow \overline{\Delta x} = 0, \quad \overline{\Delta x^2} = 2 \frac{kT}{\gamma} \Delta t \quad (2.15)$$

integrando temporalmente, pues f es una fuerza aleatoria así que su promedio es cero, y el hecho de que sea ruido blanco implica que $\overline{f(t)f(t')} = 2kT\gamma\delta(t-t')$ (véase [6]), dando por sentado el estado de equilibrio con el baño.

Si se sustituyen los valores anteriores para $\overline{\Delta x}$ y $\overline{\Delta x^2}$ en la ecuación de Fokker-Planck antes de tomar el límite infinitesimal (véase A), debido a un desarrollo de Taylor, se tiene para W , que es la probabilidad de hallar a la partícula con una velocidad v al tiempo t , si es que al tiempo inicial tenía una velocidad v_0 :

$$\begin{aligned} W(v, t | v_0) + \frac{\partial W(v, t | v_0)}{\partial t} \Delta t + O(\Delta t^2) = \\ W - \frac{\partial W}{\partial x} \int d(\Delta x) \Phi_{\Delta t}(x, \Delta x) \Delta x - W \frac{\partial}{\partial x} \int d(\Delta x) \Phi_{\Delta t}(x, \Delta x) \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \int d(\Delta x) \Phi_{\Delta t}(x, \Delta x) \Delta x^2 + O(\Delta t^2) \\ = W - 0 - 0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \left(\frac{2kT}{\gamma} \Delta t \right) + O(\Delta t^2). \end{aligned}$$

$\Phi_{\Delta t}(x, \Delta x)$ es la probabilidad de transición a la posición $x + \Delta x$, estando inicialmente en x , o lo que equivalentemente representa la probabilidad condicional $P_{1|1}(x, \Delta t | x - \Delta x)$. Cancelando en la ecuación anterior las W y tomando el límite infinitesimal se puede escribir:

$$\frac{\partial W(x, t | x_0)}{\partial t} = \frac{kT}{\gamma} \frac{\partial^2 W(x, t | x_0)}{\partial x^2}. \quad (2.16)$$

que es una forma más general de la ecuación de difusión en que el coeficiente de difusión es $D = \frac{kT}{\gamma} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$.

Capítulo 3

Proceso experimental.

Se pretende observar experimentalmente el movimiento browniano que presentan ciertas micropartículas y comparar la relación entre el tiempo y el desplazamiento cuadrático medio obtenida, con la deducida matemáticamente en el capítulo previo.

El sistema experimental es conformado por un montaje óptico de alta magnificación: un objetivo de inmersión, un par de lentes y una cámara ccd, con la respectiva iluminación necesaria para ver clara la imagen, lo cual se hace a través de una computadora. Las partículas que se estudian son confinadas en un pequeño pozo e inmersas en agua. Por varias decenas de segundos se graban las partículas para producir numéricamente sus posiciones en función del tiempo. Se demuestra la correspondencia lineal entre el desplazamiento cuadrático medio y el tiempo.

A continuación se describen detalladamente los pasos experimentales hasta haber observado el movimiento browniano de micropartículas de latex y sílica.

3.1. Fabricación de muestras

Las partículas empleadas compuestas de latex y fabricadas por la corporación Duke, tienen un tamaño de 1,0 (disp. $\leq 3\%$), 2,0 (disp. $\leq 4\%$) y $5.0\mu\text{m}$ (disp. $\leq 12\%$)

¹La dispersión se refiere a la desviación estándar del diámetro medio, expresada como porcentaje del diámetro medio [8].

de diámetro. También se estudiaron partículas compuestas por sílica y fabricadas por el laboratorio Bangs, cuyas longitudes de diámetro son 1.54, 2.01 y $4.74\mu\text{m}$, con una dispersión $\leq 0.1\%$).

En un tubo se diluyen las partículas con agua destilada para conseguir una solución muy poco saturada. Para cada tamaño se realizan dos disoluciones, con sólo agua destilada, y con una solución salina de NaCl al 0.1%.

Para evitar la rápida contaminación de las muestras se lavan los porta y cubre objetos con una solución al 2% de detergente orgánico (Liqui-Nox, Alconox) y agua destilada, son inmersos por un día en la solución, habiendo calentando a 40°C . El siguiente paso es retirar el detergente enjuagando al menos un par de veces con agua destilada tibia (máximo 40°C). Finalmente se dejan escurrir hasta que el agua caiga por completo (lo hará homogéneamente de encontrarse sin impurezas).

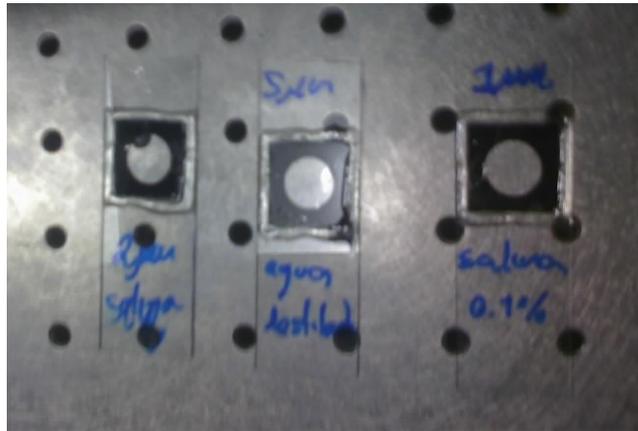


Figura 3.1: Ejemplos de las muestras de partículas de latex inmersas en agua destilada con o sin NaCl

Sobre los cubreobjetos se coloca una estampa de papel autoadherente de aproximadamente $100\mu\text{m}$ de grosor (Imageperfect 3500premium), la cual dará lugar a un pozo donde confinar el baño con partículas brownianas.

Una gota de la disolución es colocada en la alberca y cubierta con el cubre objetos, éste es fijado al portaobjetos con pegamento epóxico para evitar cualquier tipo de intercambio con el medio ambiente que puede contaminar, incluso biológicamente, a la muestra (figura 3.1).

La muy baja saturación de partículas es necesaria para disminuir las interacciones entre partículas, estas interacciones serían del tipo electrostático, puesto que las partículas de latex tienden a cargarse negativamente, creando repulsiones coulombianas entre ellas [9]. Con esta misma finalidad se crean muestras en solución salina, NaCl al 0,1 % en agua destilada, que es un soluto iónico capaz de formar una segunda capa de moléculas positivas libres que se unirán a las negativas de la superficie del latex, haciendo que para largas distancias el resto de las partículas la vean electricamente neutra e impidiendo la interacción electrostática.

3.2. Iluminación

El sistema de iluminación empleado fue un sistema Koehler, que es un arreglo óptico cuya finalidad es producir una fuente homogénea de luz a partir de una fuente inhomogénea. Provee de un óptimo contraste y resolución enfocando y centrando la trayectoria de la luz, proyectándola homogéneamente sobre el campo de visión. [10]

Esencialmente se compone de un par de lentes y un par de diafragmas, uno que es llamado de apertura y otro que es llamado de campo. El diafragma de apertura controla la apertura angular del cono de la luz proveniente del condensador, mientras que el de campo controla el área de luz iluminando el espécimen.[11]

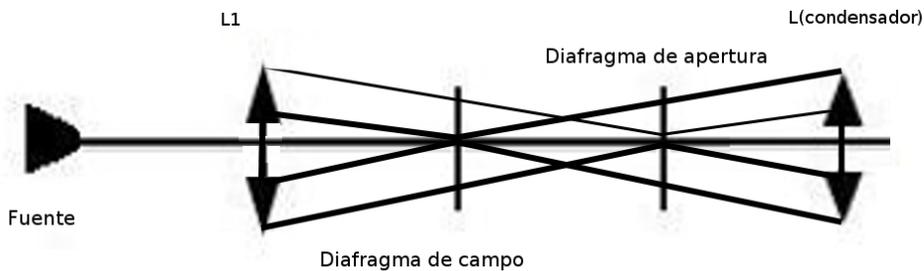


Figura 3.2: Sistema Koehler, diagrama básico.

Se cuenta con una fuente Thorlabs OSL1, que consiste en una bombilla eléctrica incandescente, cuya emisión de luz es dirigida mediante fibras ópticas. Como se muestra en el diagrama superior de la figura (3.3), la fuente es enfocada con una lente esférica ($f=1.6\text{cm}$) colocada tan distante de la fuente como su distancia focal. El filtraje se logra distanciando 2.5cm el diafragma de campo del diafragma de apertura, y colocando el primero a también 2.5cm de la previa lente esférica. A 3cm del segundo diafragma se hace perpendicular el camino óptico de la luz mediante un espejo, dirigiendo al haz a una segunda lente, biconvexa en este caso ($f=2.54\text{cm}$) que servirá de condensador. Los

últimos tres elementos, el diafragma de apertura, el espejo y el condensador, se montan sobre un cubo fijo, garantizando la ortogonalidad del diafragma y la lente, y los 45° respecto a ellos del espejo, gracias a los tornillos de alineación fina que posee este tipo de soporte (figura 3.3).

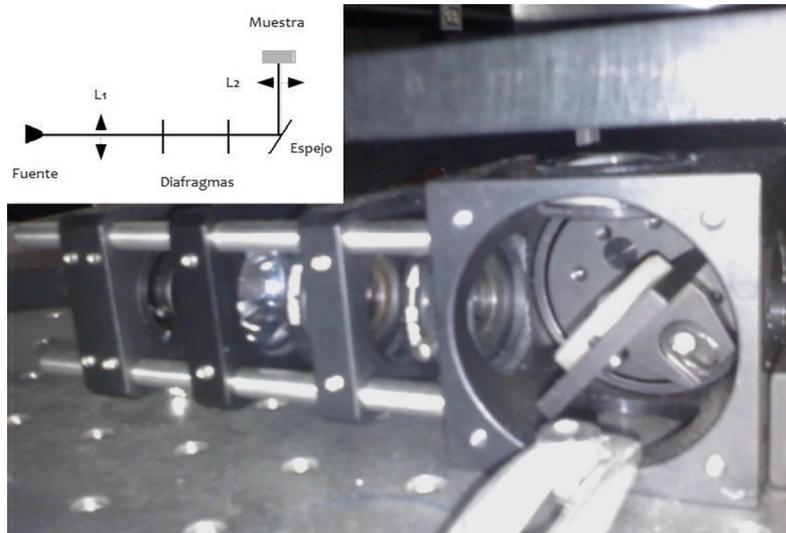


Figura 3.3: Iluminación empleada, fotografía y diagrama.

3.3. Amplificación y observación

Ya que las partículas son del orden de unas cuantas micras, el objetivo de microscopio debe ser de gran magnificación: $100X$ y con una apertura numérica de 1.25 en este caso (Edmund DIN 100, 1.25 OIL, este objetivo es de inmersión así que requiere de una capa de aceite entre él y la muestra para coleccionar los rayos provenientes de tan pequeña escala). El ocular lo componen un par de lentes plano convexas separadas 19.5cm ($f = 10\text{cm}$ y $f = 5\text{cm}$, respectivamente). La primera lente toma la imagen del objetivo colocado a 5cm de ella y la segunda la envía a la cámara CCD empleada para la detección (Pulnix TM-250NIR) y colocada 20cm después (fig. 3.4).

La muestra es colocada sobre una platina con dos ejes de libertad para alineación rotacional, fijada previamente a una base XYZ (tres ejes de libertad de movimiento traslacional). Sobre la platina se coloca un sensor/calentador conectado a un controlador de temperatura (Instec STC200). Dentro de este último se monta la muestra.

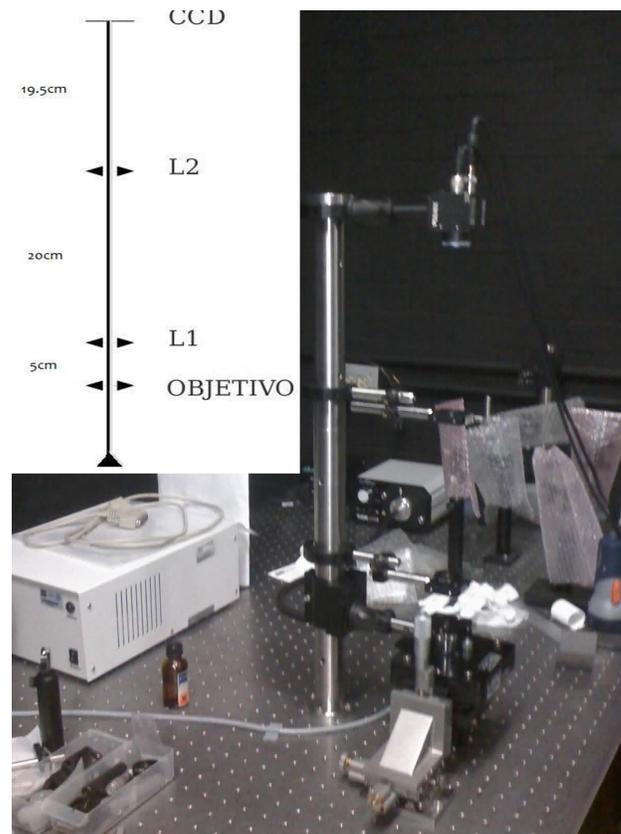


Figura 3.4: Montaje observacional. Fotografía y diagrama.

Ya que la distancia focal de la última lente del sistema de iluminación es muy corta, la luz emitida es rápidamente divergente, lo que dificulta la alineación del espejo a 45° para conseguir la verticalidad de la trayectoria de la luz. Para ello se coloca un diafragma inmediatamente después del condensador y otro a 30cm más lejos, colocado perfectamente paralelo a la superficie de la mesa óptica. Para garantizar el paralelismo entre la mesa y los diafragmas se insertan provisionalmente unos delgados tubos que pueden colocarse a través de las monturas cuadradas que sostienen a las lentes y los diafragmas, y al cubo de la iluminación, a ángulos rectos. Estos tubos son llamados rods y aparecen en la fotografía de la iluminación (fig. 3.3). Una vez alineado se remueven ambos diafragmas y los cuatro rods.

La unión entre el robusto montaje de iluminación, y el de observación se hace con ayuda de la imagen de la cámara. Una vez detectando la luz de la fuente con la cámara se comienzan a añadir el resto de los elementos (el objetivo y las dos lentes consecuti-

vas) con un diafragma detrás de ellos para restringir el paso de la luz y poder ver un pequeño círculo de luz que deberá estar siempre centrado. Cada pieza óptica también es alineada con un nivel para garantizar que sea paralela a la superficie (la cual se asume perfectamente ortogonal a la fuerza gravitacional).

Para garantizar la alineación basta con que al enfocar y desenfocar una partícula la luz difractada por ella aparezca como un punto luminoso que crece o decrece en tamaño al alejar o acercar el foco del objetivo al centro de la partícula esférica, pero siempre con su centro coincidiendo con el centro de la partícula.

3.4. Toma de videos

Una vez alineado el sistema de observación se observa la imagen de las partículas en la computadora, a través de la cámara ccd's. El programa *Aver Tv* es el software de control empleado y permite almacenar fotografías o videos con una velocidad de captura de 30 cuadros por segundo. La imagen de las partículas debe estar definida en el punto en que los círculos, imagen de las partículas, son completamente oscuros, el brillo en el centro o en los extremos quiere decir que el foco del sistema está por encima o por debajo del centro de las partículas, situaciones que se prefieren evitar con la finalidad de garantizar por un mayor tiempo la visualización de las partículas en el cuadro, ya que éstas se desenfocan al moverse en la dirección z . Puesto que el modelo teórico de Langevin del movimiento browniano no contempla interacciones entre las propias partículas, se buscan cuadros en que aparezca sólo una partícula por vez. Una vez conseguidas imágenes con todas las características previas, se procede a filmar su movimiento por al menos un minuto. Este tiempo difícilmente puede extenderse mucho más pues se requiere que la partícula aparezca en todo momento y su movimiento tiende a alejarla cada vez más de su posición original, que pronto está fuera de los límites de la cámara. Se filman veinte videos para veinte partículas diferentes.

El controlador de temperatura permite mantener a la muestra a una temperatura fija y estable, la mínima es $20,1^{\circ}\text{C}$, temperatura ambiente del laboratorio. Se repite la captura de imágenes para las mismas muestras a $40,0$ y $60,0^{\circ}\text{C}$. Al aumentar la temperatura del controlador, la captura de un nuevo video se demora al menos diez minutos, para poder garantizar un baño con partículas en equilibrio térmico.

Para su análisis, los videos son desfragmentados en imágenes con nombres numéricos consecutivos, acción auxiliada por el software de manipulación de cualquier formato de video *Avidemux*; estas imágenes, e.g. figura (3.5), son tomadas por el programa *htrackers.m* para Matlab realizado para el laboratorio de Pinzas Ópticas del IFUNAM por sus estudiantes. El programa se compone de distintos módulos. El primero despliega la primer imagen del video con un programa de manipulación de imágenes, enseñada

solicita el diámetro en pixeles de la partícula y el ruido que puede asociarse a la imagen, con la herramienta de medición se puede obtener el primer dato, mientras que el segundo, el ruido, debe calcularse considerando la calidad de la luz en todo el plano de la imagen y la resolución de la partícula, normalmente el valor óptimo de ruido a considerar es 20pix.

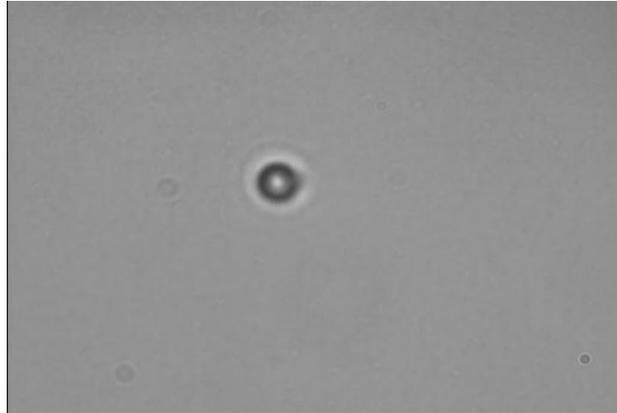


Figura 3.5: Partícula de latex de $2,0\mu m$

El segundo paso consiste en desplegar cuatro imágenes: la original, la imagen invertida y rellenada, la imagen filtrada, y la original con un punto en el centro de cada partícula que será exactamente el centro si los parámetros son los adecuados pues el programa busca objetos circulares en un tono de gris distinto al de fondo, el análisis es tan flexible en la asociación de grises como parte de una figura hallada o no, como el parámetro de ruido lo permita, (véase la figura 3.6). Una vez obtenidos los centroides para la primer imagen se repite el proceso para todas las imágenes del video, empleando los mismos parámetros de la prueba , aproximadamente 1800 cuadros por video.

El siguiente paso es relacionar los datos registrados para todos los cuadros a cada partícula, lo cual con ayuda de parámetros como el tamaño, el desplazamiento máximo en pixeles que pueden tener las partículas, y el mayor número de cuadros en que éstas pueden desaparecer, el programa libre *tracker* (véase apéndice B) fue incluido en *htrackers.m*. Su labor es discernir entre los datos obtenidos en función del tiempo, puesto que se tienen posiciones de todos los centroides encontrados a cada cuadro, pero no una relación de cuál pertenece a cada partícula. Este programa además descarta partículas que no hayan aparecido un número de cuadros suficiente, en relación al tiempo que uno ha determinado como tiempo mínimo de observación continua.

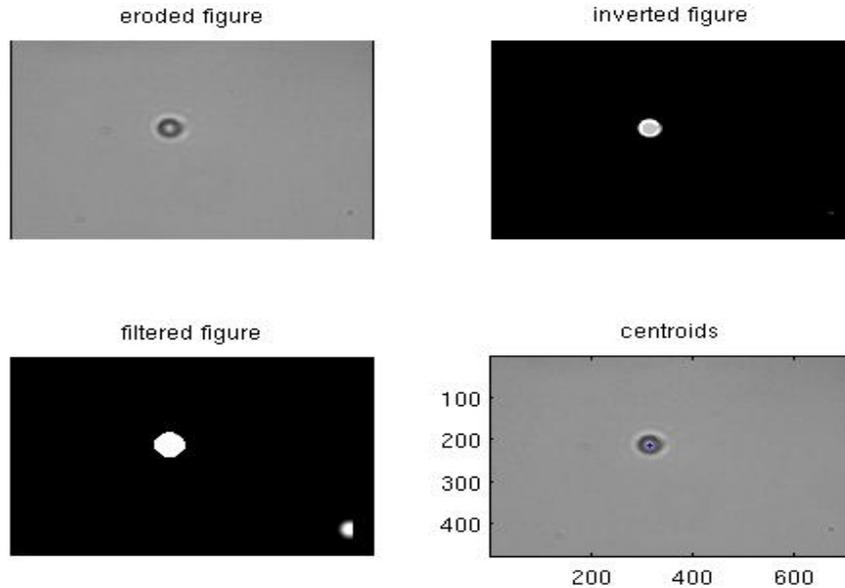


Figura 3.6: Figuras herramienta del rastreo de una partícula de latex de $2,0\mu m$

Al correr *tracker.m*, se imprimen cuatro columnas: la posición en x de una partícula, la posición en y , el número de cuadro en la que se encontró tal posición, y por último el número de partícula a la que pertenecen tales datos. De tener varias partículas en un video aparecerán primero todos los datos para la primera, después todos los datos para la segunda, etc.

La parte final del programa se encarga de desplegar gráficamente los resultados de todo el rastreo. Se despliega la primer imagen con un punto en cada posición que fue ocupada por el centro de cada partícula durante todo el video (véase figura 3.7).

El proceso de analizar cada video toma entre media y una y media horas del cálculo constante de un procesador de 360Gb, a 2.00 GHz, y 800 MHz FSB, y teniendo una memoria RAM de 4Gb, dependiendo del número de cuadros por video que figura entre los 1200 y 3000.

Analizados todos los videos se guardan los archivos que contienen la información de las posiciones de todas las partículas, otros con la información de los parámetros tamaño, ruido, etc. escogidos en cada filmación y finalmente las imágenes análogas a la figura (3.7).

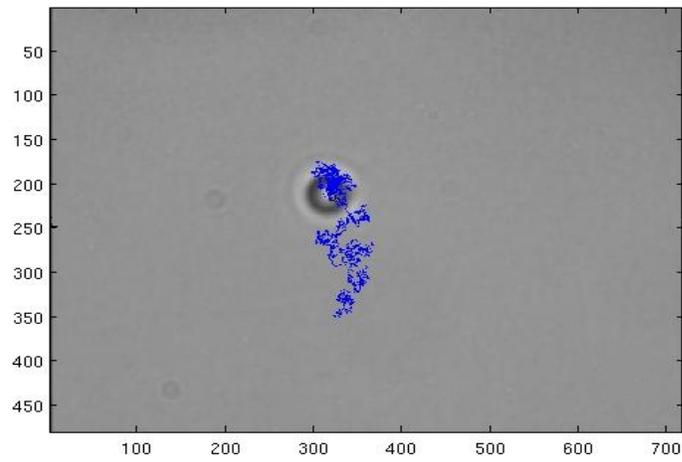


Figura 3.7: Resultado del rastreo y tracker de un video de partículas de $2\mu\text{m}$ de diámetro de latex.

Capítulo 4

El fenómeno visible

Se compara el análisis de datos experimentales con los resultados teóricos del capítulo 2, ilustrando la dependencia lineal entre el tiempo y el desplazamiento cuadrático medio de micropartículas embebidas en agua destilada y en solución salina. El mismo resultado es obtenido para diferentes sistemas caracterizados por distintos valores de los parámetros temperatura y radio de la partícula.

Se exhibe la necesidad de considerar teóricamente partículas no puntuales debido al papel trascendente que juega la diferencia entre las densidades del medio y de las partículas.

Se calcula la distancia de separación media entre las partículas y la superficie que las confina, en acuerdo a las correcciones experimentales a la fuerza de fricción de Stokes, encontradas por Faxen [4].

En el capítulo previo se mencionó el archivo generado con la información del rastreo de las partículas, el cual contiene las posiciones de cada partícula en pixeles, correspondientes al tiempo dado como número de cuadro, estas posiciones, que figuran en la imagen del resultado del tracker (fig. 3.7), son graficadas en la figura (4.1) de manera bi y tridimensional: posición x , posición y , tiempo.

Ya que el movimiento browniano observado es un movimiento aleatorio, es de esperarse que la partícula se mueva al rededor de su posición original, consecuentemente debe pasar más tiempo en una zona más cercana a la posición inicial. En la figura (4.2) se muestran los histogramas de una partícula arbitraria, obtenidos a partir de las posiciones en x y en y . Los histogramas muestran el número de cuadros en los

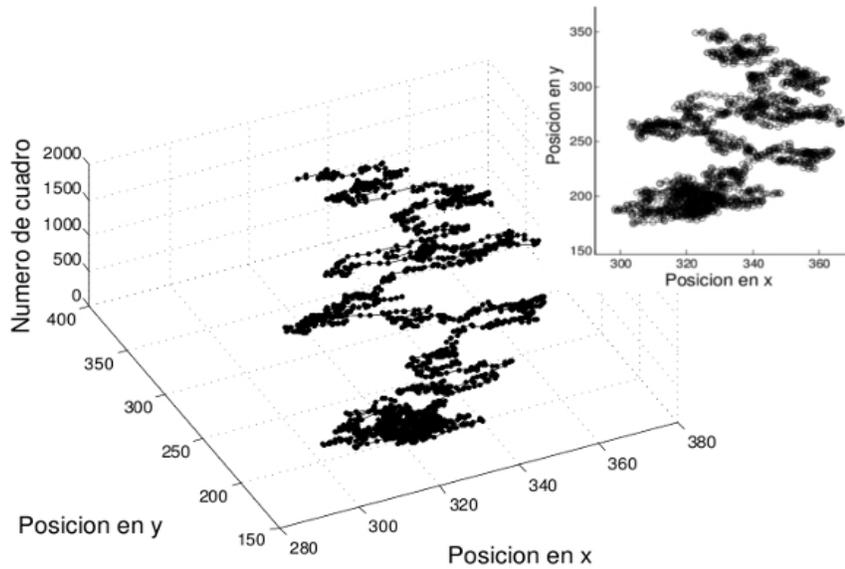


Figura 4.1: Ejemplo típico del movimiento browniano para una partícula de $2\mu\text{m}$ de diámetro

que la partícula tomó alguna de las posiciones contenidas en cada banda con ancho de aproximadamente 2pix.

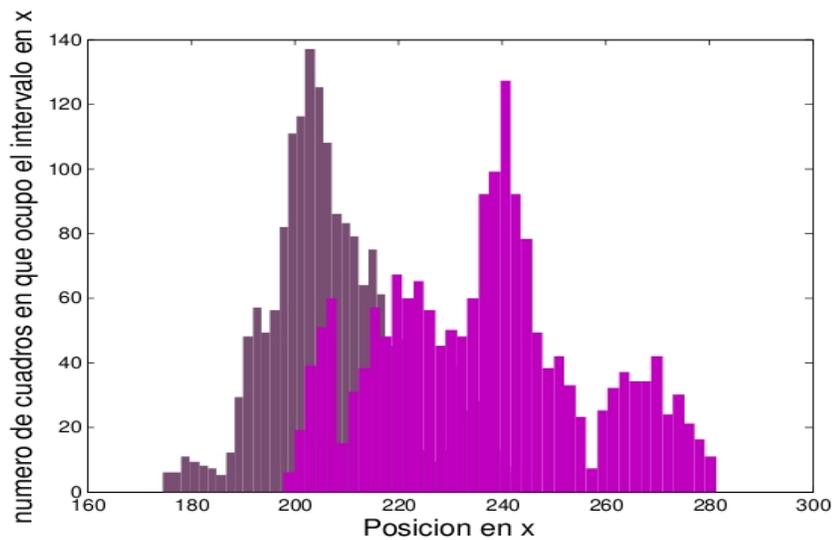


Figura 4.2: Histograma de las posiciones en x y en y de una partícula browniana arbitraria.

Como antes se mencionó, la forma en que el tracker determina la presencia de una partícula en la imagen es a partir del despliegue de una imagen auxiliar que ayuda a medir el diámetro de la partícula filmada. Es ayudados de esta imagen, que se obtiene la equivalencia entre pixeles y micrómetros midiendo el diámetro de la esfera en pixeles y tomando el valor real proporcionado por el fabricante. Tal equivalencia está dada por el cociente $\text{radiofabricante}[\mu\text{m}]/\text{radioimagen}[\text{pix}]$. Debido a que el sistema de observación puede variar un poco en posición a cada día de realineado, el cociente entre micras y pixeles no es necesariamente constante, el cuadro (4.1) muestra la razón pix/micras calculada para cada tipo de sistema observado.

Cuadro 4.1: Equivalencia entre pixeles y micrómetros de las imágenes y de las partículas mismas (las dos primeras de latex, las siguientes de sílica).

$1\text{pix}/\mu\text{m}$	Diámetro imagen $\pm 3,00$ [pix]	Diámetro fabricante [μm]	Dispersión [μm]
$0,05 \pm 0,007$	19.00	1.0	0.03
$0,05 \pm 0,003$	37.00	2.0	0.04
$0,073 \pm 0,0102$	21.00	1.54	0.005
$0,069 \pm 0,0070$	29.00	2.01	0.005

Con los datos del archivo del tracker y los factores de conversión obtenidos, se genera un nuevo archivo que contiene el desplazamiento cuadrático en μm^2 que realizó la partícula en x , luego en y y después en las dos dimensiones:

$$\Delta \vec{x}^2 = (x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2; \quad (4.1)$$

como cuarta columna, se imprime el número de cuadro en tal renglón, $30t_i$, menos el número de cuadro de la primer imagen en la que aparece esa partícula, $30t_0$, entre 30, i.e el tiempo en segundos que le tomó a la partícula completar el recorrido hasta ese punto. Como $\Delta t = \frac{1}{30}$ s: $t_1 - t_0 = \Delta t$ para $(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2$, $t_2 - t_0 = 2\Delta t$ para $(x_2 - x_0)^2 + (y_2 - y_0)^2$, etc. Finalmente la quinta columna es el número de ejemplar, distinto para las diferentes partículas halladas. Con los datos del nuevo archivo generado, se grafican los desplazamientos cuadráticos en función del tiempo, un par de ejemplos típicos de esta relación se muestran en la figura (4.3).

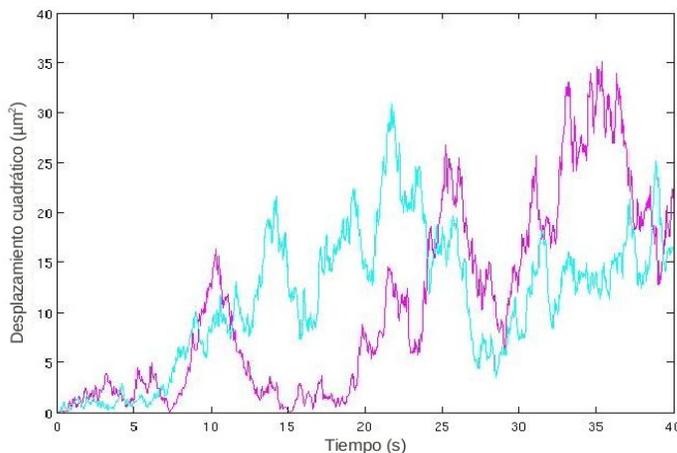


Figura 4.3: Desplazamiento cuadrático (μm^2) vs tiempo (s) de un par de partículas de latex de $2\mu\text{m}$ de diámetro.

4.1. Partículas de latex y sílica embebidas en agua destilada a temperatura ambiente

El modelo teórico de Langevin es un modelo estadístico así que sólo tiene sentido intentar extraer información dinámica del sistema cuando se calcule el promedio de un conjunto amplio de ejemplares. La hipótesis de que todas las partículas realizan exactamente el mismo movimiento browniano, es lo que permite emplear la maquinaria probabilística:

Se garantizó la igualdad de temperatura pues se fijó el clima en el laboratorio a 20.1°C y se monitoreó con el controlador de temperatura que rodea la muestra. Se evitó una exposición muy prolongada a la luz de iluminación que pudiera dar lugar a gradientes de temperatura.

Las muestras tuvieron la misma concentración de esferas y NaCl en el caso en que el solvente fuera una solución salina. Se tomaron veinte videos de distintas partículas para cada material, latex y sílica. Es indispensable que se cuente con el mismo número de datos a promediar para cada tiempo, puesto que de no contribuir alguna de las partículas en el promedio, la curva presenta saltos abruptos, y es que cuando el tracker no encuentra ninguna partícula en algún cuadro, escribe las coordenadas de un centroide en $(0, 0)$ como dato para dicho cuadro.

Las figuras 4.4(a), 4.5(a), 4.6(a) y 4.7(a) muestran en azul y verde los desplazamientos cuadráticos medios en función del tiempo, ya habiendo promediado los datos

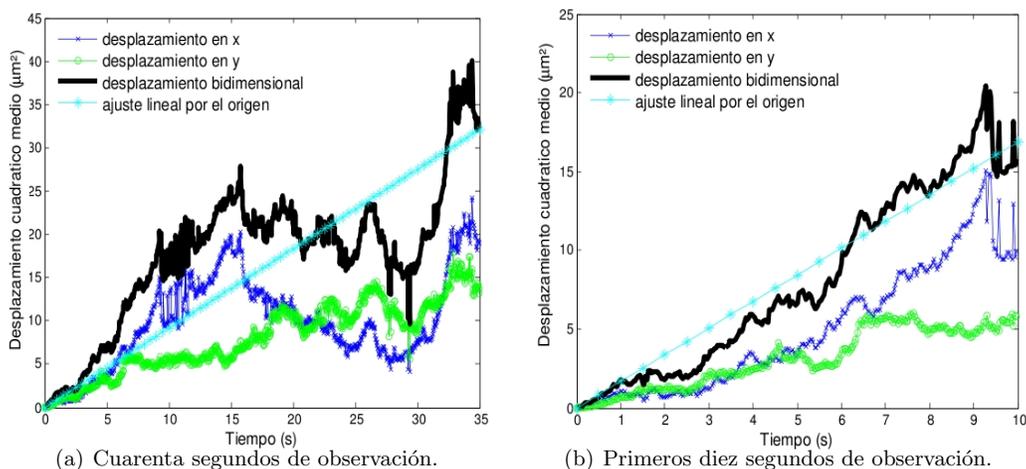


Figura 4.4: $\overline{\Delta x^2}(\mu m^2)$ vs $t(s)$ uni y bidimensional. Latex, $d = 1,0\mu m$.

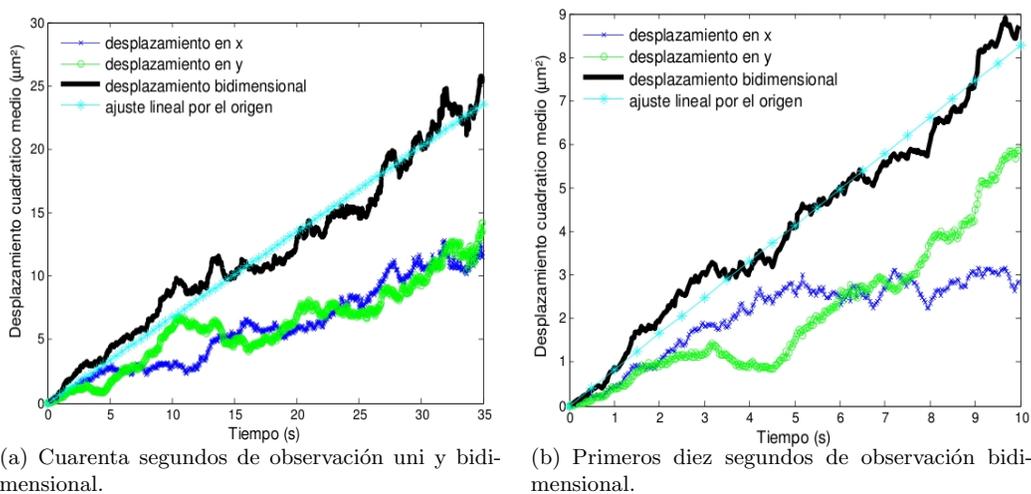


Figura 4.5: $\overline{\Delta x^2}(\mu m^2)$ vs $t(s)$. Sílica, $d = 1,54\mu m$.

de las veinte partículas de cada sistema, en x y y respectivamente, y en negro el desplazamiento cuadrático bidimensional en función del tiempo en segundos; en el caso bidimensional se incluye además la correspondiente regresión por el origen (véase apéndice C), que no un simple ajuste lineal puesto que el comportamiento está obligado a pasar por el origen, ya que si no ha pasado algún intervalo de tiempo, la partícula no puede haber recorrido distancia alguna.

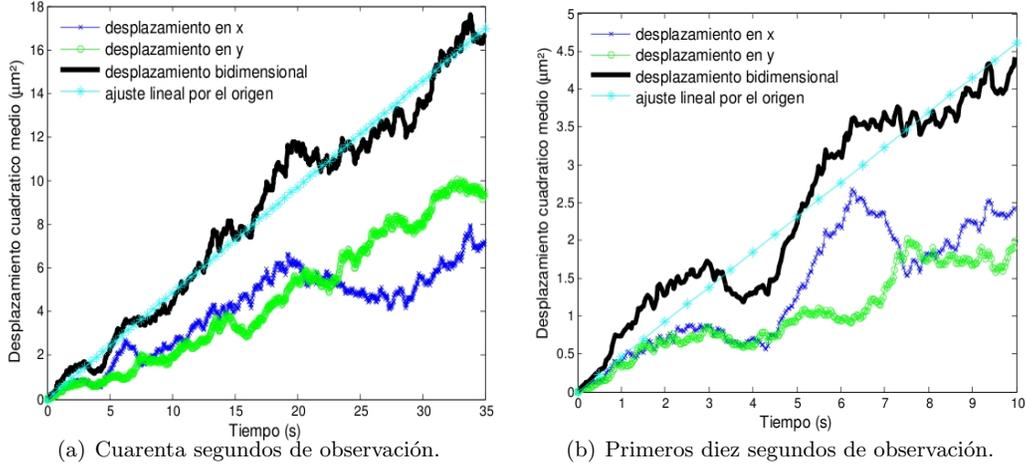


Figura 4.6: $\overline{\Delta x^2}(\mu m^2)$ vs $t(s)$ uni y bidimensional. Latex, $d = 2,0\mu m$.

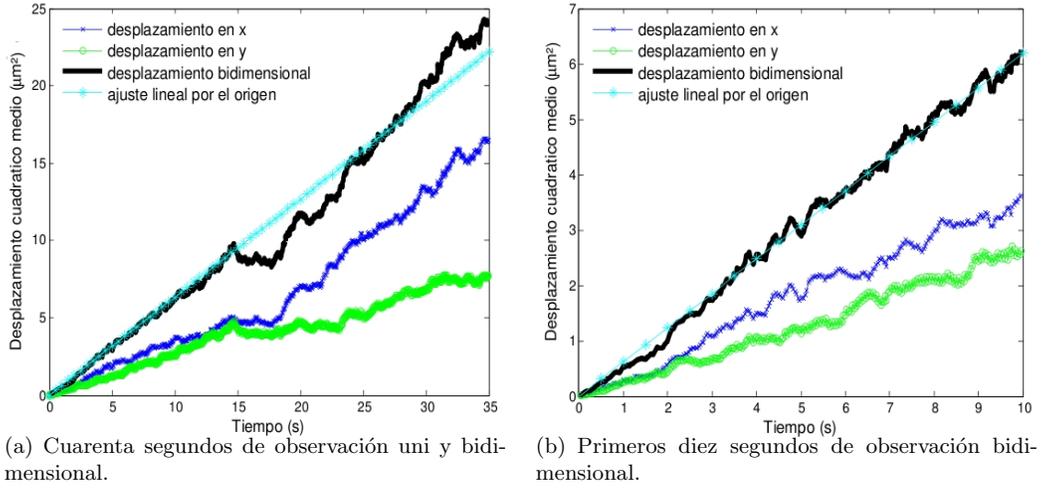


Figura 4.7: $\overline{\Delta x^2}(\mu m^2)$ vs $t(s)$. Sílica, $d = 2,01\mu m$.

La teoría afirma que en el régimen difusivo la relación entre el desplazamiento cuadrático medio y el tiempo es lineal, con esto en mente, se observan sólo los diez primeros segundos de esas mismas gráficas, rehaciendo el ajuste por el origen considerando a esta escala (figuras 4.4(b), 4.5(b), 4.6(b) y 4.7(b)).

El cuadro 4.2 muestra la comparación entre las pendientes obtenidas con la regresión hasta 40s y hasta 10s, tal discrepancia implica que no se está observando una relación lineal, lo cual se vuelve más evidente en el caso de la sílica, en que las figuras muestran una relación más cuadrática. Por otro lado las gráficas en verde y azul suelen separarse a partir de cierto rango, lo que se debe a la presencia de distintas fuerzas en las dos direcciones ortogonales.

Cuadro 4.2: Comparación entre pendientes de rectas de ajuste de t vs $\overline{\Delta x}$.

sistema	pendiente a 40s	pendiente a 10s
$d = 1,0\mu\text{m}$ en agua destilada	0.8385	0.8042
$d = 1,0\mu\text{m}$ en solución salina	1.3426	1.7216
$d = 2,0\mu\text{m}$ en agua destilada	0.4159	0.3428
$d = 2,0\mu\text{m}$ en solución salina	0.5000	0.4937
$d = 1,54\mu\text{m}$ en agua destilada	1.3758	1.6075
$d = 2,01\mu\text{m}$ en agua destilada	0.6750	0.6300

Con la intención de entender el comportamiento manifiesto en la figuras (4.4), (4.5), (4.6) y (4.7) se realizan nuevas pruebas que pudieran manifestar de forma más evidente las contribuciones no lineales al movimiento. Nótese que una contribución del tipo cuadrático es debida a un movimiento con velocidad constante, el cual bien puede deberse al arrastre de las partículas por la influencia gravitacional si el movimiento se realiza a una velocidad terminal a causa de la fricción con el agua. Este fenómeno sólo puede deberse a que las esferas se hayan precipitado sobre el portaobjetos, de otra forma la inclinación de la alberca sólo haría oblicuos los planos del movimiento respecto a la superficie, y seguirían siendo ortogonales a la gravedad.

El problema de la sedimentación

Algunos de los primeros resultados muestran un comportamiento cuadrático del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo. Esta curva implica que se debe tener una contribución del tipo $d = vt$ para una velocidad v constante, pues se grafica d^2 vs t . La hipótesis de la sedimentación obliga a la fuerza gravitacional a ser mayor que la fuerza de empuje,

$$|F_g| = |g\rho_{part}V_{part}| \quad \text{debe ser} \quad > \quad |F_e| = |-g\rho_{agua}V_{part}|,$$

lo cual es por supuesto debido a que el medio y las partículas no tienen la misma densidad. Este punto resulta fundamental y Langevin jamás le hace mención, él simplemente considera partículas puntuales. De no ser nula, es necesario incluir la resta entre F_g y F_e en la ecuación de movimiento (2.6) a fin de valorar la desigualdad entre densidades del baño y de las esferas.

Es necesario hacer notar que a pesar de que las muestras se fabrican pocos minutos antes de grabar, sólo hacen falta unos pocos segundos para que las esferas, aún en el borde superior, se precipiten al fondo, a unas 100 micras.

Se corroboró la hipótesis de la sedimentación realizando el mismo experimento con partículas de sílica de $d=4.74\mu\text{m}$ por ser más sensibles a presenciar los efectos gravitatorios, e inclinando la base en la dirección y . Cada toma estuvo especialmente inclinada en la misma dirección, puesto que inclinarla sobre alguna otra habría correlacionado el movimiento debido a la gravedad, en x y en y , haciendo imposible la clara distinción dinámica entre direcciones ortogonales. Analizando los videos se obtiene la figura 4.8 que muestra una clarísima contribución cuadrática en acuerdo con el ajuste en cian.

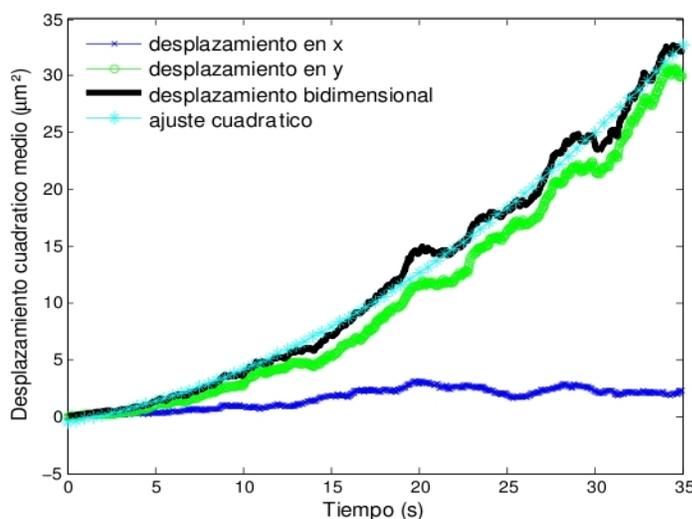


Figura 4.8: $\overline{\Delta x^2}(\mu\text{m}^2)$ vs $t(\text{s})$. Partículas de Sílica de $4,74\mu\text{m}$ de diámetro, precipitadas al fondo de un porta objetos inclinado respecto a la dirección gravitacional aproximadamente 10° , en la dirección del eje y representado con verde.

Con base en este resultado se hizo evidente la necesidad de recurrir a una alineación más estricta y el descartar materiales con densidades muy superiores a las de los líquidos de inmersión. Se decidió trabajar sólo con partículas de latex, que a pesar de tener una mayor dispersión en tamaño, presentan una densidad, $d = 1,05\text{g}/\text{cm}^3$, mucho más parecida a la del agua destilada, $d = 1,00\text{g}/\text{cm}^3$, en contraposición a las de sílica, $d = 2,30\text{g}/\text{cm}^3$; por la misma razón se descartan además los tamaños $4,74$ y $5,0\mu\text{m}$, por ser los más sensibles a precipitarse.

A partir de ahora para verificar la alineación, se observa por un largo tiempo previo a la toma de videos, una muestra de partículas masivas, 4hrs la primera vez, realinean-

do hasta notar que su movimiento no ha tomado ninguna dirección preferencial ¹.

4.2. Partículas de latex embebidas en agua destilada y en solución salina

Con la experiencia anterior en mente, se realizó la nueva toma de videos rectificando la alineación óptica antes de cada serie, con la consigna además de tener una sola partícula por video para disminuir las interacciones entre ellas, que son usualmente del tipo hidrodinámico y coulombiano especialmente tratándose de latex, pues éste adquiere una carga negativa superficial, convirtiéndose en una carga capaz de repeler a otra partícula en las mismas condiciones (véase por ejemplo [9]). Este fenómeno puede abatirse implementando un compuesto iónico al baño, apto para formar una segunda capa de iones positivos alrededor de la monocapa negativa, anulando la carga total efectiva de las esferas a decir de otras partículas lo suficientemente alejadas.

Son tomados veinte videos de cada muestra : partículas de 1.0 y 2.0 μm de diámetro en agua destilada y en solución salina. Las figuras 4.9 y 4.10 muestran los resultados análogos a los expuestos en la sección (4.1), primero las partículas embebidas en agua destilada y después en la solución salina, que por estar tan débilmente concentrada no debiera inducir un comportamiento muy distinto al del agua.

¹Una alternativa a este método es alinear un láser colinealmente a la iluminación, los reflejos y transmisiones sobre las lentes aseguran la alineación de estos en caso de coincidir. Al retomar el montaje se puede verificar trivialmente la alineación encendiendo el láser.

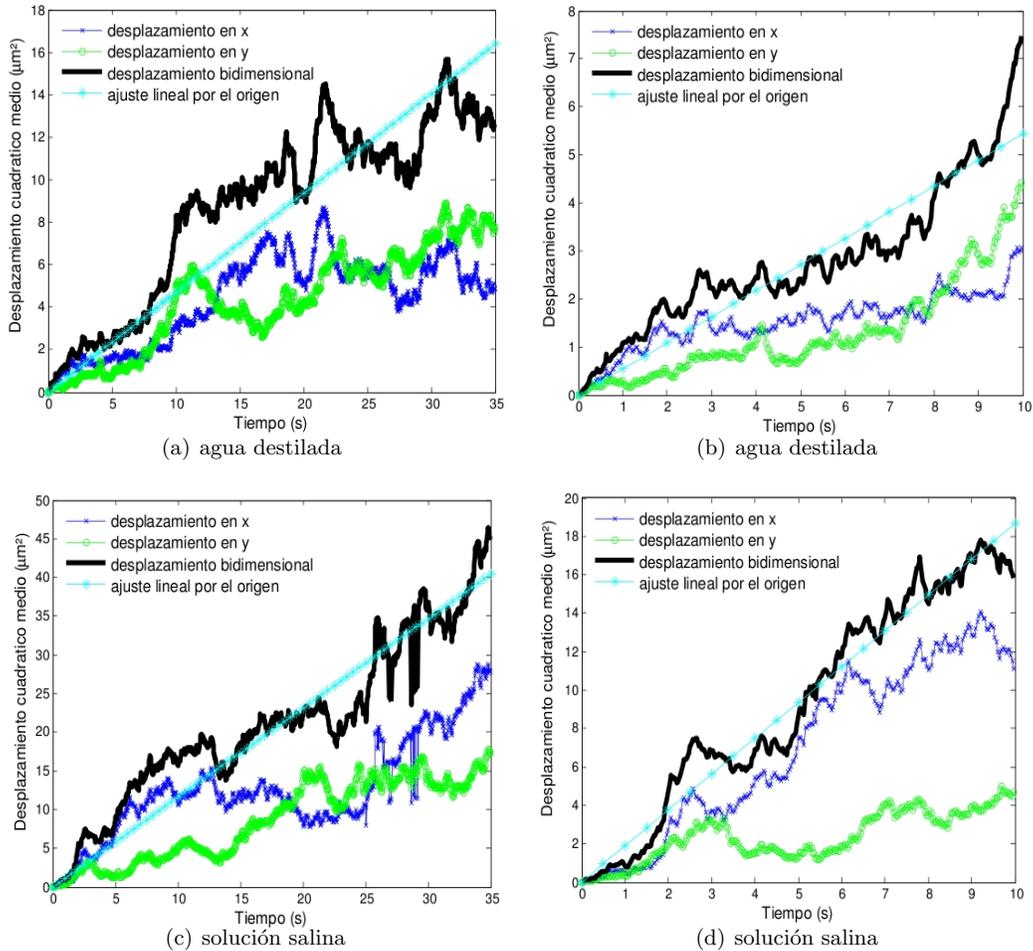


Figura 4.9: $\overline{\Delta \vec{x}^2}(\mu\text{m}^2)$ vs $t(\text{s})$ uni y bidimensional, de partículas de latex ($d=1\mu\text{m}$). a 20.1° .

Las figuras (4.9) y (4.10) muestran un comportamiento más apegado a lo lineal comparando las pendientes de los ajustes a 35s y a 10s, así como una mayor similitud de tendencias en las direcciones x y y en el caso de las soluciones destiladas, que no tanto así en el caso salino. La observación experimental fue que aún cuando la concentración de NaCl fuera sólo del 0.9%, las partículas tendían a pegarse en la superficie inferior, este fenómeno explica el comportamiento distinto a diferentes escalas de tiempo: originalmente se consideran partículas no pegadas, no obstante con el paso de los segundos esto pudo revertirse.

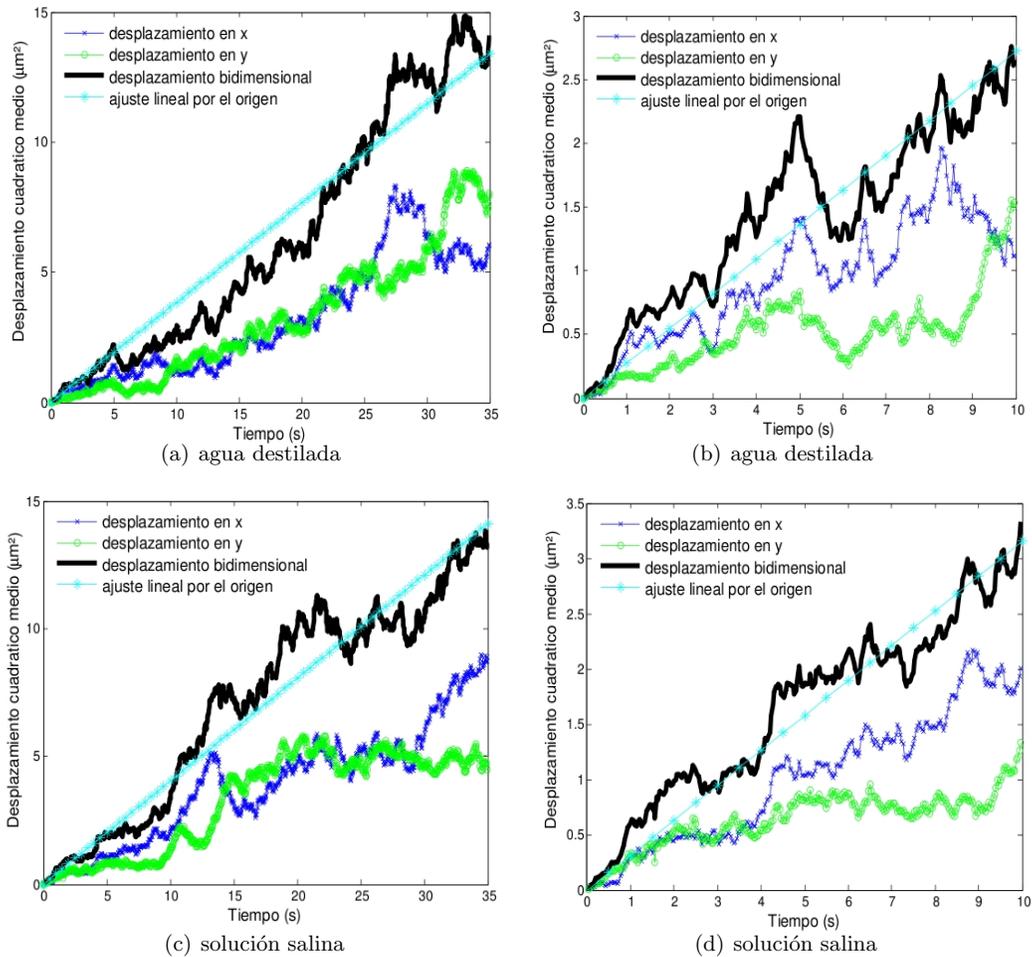


Figura 4.10: $\overline{\Delta \vec{x}^2}(\mu\text{m}^2)$ vs $t(\text{s})$ uni y bidimensional, de partículas de latex ($d=2\mu\text{m}$) a 20.1° .

4.3. Dependencia con la temperatura. Mayores restricciones

Cn ayuda del controlador térmico, se incrementó la temperatura de las muestras a 40.0 y 60.0°C , y manteniendo las mismas atenciones de la sección anterior a la alineación y a las muestras, se capturaron veinte nuevos videos para cada sistema con diferentes tamaños de partículas y diferentes temperaturas. Una vez obtenidos los archivos de datos se graficó el desplazamiento vs el tiempo de cada partícula con la finalidad de descartar aquellas cuyo conducta difiere cualitativamente de las del resto. Esta dis-

criminación se vuelve necesaria en acuerdo a las bases estadísticas consideradas: cada corrida es una muestra del mismo fenómeno, exactamente las mismas condiciones; el hecho de que alguna partícula de las veinte se aleje demasiado del resto en cuanto a su comportamiento, implica que está en presencia de otros fenómenos, e.g. una partícula medianamente pegada, exhibiría una curva muy por debajo del resto, puesto que el movimiento de la partícula correspondiente está más restringido.

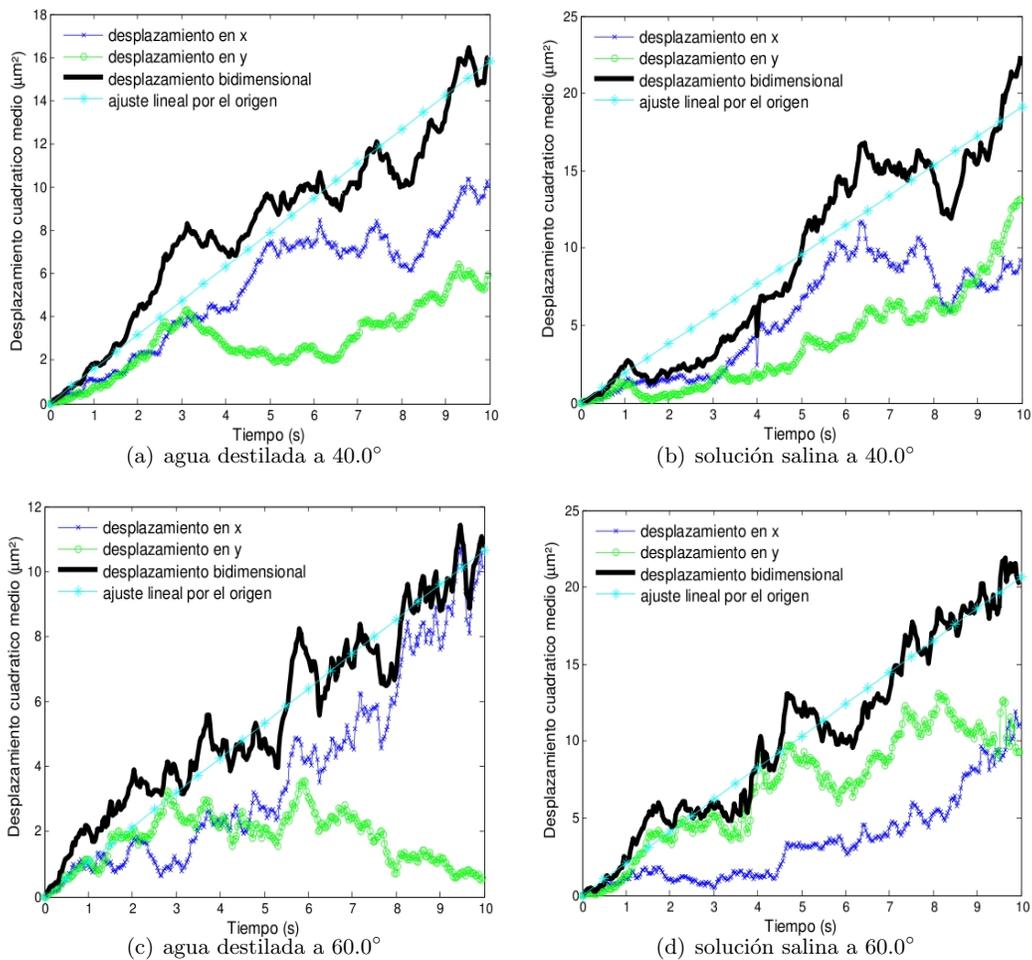


Figura 4.11: $\overline{\Delta \vec{x}^2}(\mu\text{m}^2)$ vs $t(\text{s})$ uni y bidimensional, de partículas de latex ($d=1\mu\text{m}$).

Una vez discriminados los miembros de cada sistema, se graficó el desplazamiento cuadrático medio vs el tiempo (figuras 4.11) y (4.12), para las partículas con diámetro $d = 1\mu\text{m}$ y $d = 2\mu\text{m}$, respectivamente. Se contraponen las gráficas en que el medio es agua destilada o solución salina. Por supuesto la estadística es más pobre, pues de los veinte videos originales por sistema se han restado algunos en la exclusión.

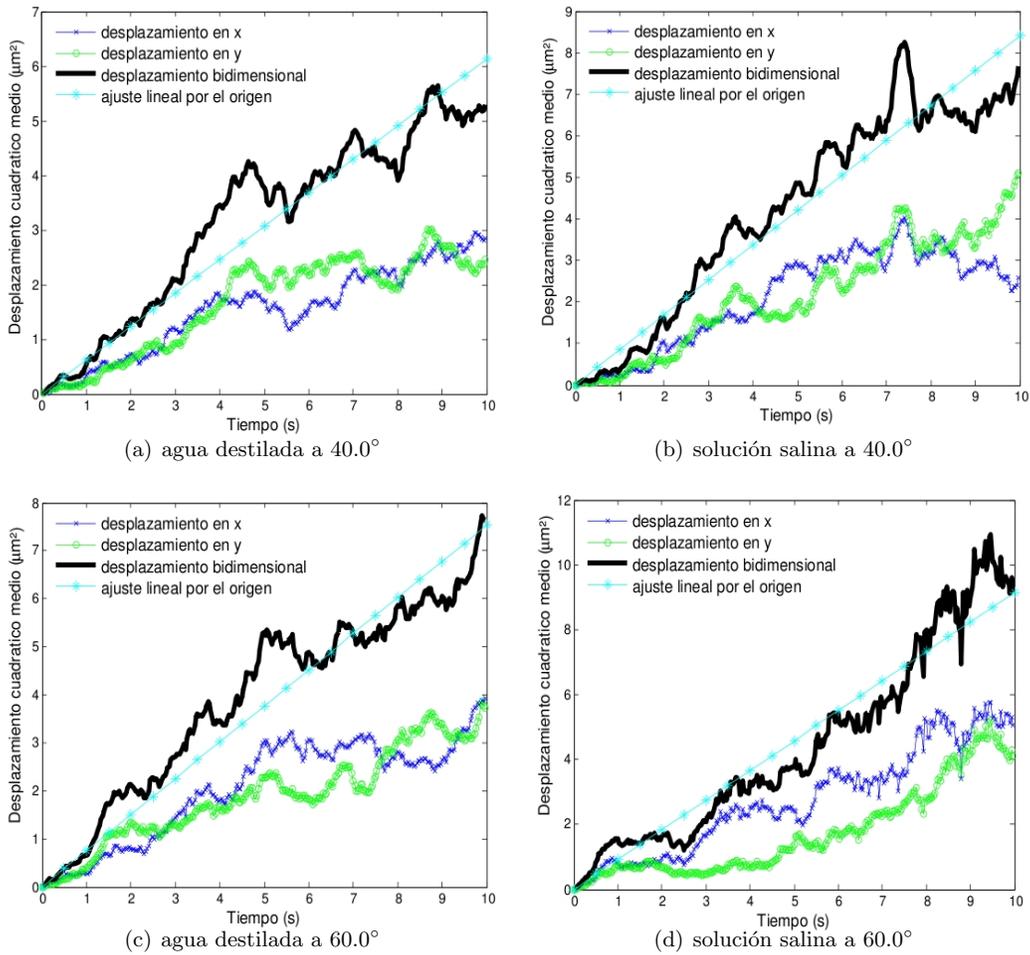


Figura 4.12: $\overline{\Delta x^2}(\mu\text{m}^2)$ vs $t(\text{s})$ uni y bidimensional, de partículas de latex ($d=2\mu\text{m}$).

Se presentan ahora sólo los diez primeros segundos con la finalidad de evitar notar la adhesión de partículas debida a la presencia del NaCl, como se presencié en los mismos sistemas a 20.1°C .

4.4. Análisis estadístico optimizado

Las gráficas previas muestran un promedio para alrededor de quince datos por punto, no obstante el archivo generado contiene la información de todos los desplazamientos punto a punto y en consecuencia los incrementos para arbitrarios incrementos en t cuando el tiempo inicial es cualquier t_i , i.e. hay una forma en la que se puede eficientar la información que ya se ha obtenido:

La posición en el punto t_{j+1} menos la posición en el tiempo t_j es un dato para el desplazamiento que puede tener una partícula durante un tiempo $\Delta t = t_{j+1} - t_j = 1/30s$.

La posición en t_{j+2} menos la posición en t_j es un dato para el desplazamiento que puede tener si pasa un tiempo $2\Delta t = t_{j+2} - t_j = 2/30s$. Etc. Esto es válido $\forall j$.

Se consideran entonces todos los puntos correspondientes a i veces Δt dados por: $\Delta x_1 = (x_{i+n} - x_n) \forall i$ y $\forall n$. Este método suministra 1000 datos por video a promediar para cada punto en el tiempo.

Es en este punto en que una segunda discriminación entró en juego con la finalidad de anular cualquier error sistemático en la captura de datos, la hipótesis de tener diversos representantes de exactamente el mismo fenómeno prohíbe irregularidades que impidan tener un movimiento browniano auténtico. La lógica es que de poseer un partícula perfectamente browniana, sería suficiente analizar sus posiciones considerando intervalos consecutivos y promediando como se hizo en la optimización, para obtener el comportamiento predicho por la teoría.

Se promediaron los mil datos por punto de los desplazamientos en función del tiempo *para cada partícula*. Una vez más se descartaron las partículas que mostraron un comportamiento irregular respecto al resto. Una vez sentada la segunda discriminación, se crearon archivos que contemplaran todas las partículas restantes para cada sistema con distintos tamaños y solventes, de esta forma participan de entre cinco y trece mil valores en el promedio de cada punto. El número de datos promediados está dado en función de las partículas que sobrevivieron ambos procesos de supresión, diez en promedio en el caso de las embebidas en agua, y sólo cinco para las embebidas en la solución salina.

Ya que el número de datos es súmamente grande se espera que las fluctuaciones y el error estándar asociado a cada punto tiendan a cero, razón por la que se desprecia éste último. Se grafica en la figura (4.13) el desplazamiento cuadrático medio bidimensional en función del tiempo, en rojo, incluyendo el intervalo de ajuste de regresión lineal forzado al origen, visualizado en amarillo, el cual asegura en un 95% que un

dato futuro caerá dentro. El error estadístico por su parte, desciende a menos del 1% del valor promedio para cada punto, cuando el número de datos es 5000. (A propósito del manejo estadístico de los datos y sus errores, véase apéndice C).

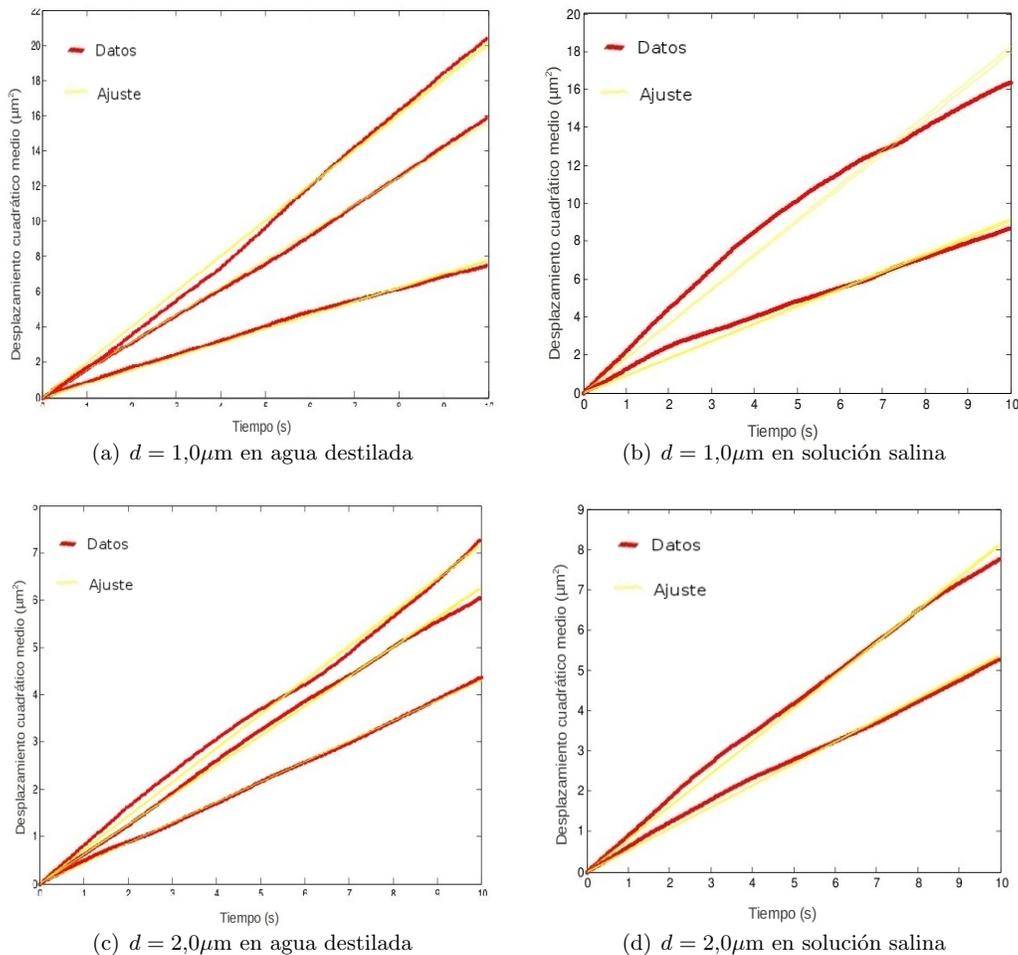


Figura 4.13: Desplazamiento cuadrático medio bidimensional en función del tiempo, rojo, para una estadística de entre cinco y trece mil datos a promediar por cada punto, así como el intervalo de ajuste en regresión por el origen, amarillo. Para cada sistema en agua destilada se muestran los promedios para 20.1, 40.0 y 60.0°C, mientras que para las soluciones salinas sólo para 20.1 y 60.0°C ascendentemente.

Las tres curvas de cada cuadro en la figura (4.13) representan los sistemas a 20.1, 40.0 y 60.0°C en orden ascendente. En el caso de la solución salina como medio no se incluyen los resultados a 40°C, debido a que más de dos ejemplares no eludieron

la última discriminación, probablemente debido a la forma que tiene el controlador de mantener la temperatura constante: aumenta o disminuye la corriente eléctrica cuando el termistor detecta una temperatura que no corresponde a la programada, la reacción de las partículas ante este aumento es sentir un impulso térmico ascendente, de inmediato descienden de nuevo, ahora con cierta velocidad que pudiera aproximarlas más a la superficie.

El hecho de que ahora se represente sólo el desplazamiento cuadrático medio bidimensional es debido a que ya se ha evidenciado la distinción entre una y dos dimensiones: la pendiente en el caso bidimensional es el doble de la pendiente en el caso unidimensional, en acuerdo a la ecuación (2.12) y el párrafo siguiente.

4.5. Análisis comparativo con la teoría

De acuerdo al artículo de Felgner, Müller y Schliwa [4], Faxen encontró la corrección experimental al coeficiente k dado para la fuerza de arrastre de Stokes, $F_f = 6\pi\eta r v k$, la cual es debida a que la aproximación de Stokes considera partículas esféricas inmersas en un líquido con barreras en infinito y donde los esfuerzos viscosos dominan sobre los efectos inerciales, i.e., no contempla las interacciones hidrodinámicas entre la esfera y la frontera, y su rango de validez involucra un número de Reynolds prácticamente nulo: $Re = \frac{v d \rho}{\eta} \sim 0$, con v la velocidad de la partícula, d su diámetro, ρ su densidad y η la viscosidad del medio.

La corrección de Faxen (ec. 4.2) está dada en función de la distancia del centro de las partículas a la superficie que las confina, pero es válida sólo cuando la partícula se encuentra próxima a sólo una de las superficies.

$$k = \frac{1}{1 - \frac{9}{32} \left(\frac{r}{h}\right) + \frac{1}{64} \left(\frac{r}{h}\right)^3 - \frac{45}{4096} \left(\frac{r}{h}\right)^4 - \frac{1}{512} \left(\frac{r}{h}\right)^5}, \quad (4.2)$$

Donde r es el radio de la partícula y h la distancia de su centro a la frontera; el coeficiente k es 1 según la aproximación de Stokes. Gráficamente se muestra k en función de $h(\mu\text{m})$ para r igual a $0.5\mu\text{m}$ (azul) y $1.0\mu\text{m}$ (rojo) (figura 4.14), nótese el rápido crecimiento de la fuerza de fricción de acuerdo a la cercanía con las superficies, evento presente en estos sistemas.

De la relación (2.12) obtenida en la sección 2.3 en el caso bidimensional, se sabe que el desplazamiento cuadrático medio es 4D veces el incremento de tiempo, así que un cuarto de la pendiente del ajuste lineal a la función t vs $\Delta \bar{x}^2$, es el valor de la constante

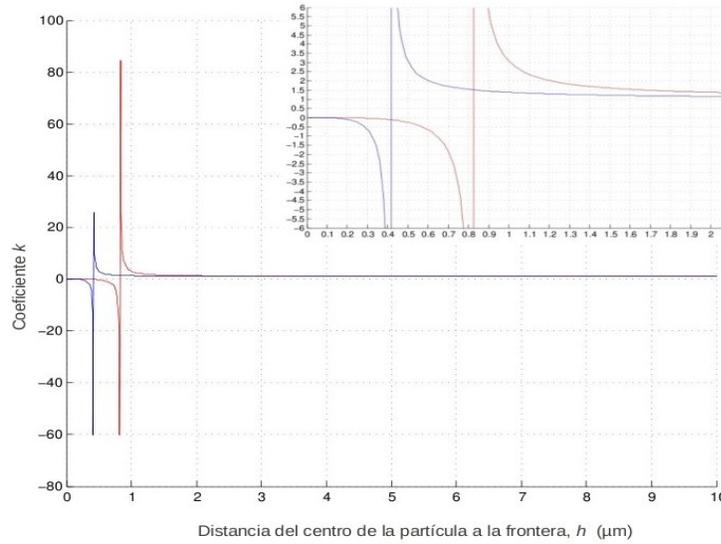


Figura 4.14: Corrección de Faxén a la aproximación de Stokes para la fuerza de fricción sobre una partícula confinada. k vs $h(\mu\text{m})$: a la izquierda cuando el diámetro es $1\mu\text{m}$ y a la derecha cuando es $2\mu\text{m}$.

de difusión, $D = \overline{\Delta \bar{x}^2} / 4t$, y en acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein (2.13), la viscosidad tiene un valor $\eta = \frac{kT}{6\pi Dr} [Pa \cdot s]$. El cuadro (4.3) muestra los valores hallados para la viscosidad efectiva en función de los parámetros temperatura y radio para ambos solutos.

Cuadro 4.3: Constante de difusión y viscosidad de acuerdo a las aproximaciones de Einstein y Stokes. La primera parte para las esferas en agua destilada pura, y la segunda para las inmersas en solución salina.

$r[\mu\text{m}]$	Δr	$T \pm 0,05[\text{K}]$	$\bar{m} [\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}]$	$D [\frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}]$	ΔD	$\eta = \frac{kT}{6\pi Dr} [Pa \cdot s]$	$\Delta \eta$
0.5	0.015	293.25	0.77978	0.19495	0.00055	0.002203	0.00007
0.5	0.015	313.15	1.56262	0.39066	0.00063	0.001174	0.00004
0.5	0.015	333.15	2.00834	0.50209	0.00159	0.000972	0.00003
1.0	0.020	293.25	0.43045	0.10761	0.00012	0.001995	0.00004
1.0	0.020	313.15	0.62598	0.15650	0.00033	0.001465	0.00003
1.0	0.020	333.15	0.71723	0.17931	0.00055	0.001360	0.00003
0.5	0.015	293.25	0.91136	0.22784	0.00138	0.001885	0.00007
0.5	0.015	333.15	1.81210	0.45303	0.00367	0.001077	0.00004
1.0	0.020	293.25	0.53677	0.13419	0.00046	0.001600	0.00004
1.0	0.020	333.15	0.81225	0.20306	0.00065	0.001201	0.00003

La figura (4.15) muestra las relaciones de la figura (4.13) y las rectas que, de acuerdo al modelo de Langevin, las partículas deberían seguir. La pendiente en el caso teórico es obtenida con la relación $m = 4D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$, en donde η es el valor de bulto de la viscosidad del medio.

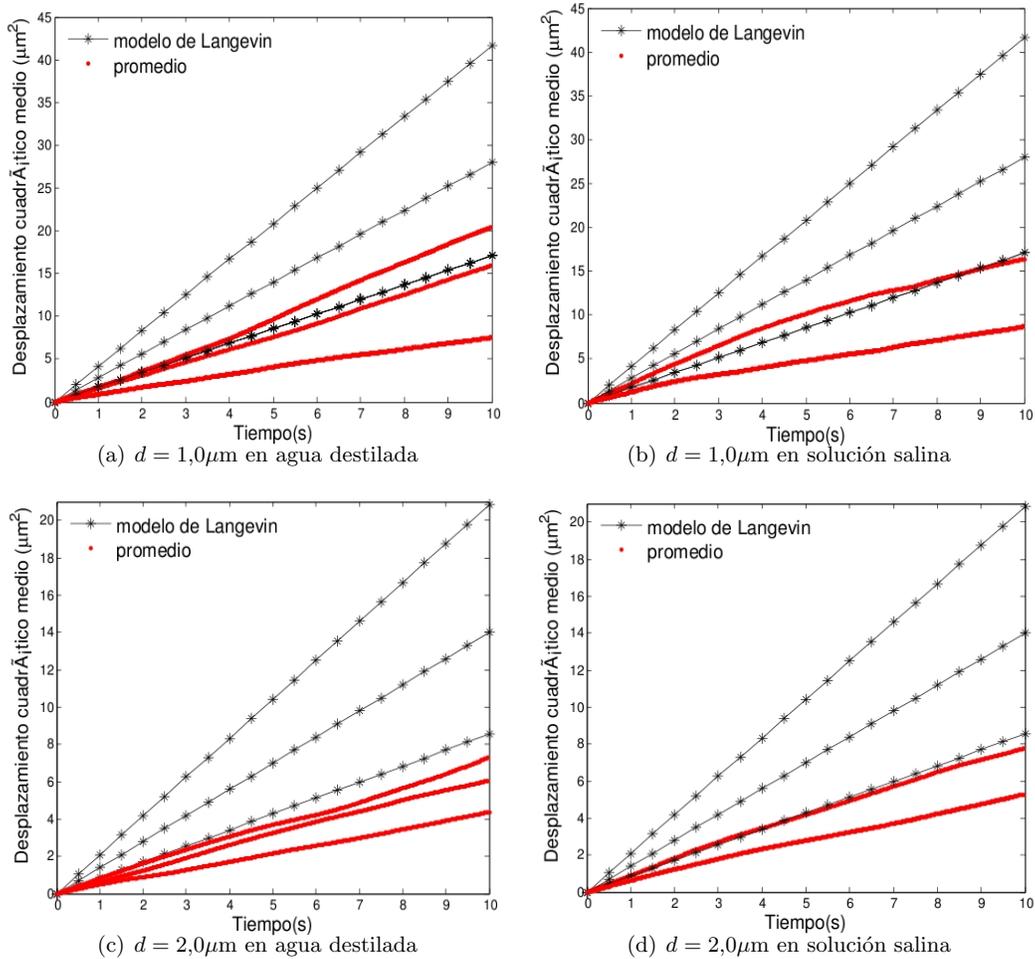


Figura 4.15: Desplazamiento cuadrático medio bidimensional en función del tiempo, rojo(.) para los resultados obtenidos, y negro(*) para el modelo teórico de Langevin. Para cada sistema se muestran los resultados para 20.1, 40.0 y 60.0°C ascendientemente, excepto para el caso experimental con solución salina, en que sólo aparecen las rectas para 20.1 y 60.0°C.

Para incluir la corrección de Faxen a la viscosidad se compara la viscosidad efectiva de cada sistema encontrada en el cuadro precedente y el valor de bulto de la viscosidad del agua destilada a las distintas temperaturas; suponiendo la invarianza de tales valo-

res en presencia del NaCl, se presenta la razón entre η y η_{efec} , que es lo que determina el valor de k (cuadro 4.4).

Cuadro 4.4: Viscosidad experimental y efectiva para los sistemas en el orden del cuadro previo.

Temperatura [K]	η [Pa s]	η_{efec} [Pa s]	k
293	0.001002	0.002203	2.20
313	0.000653	0.001174	1.80
333	0.000466	0.000972	2.08
293	0.001002	0.001995	1.99
313	0.000653	0.001465	2.24
333	0.000466	0.001360	2.92
293	0.001002	0.001885	1.88
333	0.000466	0.001077	2.31
293	0.001002	0.001600	1.60
333	0.000466	0.001201	2.58

De acuerdo entonces a la aproximación de Faxen es posible determinar la distancia de separación entre el centro de las partículas y la superficie del portaobjetos, si es que se conoce el coeficiente k , en o en este caso la que se ha llamado viscosidad efectiva. La figura (4.16) representa la banda espacial, dada en el eje x , de mínima a máxima separación centro de la partícula-portaobjetos obtenida para las partículas en todos los sistemas a partir del cuadro (4.4): en azul claro las partículas de $1\mu\text{m}$ de diámetro y en verde las de $2\mu\text{m}$. También se muestran en los tonos más oscuros, los ejemplos concretos en que la temperatura es la ambiental y el solvente es agua destilada pura para 1 y $2\mu\text{m}$, ya que son las circunstancias normalmente trabajadas en el laboratorio de pinzas ópticas.

Las bandas verticales de la figura (4.16) se asocian al radio más la separación entre fronteras de esferas y portaobjetos. Restando la longitud del radio correspondiente, $r=0.5\mu\text{m}$ para las azules y $r=1.0\mu\text{m}$ para las verdes, se deduce que las partículas más pequeñas estuvieron todo el tiempo entre 0.04 y $0.11\mu\text{m}$ alejadas de la superficie, mientras que las mayores lo estuvieron entre 0.02 y $0.41\mu\text{m}$, esto para todos los sistemas y todas las temperaturas. Considerando sólo un régimen la banda que alberga las partículas se vuelve más estrecha, e.g. partículas de $1\mu\text{m}$ de diámetro a 20.1° estuvieron apartadas entre 0.06 y $0.08\mu\text{m}$, mientras que las de $d=2\mu\text{m}$ a la misma temperatura lo hicieron entre 0.18 y $0.24\mu\text{m}$.

Si se hace un promedio del valor de k encontrado para los diferentes tamaños de partículas, se tiene que este coeficiente es 2.05 veces mayor en el caso de partículas con $d=1\mu\text{m}$, y de 2.26 en el caso de las de $2\mu\text{m}$, en concordancia con la idea *a priori* de que las mayores y más pesadas debieran encontrarse más próximas a la superficie.

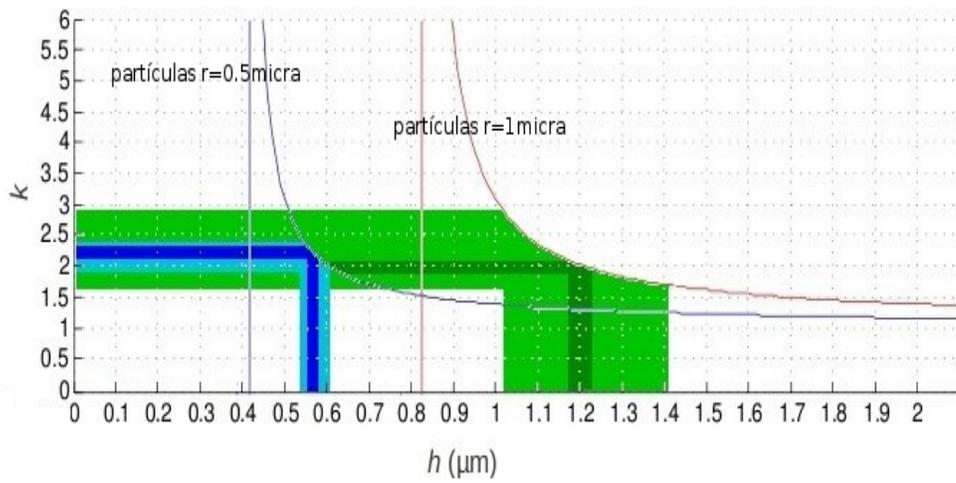


Figura 4.16: Como antes, la aproximación de Faxén, así como las bandas espaciales ocupadas por las partículas (azul por las de $1\ \mu\text{m}$ y verde para $2\ \mu\text{m}$) para los distintos sistemas, las bandas más oscuras representan como ejemplo a la ocupación de las partículas a 20.1°C de 1 y $2\ \mu\text{m}$ de derecha a izquierda respectivamente .

Capítulo 5

Conclusiones

Se presentan las deducciones obtenidas tanto para el comportamiento dinámico de las micropartículas de latex y sílica, como para la búsqueda y obtención del sistema propicio en acuerdo al modelo teórico de Langevin. Bajo las condiciones del laboratorio de pinzas ópticas se deduce que la descripción de Langevin no es suficiente para describir el movimiento de las micropartículas dieléctricas empleadas en la manipulación óptica.

‡ Existe una gran sensibilidad física del sistema, factores como la gravedad, las interacciones coulombianas, hidrodinámicas y de frontera, influyen con gran facilidad en el comportamiento browniano, alejándolo sensiblemente del modelo matemático descrito por Langevin. La comparación entre los resultados a 40 y 10s deja entrever la sutileza de los sistemas y su fragilidad a mantenerse como fieles representantes del movimiento browniano, las partículas al pegarse o desaparecer del cuadro fotográfico, hacen más complicado el seguimiento conforme mayor es el tiempo de observación.

Respecto a este punto debe señalarse la falta de reparo en los estudios de sistemas en que el movimiento browniano está presente, al describirlo impunemente con las ecuaciones de Stokes-Einstein y Langevin. Se reconoce así la no trivialidad de observar cuantitativamente el fenómeno browniano, a pesar de haber sido un acto posible hace un siglo.

‡ El régimen observado pertenece por completo al rango difusivo completamente descorrelacionado a cada paso, puesto que el intervalo temporal mínimo de distinción de posiciones es un treintavo de segundo, lejos del millonésimo de segundo necesario para la constatación de un movimiento cuyos desplazamientos inmediatos están correlacionados.

‡ Cuando partículas de latex o sílica de entre 1 y $5\mu\text{m}$ de diámetro se embeben en agua destilada pura o en una solución salina muy poco densa (1%), tienden a sedimentarse y ocasionalmente a pegarse a la superficie inferior, especialmente cuando el solvente es una solución salina. Este fenómeno es debido a la diferencia de densidades entre las partículas y el medio.

‡ Micropartículas de latex de 1 y $2\mu\text{m}$ de diámetro obedecen una dinámica browniana similar a la descrita por Langevin, en la que la fuerza de Stokes supuesta se ve redefinida a causa de la presencia muy próxima de una frontera respecto a las partículas. El movimiento de estas partículas presencia fuerzas más disipativas, por lo que la relación entre su desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo es lineal, en acuerdo con Langevin, pero con una pendiente menor.

La redefinición de la fuerza de Stokes puede considerarse como una modificación a la viscosidad involucrada, llamando viscosidad efectiva a η cuando se atiende la presencia de la frontera.

‡ Se ha despreciado la contribución rotacional, que es la única otra posibilidad de transferencia de energía además de los choques elásticos de las moléculas y partículas. En principio la energía cedida por choques es menor que la dicha en la ecuación de movimiento de Langevin, y en consecuencia la viscosidad efectiva hallada, lo que implicaría una corrección mínima a la cercanía entre partículas y superficie confinante.

‡ La estadística es rotundamente mejorada sólo cuando el número de datos cambia en órdenes de magnitud. Veinte o cincuenta datos no presentan gran distinción en cuanto a fluctuaciones; es a partir de dos mil datos que se encontró la imperceptibilidad de las fluctuaciones, haciendo consecuentemente un cálculo más sensato de la pendiente del ajuste lineal por el origen a los puntos en la relación desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo.

‡ Considerando en específico el artículo de Newburgha [12] debe hacerse notar el amplio margen de error en cuanto al valor obtenido de la constante de Avogadro, en la mayor parte bastante más alejado que el valor determinado por Perrin hace un siglo. Su observación forzada a ser bidimensional resulta ser innecesaria, dada la independencia de las tres componentes de la fuerza estocástica, y los comentarios a la parte histórica resultan ser erróneos pues nunca se relegó la importancia del artículo de Einstein a propósito del movimiento browniano, por el contrario, fue el de mayor impacto en su momento.

Impresiones Personales

Siempre es una grata sorpresa toparse con problemas que conllevan un gran número de sutilezas como las que se hallaron en todo este proceso: la imagen afectada por la iluminación, la sedimentación inmediata, el arrastre gravitacional... , puesto que resolverlos es lo que permite una más profunda comprensión del fenómeno en su totalidad y una más clara interpretación de los análisis experimentales.

La lectura de los textos originales, sobretodo tratándose de unos tan antiguos como el de Perrin me ha cambiado la visión del trabajo experimental, y es que el proceso artesanal meticulosamente descrito en que no simplemente citas la marca de los fabricantes de tus herramientas, sino que relatas tu forma de hacerlas y caracterizarlas, cimienta una visión más amplia capaz de no obviar circunstancias o comportamientos físicos. Claro, un Nobel.

Este trabajo resultó ser la base fundamental y necesaria de lo que fuera su inspiración, el análisis del movimiento de micropartículas en presencia de un pozo óptico doble (Laboratorio de Pinzas ópticas del IFUNAM a cargo de la Dra. Karen Volke). Personalmente invito a cualquiera que tenga interés en el estudio de pinzas ópticas a completar este proyecto original, aquí se ha mostrado el camino a seguir. El paso siguiente en curso, aunque ya no presente en este trabajo, es la inclusión de un potencial armónico: una pinza lo suficientemente amplia y poco profunda tal que permita la aparición de movimiento browniano, que se mostrará restringido por un borde circular en la imagen bidimensional.

Apéndice A

Ecuación de Fokker-Plank

Sean $x_1 \equiv x_0$, $t_1 \equiv 0$; $x_2 \equiv x - \Delta x$, $t_2 \equiv t$; $x_3 \equiv x$, $t_3 \equiv t + \Delta t$ para un proceso markoviano y estacionario. Sustituyendo en la ecuación de Chapman-Kolmogorov (2.5):

$$P_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0) = \int d(x - \Delta x) P_{1|1}(x, t + \Delta t | x - \Delta x, t) P_{1|1}(x - \Delta x, t | x_0).$$

$P_{1|1}(x, t + \Delta t | x_0) = W(x, t + \Delta t | x_0)$ es la probabilidad de que la partícula ocupe la posición x al tiempo $t + \Delta t$, sabiendo que se encontraba en x_0 en $t = 0$. $P_{1|1}(x, t + \Delta t | x - \Delta x, t)$ representa la probabilidad de transición de una partícula en la posición $x - \Delta x$ a la posición x . Se denota ahora a esta probabilidad como $\Phi_{\Delta t}(x - \Delta x; \Delta x)$, con lo que la ecuación (2.5) se reescribirá como:

$$W(x, t + \Delta t | x_0) = \int d(x - \Delta x) \Phi_{\Delta t}(x - \Delta x; \Delta x) W(x - \Delta x, t | x_0). \quad (\text{A.1})$$

En la dinámica browniana la variable estocástica es la velocidad ($x \equiv v$). Se estudia a una partícula que va del estado (v, t) al estado $(v + \Delta v, t + \Delta t)$. Dada la ecuación de Langevin e integrando respecto al tiempo:

$$m \int_v^{v+\Delta v} dv = - \int_t^{t+\Delta t} \gamma v(\tau) d\tau + \int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau,$$

expandiendo la velocidad como función del tiempo, en serie de Taylor alrededor de t , se obtiene:

$$\begin{aligned} m\Delta v &= - \int_t^{t+\Delta t} \gamma \left[v(t) + \frac{dv(t)}{dt} \Delta t + O(\Delta t^2) \right] d\tau + \int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau \\ &\implies m\Delta v = -\gamma v \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} f(\tau) d\tau + O(\Delta t^2); \end{aligned}$$

así el promedio de Δv y de Δv^2 son, respectivamente:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta v} &= -\gamma v \Delta t / m + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} \overline{f(\tau)} d\tau + O(\Delta t^2) = -\frac{\gamma v}{m} \Delta t + O(\Delta t^2) \quad y \\ \overline{\Delta v^2} &= -\frac{2v\Delta t}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} \overline{f(\tau)} d\tau + \frac{1}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_t^{t+\Delta t} d\tau' \overline{f(\tau) f(\tau')} = \frac{2\gamma kT}{m^2} \Delta t + O(\Delta t^2).\end{aligned}$$

Regresando a la ecuación (A.1) haciendo $x \equiv v$, se desarrollan ambos términos en Taylor:

$$\begin{aligned}W(v, t | v_0) + \frac{\partial W(v, t | v_0)}{\partial t} \Delta t + O(\Delta t^2) &= \int d(\Delta v) \left[\Phi_{\Delta t}(v, \Delta v) - \frac{\partial \Phi_{\Delta t}(v, \Delta v)}{\partial v} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi_{\Delta t}(v, \Delta v)}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots \right] \\ &\quad \left[W(v, t | v_0) - \frac{\partial W(v, t | v_0)}{\partial v} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W(v, t | v_0)}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots \right].\end{aligned}$$

Φ está normalizada, así que haciendo los productos e integrando sobre Δv , tomando en cuenta que los terceros momentos no contribuyen, se tiene ¹:

$$\begin{aligned}W - \frac{\partial W}{\partial v} \int d(\Delta v) \Phi_{\Delta t}(v, \Delta v) \Delta v - W \frac{\partial}{\partial v} \int d(\Delta v) \Phi_{\Delta t}(v, \Delta v) \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W^2}{\partial v^2} \int d(\Delta v) \Phi_{\Delta t}(v, \Delta v) \Delta v^2 + O(\Delta t^2) \\ = W + \frac{\gamma}{m} \Delta t \frac{\partial W}{\partial v} v + \frac{\gamma}{m} \Delta t W \frac{\partial}{\partial v} v + \frac{\gamma kT}{m^2} \Delta t \frac{\partial^2 W}{\partial v^2} + O(\Delta t^2).\end{aligned}$$

Es posible dividir por Δt una vez cancelado el término W . Tomando el límite infinitesimal (ya habiendo despreciado los órdenes cuadráticos y superiores en t) se obtiene la ecuación de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial W(v, t | v_0)}{\partial t} = \frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial v} \left[v W(v, t | v_0) + \frac{kT}{m} \frac{\partial}{\partial v} W(v, t | v_0) \right]. \quad (\text{A.2})$$

La solución estacionaria de esta ecuación es la distribución de velocidades de Maxwell (obviamente, pues se obliga a $W(v, t | v_0)$ a tender a $P(v) = N e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ cuando t tiende a infinito, la física lo dice).

La validez de la ecuación de Langevin implica la validez de la ecuación de Fokker-Planck (A.2). Si en cambio se considera la ecuación de movimiento de Langevin más un potencial perturbador tal que $\int dt \frac{\partial V(x(t))}{\partial x} \simeq \frac{\partial V(x)}{\partial x} \Delta t$, ² se obtiene la ecuación de Kramers:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + v \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{1}{m} \frac{\partial W}{\partial v} \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{m} \left[\frac{\partial W V}{\partial v} + \frac{kT}{m} \frac{\partial^2 W}{\partial v^2} \right]. \quad (\text{A.3})$$

¹ $W = W(v, t | v_0)$

²el papel de tal potencial puede ser jugado por una pinza óptica.

Apéndice B

Tracker

Es una adaptación ¹ del archivo libre [http://glinda.lrsm.upenn.edu/ weeks/idl](http://glinda.lrsm.upenn.edu/weeks/idl) para Matlab, el cual procesa imágenes devolviendo trayectorias n-dimensionales de un conjunto de posiciones coordenadas para distintas partículas, dado el desplazamiento máximo que cada objeto puede tener y el tamaño de éste, asigna cada dato a la partícula que corresponda con el paso del tiempo (dados diferentes puntos pertenecientes a un mismo tiempo).

function tracks = track(xyzs,maxdisp,param)

PURPOSE:

Constructs n-dimensional trajectories from a scrambled list of particle coordinates determined at discrete times (e.g. in consecutive video frames).

result = track(positionlist, maxdisp, param)

INPUTS:

positionlist: an array listing the scrambled coordinates and data of the different particles at different times, such that:

positionlist(0:d-1,): contains the d coordinates and data for all the particles, at the different times. must be positive*

positionlist(d,): contains the time t that the position was determined, must be integers (e.g. frame number. These values must be monotonically increasing and uniformly gridded in time.*

maxdisp: an estimate of the maximum distance that a particle would move in a single time interval.

OPTIONAL INPUT:

param: a structure containing a few tracking parameters that are needed for many applications. If param is not included in the function call, then default values are used. If you set one value make sure you set them all:

param.mem: this is the number of time steps that a particle can be 'lost' and then recovered again. If the particle reappears after this number of frames has elapsed, it will be tracked as a new particle. The default setting is zero, this is useful if particles occasionally 'drop out' of the data.

¹por Alejandro Vazquez, Instituto de Física, UNAM.

param.dim: if the user would like to unscramble non-coordinate data for the particles (e.g. apparent radius of gyration for the particle images), then *positionlist* should contain the position data in *positionlist(0:param.dim-1,*)* and the extra data in *positionlist(param.dim:d-1,*)*. It is then necessary to set *dim* equal to the dimensionality of the coordinate data so that the track knows to ignore the non-coordinate data in the construction of the trajectories. The default value is two.

param.good: set this keyword to eliminate all trajectories with fewer than *param.good* valid positions. This is useful for eliminating very short, mostly 'lost' trajectories due to blinking 'noise' particles in the data stream.

param.quiet: set this keyword to 1 if you don't want any text

OUTPUTS:

result: a list containing the original data rows sorted into a series of trajectories. To the original input data structure there is appended an additional column containing a unique 'id number' for each identified particle trajectory. The result array is sorted so rows with corresponding id numbers are in contiguous blocks, with the time variable a monotonically increasing function inside each block.

SIDE EFFECTS:

Produces informational messages. Can be memory intensive for extremely large data sets.

RESTRICTIONS:

maxdisp should be set to a value somewhat less than the mean spacing between the particles. As *maxdisp* approaches the mean spacing the runtime will increase significantly. The function will produce an error message: ".Excessive Combinatorics!" if the run time would be too long, and the user should respond by re-executing the function with a smaller value of *maxdisp*. Obviously, if the particles being tracked are frequently moving as much as their mean separation in a single time step, this function will not return acceptable trajectories.

PROCEDURE:

Given the positions for n particles at time $t(i)$, and m possible new positions at time $t(i+1)$, this function considers all possible identifications of the n old positions with the m new positions, and chooses that identification which results in the minimal total squared displacement. Those identifications which don't associate a new position within *maxdisp* of an old position (particle loss) penalize the total squared displacement by maxdisp^2 . For non-interacting Brownian particles with the same diffusivity, this algorithm will produce the most probable set of identifications (provided $\text{maxdisp} \gg \text{RMS displacement between frames}$). In practice it works reasonably well for systems with oscillatory, ballistic, correlated and random hopping motion, so long as single time step displacements are reasonably small. NB: multidimensional functionality is intended to facilitate tracking when additional information regarding target identity is available (e.g. size or color). At present, this information should be rescaled by the user to have a comparable or smaller (measurement) variance than the spatial displacements.

Apéndice C

Ajustes y errores

A continuación se mencionan los conceptos empleados en el manejo estadístico de los datos. Las propias cifras y el ajuste inspirado en la teoría sobrellevan errores que determinan un intervalo de confiabilidad.

Error estándar

El error estándar en la media de un conjunto de datos, asumiendo que se tienen sólo representaciones de exactamente el mismo fenómeno, es de acuerdo a la teoría estadística:

$$SE_{\bar{x}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \Sigma_1^N (x_i - \bar{x})^2},$$

para cada punto, donde x_i es cada dato y \bar{x} la suma de todos los datos dividida entre el número de ellos: el cálculo estadístico tiene un error inherente dado por SE. La lógica detrás es que el aumento de datos congruentes conlleva una disminución de este error estadístico [13].

Regresión por el origen

El ajuste por el origen devuelve una recta forzada a pasar por el origen. Supóngase que los datos (y_i 's) obedecen un modelo lineal $y = bx$, si lo que se quiere es minimizar el error (análogamente a la obtención de mínimos cuadrados) $R^2 \equiv \Sigma [y_i - bx_i]^2 = \Sigma [y_i - y_i]^2$, se deriva respecto a b e iguala a cero, como condición de mínimo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(R^2)}{\partial b} &= -2\Sigma_1^n [y_i - bx_i]x_i = 0 \\ \implies b &= \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}. \end{aligned} \tag{C.1}$$

Para C.1 se obtiene su varianza en la que, a diferencia del caso de un ajuste con intersección no nula, se tienen $n-1$ grados de libertad de los residuos (para mayores referencias véase [14] y [15]), con lo cual:

$$s_b^2 = \frac{1}{n-1} \frac{\sum_1^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_1^N x_i^2}.$$

Esta varianza posibilita la estimación de un intervalo de predicción bajo el que futuras mediciones deben caer bajo un porcentaje de certeza escogido, tal intervalo para la pendiente está dado por: $b \pm t_{1-\alpha/200, n-1} s_b$, en el que t es la *distribución t*, función del porcentaje (α) y de la dimensión de la muestra (n , el número de datos) [16]. Esta distribución tiende a la distribución gaussiana (media nula y varianza 1) conforme n tiende a infinito; en este caso $n=299$. La figura C.1 muestra la densidad de probabilidad para t con una predicción de 95% y $n=299$, así como la de la gaussiana: son esencialmente iguales, así que se toma el valor de la distribución para los parámetros deseados en la aproximación $n \equiv \infty$. [17]

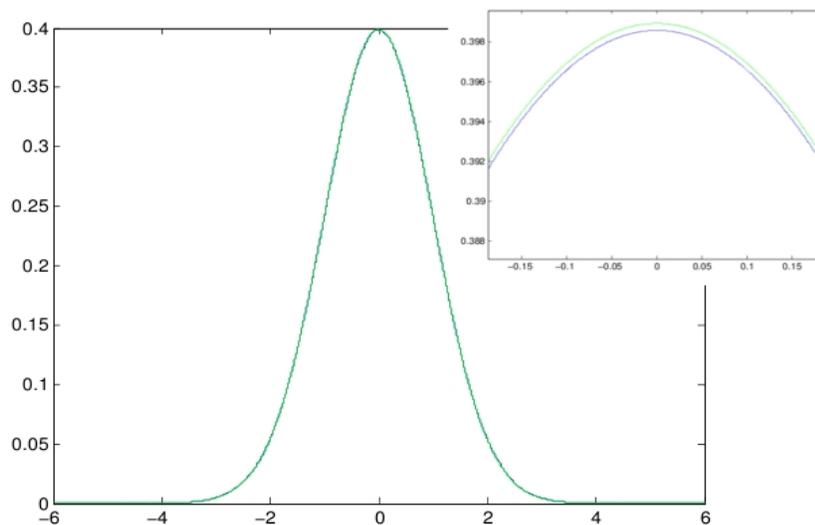


Figura C.1: Distribución de probabilidad de la distribución t cuando $n=299$ y $\alpha = 95\%$ y de la distribución gaussiana.

De acuerdo a [18] el valor de t si $\alpha = 95\%$ y $n = \infty$, es 1.6448. Finalmente la regresión al origen será una recta con pendiente b dentro de un intervalo de $\pm 1,6448 s_b$.

Apéndice D

Mouvement Brownien et Réalité Moleculaire

Jean Perrin en su trabajo *Mouvement Brownien et Réalité Moleculaire* [3], estudió el comportamiento de partículas de almáciga y gamboge, que son resinas naturales de baja densidad: 1.063 y 1.206g/cm^3 respectivamente. Estas partículas de unas cuantas micras fueron confinadas entre un cubre y un porta objetos dstanciados $100\mu\text{m}$ y sellados con parafina, con la finalidad de mantenerlas aisladas para evitar su contaminación con agentes externos, manteniéndolas aptas para su observación por incluso semanas. Usando técnicas de sedimentación y centrifugación logró coleccionar partículas de media micra de diámetro en promedio y con una simetría considerablemente esférica.

Su sistema de observación consistió en un objetivo $100\times$ y un ocular formado por un par de lentes que enviaban la imagen a un prisma que la reflejaba sobre una superficie reticulada (*camera lucida*). Siguió a mano la posición de las partículas marcando cada 30 segundos su posición. El proceso se repite para doscientas partículas.

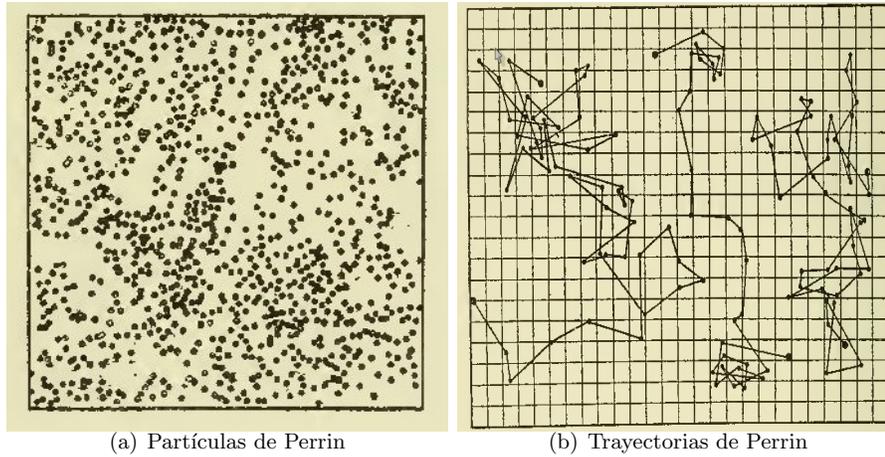


Figura D.1: Imagen de las partículas ($0,212\mu\text{m}$ de radio) y trazado de sus trayectorias, como aparece en el artículo original de Jean Perrin.

Con las posiciones de las partículas calculó el desplazamiento a cada intervalo temporal; después de hacer un promedio de estos desplazamientos para 200 partículas, con la expresión de Stokes y Einstein, calculó N_A , encontrándole el valor $70,15 \times 10^{22}$ part/mol.

Repitiendo el mismo experimento pero avriando sus tiempos de observación a cada 60, 120 y 240 segundos, que el número de Avogadro era $N_A = 70,5 \times 10^{22}$ part/mol.

Apéndice E

Einstein, Perrin and the reality of atoms

Newburgha et. al. [12] , repitieron los experimentos e intenciones de Perrin empleando, no una *camera lucida*, sino una cámara CCD's. El movimiento browniano observado es el de partículas de poliestireno (polysciences, densidad=1.05g/cm³) de 0,50, 1,09 y 2,06μm embebidas en líquido para lentes de contacto que es un soluto iónico empleado para evitar interacciones coulombianas. Grabaron videos con una densidad de cien cuadros por segundo manteniento enfocada a la partícula para visualizar sólo el movimiento bidimensional.

El rastreo y análisis fue efectuado con el programa ImageJ, habiendo calibrado la imagen con rejillas de difracción (equivalencia pixeles-micras).

La figura (E.1) muestra la relación entre el tiempo y el desplazamiento cuadrático medio unidimensional obtenido promediando doscientas corridas para cada sistema.

Es a partir del ajuste lineal y la ley de Stokes-Einstein en la forma:

$$N_A = \frac{RT\tau}{\langle x^2 \rangle 3\pi\eta r}, \quad (\text{E.1})$$

que se calculó el número de Avogadro dado en el cuadro (E.2).

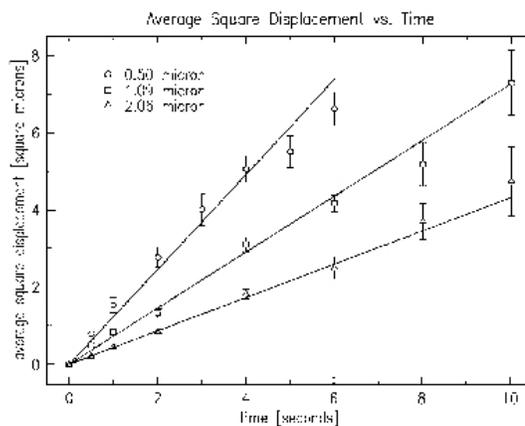


Figura E.1: Desplazamiento cuadrático medio vs tiempo de partículas con radio $r=2,0\mu\text{m}$, $1,0\mu\text{m}$ y $0,5\mu\text{m}$ en orden ascendente. [12]

Sus resultados muestran una mejor aproximación a la teoría cuando la partícula mide $1,0\mu\text{m}$ consiguiendo un valor para N_A de $6,4 \pm 0,3 \times 10^{23}$ part/mol, que aún discrepa del valor dado por el NIST ¹, aunque se acerca más que el valor encontrado por Perrin para también doscientas partículas.

Table I. Particle diameter, $2r$, slope of $\langle x^2 \rangle$ versus time, and estimate of N_A using Eq. (1).

Particle diameter (microns)	Slope ($10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$)	N_A (10^{23})
0.50 ± 0.02	12.3 ± 0.4	8.2 ± 0.4
1.09 ± 0.04	7.3 ± 0.2	6.4 ± 0.3
2.06 ± 0.02	4.3 ± 0.2	5.7 ± 0.2

Figura E.2: Constante de Avogadro según la ley de Stokes-Einstein para cada sistema. [12]

¹ $6,022141 \times 10^{23}$

Bibliografía

- [1] Einstein, Albert. *Investigations on the theory of the Brownian movement* . Ed. Dover. N.Y. reimpresión. 1956.
- [2] Segrè, Emilio. *From x-rays to quarks*. Ed. Freeman. E.U.A. 1980.
- [3] Perrin, Jean. *Ouvres scientifiques de Jean Perrin*. Mouvement Brownien et réalité moleculaire. Centre National de la Recherche Scientifique. Paris. 1950.
- [4] Felgner, H., O. Muller, M. Schliwa. *Calibration of light forces in optical tweezers*. Applied Optics. Vol. 34, No. 6. 978, February 1995.
- [5] Volke, Karen. *Light Beams with Angular Momentum and Applications in Optical Tweezers*. Puebla, México. 2003.
- [6] Van Kampen, N.G. *Stochastic processes in Physics and Chemistry* . Ed. Elsevier. ed. 3. Hungaria. 2008.
- [7] Langevin, P. . (traducción de Gythiel, A). *Paul Langevin's 1908 paper "On the Theory of Brownian Motion" ["Sur la theorie du mouvement brownien" C. R. Acad. Sci. (Paris) 146,530-533 (1908)]*. Am. J. Phys. 65 (11), 1079, November 1997.
- [8] *Bulletin 91M*. Duke Scientific Corporation. California. 2004.
- [9] Carbajal,M.D., F. Castillo, J.L. Arauz. *Static properties of confined colloidal suspensions..* Phys. Rev. E. 53 (4). 1996
- [10] Smith, Warren. *Practical optical system layout and use of stock lenses*. Ed. McGraw Hill. Estados Unidos. 1997.
- [11] Olympus, Ψ Scientifica. *ILLUMINATION, Koehler illumination*. Reino Unido.
- [12] Newburgha, R., J. Peidle, W. Ruecknerc. *Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited*. Am. J. Phys. 74 (6), 478, June 2006.
- [13] *Standard Error*. mathworld.wolfram.com/StandardError.html

-
- [14] *Regression through the Origin and Its Pitfalls*. courses. washington.edu/qsci483/Lectures/20.pdf
- [15] Eisenhauer, Joseph G. *Regression through the Origin*. Teaching Statistics. Volume 25, Number 3, Autumn 2003
- [16] *Student's t distribution*. mathworld.wolfram.com/ Studentst-Distribution.html
- [17] *Regression Techniques*. www.stat.lsu.edu/faculty/.../12Reg%20through%20Origin.PDF
- [18] *Student's t table*. www.statsoft.com/textbook/distribution-tables/#t.