



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Difusión efectiva de partículas brownianas
activas confinadas en canales rugosos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Licenciado en Física

PRESENTA:

Ricardo Reyes Garza

DIRECTOR DE TESIS:

Francisco Javier Sevilla Pérez

Ciudad de México, agosto 2016





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

1. Datos del alumno

Reyes

Garza

Ricardo

56 35 00 85

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

309502270

2. Datos del tutor

Dr.

Francisco Javier

Sevilla

Pérez

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Rosalío Fernando

Rodríguez

Zepeda

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Gerardo

Carmona

Ruiz

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Marcos

Ley

Koo

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Denis Pierre

Boyer

7. Datos del trabajo

Difusión efectiva de partículas brownianas activas confinadas en canales rugosos

136 pp.

2016

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM 113114, “Fenómenos colectivos en sistemas de agentes brownianos en interacción”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Índice general

Agradecimientos	iii
Introducción	1
1. Difusión y Movimiento Browniano	5
1.1. El fenómeno que vemos	5
1.2. El fenómeno que no vemos	13
1.3. El movimiento browniano matemático	30
1.4. El término $\xi(t)$	35
1.5. El límite <i>sobreamortiguado</i> de las ecuaciones de Langevin	41
1.6. La autopropulsión en el movimiento browniano sobreamortiguado	45
2. Movimiento browniano confinado	51
2.1. La forma discreta de las ecuaciones de Langevin	52
2.2. La difusión en el interior de un círculo	59
2.3. La difusión en el interior de un canal	77
2.4. Comentarios finales al capítulo II	88
3. Movimiento browniano en canales rugosos	89
3.1. Nuestra definición de <i>rugosidad</i>	90

3.2. Los canales rugosos de nuestro modelo	92
3.3. Resultados obtenidos con el programa “canal_ensamble.c” y su discusión	100
4. Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros	109
4.1. Sugerencias para trabajos futuros	112
A. Solución fundamental de la ecuación de calor	115
B. Integrales gaussianas	119
C. Programa circulo_ensamble.c	121
D. Programa canal_ensamble.c	129

Introducción

El tema de esta tesis puede quedar resumido en una palabra: *Difusión*. Después de este resumen, pueden surgir al menos tres preguntas: ¿Qué es difusión? ¿Qué es lo que se difunde? y ¿Dónde ocurre este proceso?

La difusión es la mezcla espontánea de dos sustancias (de misma o distinta especie química). Podemos agregar una cucharada de azúcar a un vaso de agua y agitar la mezcla hasta volverla homogénea, pero también podemos dejarla quieta y después de un tiempo suficientemente largo, observaremos que la mezcla se ha homogeneizado. Este segundo fenómeno, en el que el azúcar se disolvió en el agua sin necesidad de agitar la mezcla, es al que llamamos *difusión*. En realidad, el nombre más apropiado sería *difusión de sustancias*, para diferenciarlo de la difusión del calor, ideas o cualquier otro fenómeno que no nos interesa. Sin embargo, para abreviar, le llamaremos simplemente *difusión*. Este fenómeno tiene su origen en el incesante movimiento de los átomos, moléculas y/o iones (al que se le conoce como *movimiento browniano* y se le llama *partícula browniana* a aquellas que realizan este tipo de movimiento) que conforman toda la materia, por lo que, respondiendo a la tercera pregunta la difusión ocurre continuamente a nuestro alrededor.

Uno de los fenómenos que han capturado la atención de los científicos en los últimos años es la difusión a través de membranas [1], esto es, el intercambio o flujo de materia a través de una pared permeable. Una célula, por ejemplo, es un sistema que está en desequilibrio con sus alrededores. La vida de la célula depende enteramente de mantener este desequilibrio, y uno de los mecanismos a través de los cuales lo logra es controlando la entrada y salida de materia a su interior. Este control de flujo de materia (a este tipo de fenómenos se les conoce como *fenómenos de transporte*) es posible gracias a la membrana celular. Entender cómo ocurre esta difusión no sólo es interesante, también es importante pues puede ayudar a desarrollar técnicas o dispositivos que nos permitan, por ejemplo, evitar que dos sustancias se mezclen o separar los componentes de una mezcla. Finalmente, esto puede ser utilizado para limpiar o prevenir la contaminación del agua o el aire, o incluso para mejorar tratamientos médicos, como la diálisis.

Existen mecanismos muy complejos mediante los cuales las membranas celulares funcionan, sin embargo, el más sencillo es aquel en el que las membranas poseen pequeños canales a través de los cuales pasa la materia (o se impide su paso) de un lado a otro. Así pues, para entender (o empezar a entender) el transporte de materia a través de una membrana, debemos entender el proceso de difusión de la materia a través de estos canales. La difusión a través de canales ha sido el objeto de estudio de muchos grupos de trabajos y, en particular, ha habido interés en estudiar la difusión de partículas brownianas *activas* (también llamadas *autopropulsadas*), es decir, que poseen un mecanismo intrínseco que les permite desplazarse ([1–6]). Este tipo de sistemas simulan lo que podrían ser nanodispositivos que tienen un objetivo particular, como explorar el interior de un organismo vivo. Así, entender cómo un canal afecta la difusión de los objetos, resulta muy atractivo por sus posibles aplicaciones.

Naturalmente, para que los resultados teóricos, u obtenidos a partir de simulaciones numéricas, tengan relevancia experimental, es necesario que los modelos propuestos sean cercanos a la realidad. Es en esta dirección en la que apunta el objetivo de esta tesis, proponer un sistema que incorpore algún elemento nuevo, con respecto a los trabajos citados, para que se asemeje más a un sistema real. Es importante en este punto delimitar lo que haremos y lo que no haremos en esta tesis:

El elemento nuevo que incorporaremos será el considerar que los canales en los que está ocurriendo el fenómeno de difusión, tienen bordes rugosos. Así, nuestro objetivo es estudiar, mediante simulaciones numéricas, la difusión de partículas brownianas activas confinadas en un canal rugoso. No buscamos describir algún sistema real particular y tampoco nos interesa estudiar un flujo de materia a través del canal. El alcance de esta tesis es más sencillo pues buscamos describir los efectos que tiene este confinamiento (los canales rugosos) en la difusión de una única partículas browniana activa.

Antes de poder abordar nuestro objetivo, necesitaremos entender más acerca del fenómeno de difusión y cómo caracterizar cuantitativamente el movimiento de una partículas browniana. Por ello, en el primer capítulo de esta tesis presentaremos, a modo de monografía, una investigación bibliográfica sobre el fenómeno de la difusión. Tratando de seguir el desarrollo histórico de las ideas, empezaremos hablando de los trabajos experimentales y teóricos, realizados durante el siglo XIX, que buscaban describir la difusión de las sustancias. Eventualmente, no podremos continuar hablando de la difusión si no incorporamos al movimiento browniano a nuestra discusión. A partir de este punto, nos avocaremos a entender y describir al movimiento browniano a través de la difusión. Finalizaremos este capítulo incorporando la idea de la autopropulsión al movimiento browniano y describiendo las cantidades que nos interesará observar en la simulaciones que realizaremos.

En el segundo capítulo presentaremos la idea del confinamiento al que queremos someter a nuestras partículas. Nos interesará también describir la diferencias entre partículas activas y pasivas cuando están confinadas. Para ello, consideraremos un confinamiento circular y utilizaremos un programa de computadora para simular a las partículas atrapadas. Una vez hecho esto, revisaremos varios artículos científicos en los que se estudia la difusión de partículas brownianas confinadas en canales desde varias perspectivas y mediante diversas técnicas diferentes.

En el capítulo tres se abordará nuestro objetivo. Daremos una definición cuantitativa de la rugosidad de una curva y presentaremos los canales que nos interesa estudiar. Finalmente, presentaremos los resultados que obtuvimos a partir de las simulaciones, realizadas mediante un programa de computadora, de nuestro sistema de una partícula browniana confinada en un canal rugoso.

Con esto completamos la descripción de los temas que abordaremos a lo largo de esta tesis.

Capítulo 1

Difusión y Movimiento Browniano

1.1. El fenómeno que vemos

Me tomaré la libertad de empezar este capítulo pidiéndole al lector que me acompañe en un experimento mental. Imaginémos un vaso lleno de agua totalmente quieta. Cuando decimos *totalmente quieta* (la expresión más adecuada es *en equilibrio termodinámico*) nos referimos a que no debe haber flujo de materia, gradientes de presión o de temperatura dentro del recipiente (en términos llanos, no debe haber corrientes)¹. Esto lo podemos lograr colocando nuestro vaso, durante un periodo de tiempo suficientemente largo, en una habitación que se encuentre a temperatura constante y evitando que sea perturbado mecánicamente, es decir, no se vale agitarlo ni agitar sus alrededores².

Hasta el momento no hemos imaginado algo que no podamos hacer en cualquier cocina, sin embargo, no está claro qué significa un tiempo *suficientemente* largo. Responder este asunto no es trivial y aunque es un tema muy interesante, no nos compete en esta tesis. Simplemente diremos que, si pasado un tiempo, nuestro vaso aún no está en las condiciones que hemos descrito, es porque necesitamos esperar más. En términos prácticos, podemos dejar nuestro vaso reposar varias horas para asegurarnos que alcance el equilibrio deseado con sus alrededores.

¹En realidad basta pedir que el agua en el vaso esté en un estado termodinámico *estacionario* es decir, un estado tal que sus propiedades cambian tan lentamente que aparentan ser constantes en el tiempo. Esta distinción respecto al estado de equilibrio termodinámico es importante pues este último es muy difícil, si no imposible, de alcanzar en la práctica.

²Las perturbaciones y agitaciones a las que nos referimos pueden ser de origen mecánico, químico, térmico, eléctrico, etcétera.

Continuando con nuestro experimento mental, una vez que el agua en nuestro vaso esté en equilibrio, agreguemos una gota de colorante con el suficiente cuidado para no alterar el estado que ya hemos alcanzado después de nuestra larga espera. Lo que sigue es observar y apreciar lo que pasa a continuación. El colorante se empezará a esparcir por el agua del vaso tomando formas caprichosas y poco a poco estas nubes de color se irán difuminando. Al mismo tiempo, las regiones del agua aparentemente sin colorante, irán tomando color hasta que no podamos distinguir el agua del colorante, es decir, hasta que se hayan mezclado completamente.

No estamos acostumbrados a dejar que las cosas se mezclen por sí solas, usualmente tomaríamos una cuchara y revolveríamos nuestra mezcla hasta dejarla homogénea. En este sentido podría parecer imposible que sin necesidad de revolver el colorante quede homogéneamente distribuido, sin embargo, este es uno de los aspectos más asombrosos del fenómeno, e invito al lector escéptico a que materialice este experimento mental y lo observe por sí mismo (de cualquier manera, la figura 1 contiene varias fotografías que muestran el experimento en proceso).



Figura 1.1: Fotografía del proceso de difusión de una gota de colorante en agua.

A estos procesos en los que se ciertos elementos se propagan y mezclan en un medio de forma espontánea³, se les conoce como *procesos de difusión*. En nuestra vida diaria no siempre es fácil encontrar fenómenos de difusión pues es difícil asegurarse que el medio en el que ocurre esté en equilibrio, sin embargo, sí estamos acostumbrados a que las sustancias se mezclen y permanezcan así. Esta mezcla es la que hace tolerable (apenas) la contaminación en el aire o en el mar, permite el intercambio gaseoso que ocurre en los pulmones o el transporte de moléculas a través de la membrana celular.

Tantos ejemplos a nuestro alrededor y tan fascinante la naturaleza del fenómeno, que es casi imposible no querer describirlo en un marco científico y tratar de darle una explicación consistente. Así pues, demos un breve recuento a las ideas que han tratado de dar razones sobre el fenómeno de la difusión:

El estudio empírico de Graham y las Leyes de Fick

Los primeros estudios sistemáticos [7] hechos sobre la difusión en gases fueron realizado por el prominente químico escocés Thomas Graham, entre los años 1828 y 1863. Las primeras investigaciones que Graham realizó fueron sobre la rapidez con que se difundían varios gases en el aire. A partir de sus resultados, Graham concluyó que la velocidad relativa con la que se difundía un gas (a esta razón la llamaba *difusividad*) era inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad relativa de ese gas. Por ejemplo, el dióxido de carbono es aproximadamente 22 veces más denso que el helio (a temperatura ambiente y a una atmósfera de presión) [8]. Esto quiere decir, que la densidad del CO_2 relativa al helio es :

$$\frac{\rho_{co_2}}{\rho_{helio}} \approx \frac{22}{1} = 22 \quad (1.1.1)$$

En la expresión anterior ρ_* es la densidad del gas *. Notemos que no hay necesidad de indicar las unidades en que estamos midiendo la densidad pues mientras ambas densidades estén expresadas en las mismas unidades, la razón anterior será adimensional y tendrá un valor aproximado a 22.

De esta manera, según la conclusión de Graham, la difusividad del helio relativa al CO_2 es igual a la raíz cuadrada de 22.

³Con *espontánea* nos referimos a que esta mezcla ocurre sin la necesidad de suministrar trabajo al sistema o de corrientes en el fluido

$$\frac{v_{helio}}{v_{co_2}} = \sqrt{\frac{\rho_{co_2}}{\rho_{helio}}} \approx \sqrt{22} \approx 4.7 \quad (1.1.2)$$

Esto quiere decir que, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura del aire, el helio debe difundirse unas cinco veces más rápido que el dióxido de carbono. A esta relación Graham la llamó *Ley de difusión*. Graham no se detuvo aquí, en sus trabajos posteriores investigó la difusividad de gases mezclados lo que lo llevó a desarrollar un procedimiento para separar gases de diferentes difusividades.

Posteriormente, describió la difusión de gases a través de membranas y paredes. Su primera observación al respecto ocurrió cuando colocó una vejiga de cerdo humedecida con agua y llena con un gas combustible (*coal gas* en inglés) en una cámara llena de dióxido de carbono. Después de varias horas, observó que el CO_2 había entrado a la vejiga mientras que muy poco del gas combustible había salido (después se percató que el mismo fenómeno ocurría si substituía el gas combustible por aire). La acertadísima explicación que dio a este fenómeno fue que el CO_2 se mezclaba con el agua atrapada en los pequeños tubos capilares de la vejiga y se difundía hasta el interior de la vejiga. Por otro lado, el aire dentro de la vejiga no podía escapar pues, a diferencia del dióxido de carbono, no es soluble en agua.

Graham pudo observar fenómenos similares al de la vejiga cuando comprobó que los gases podía difundirse a través de minerales granulados, carbón, madera poco porosa y grafito artificialmente comprimido sin la necesidad de aplicar trabajo mecánico externo. A partir de estas observaciones Graham llegó a una monumental conclusión: "... Mis experimentos...sobre la difusión de gases mezclados, proporcionan la primera demostración del hecho, de que la difusión ocurre entre las últimas partículas de los gases, y no entre la materia sensible, y por tanto la difusión no puede ser resultado de un accidente" [8].

¡Graham quedó convencido por sus propios experimentos de una hipótesis que tardaría décadas en ser aceptada por toda la comunidad científica! A saber, que la materia estaba constituida por átomos y moléculas. No sólo eso, 34 años después (1863) escribiría en uno de sus últimos artículos respecto a la difusión: "De acuerdo con la hipótesis física... un gas se puede representar como constituido por partículas o átomos esféricos perfectamente elásticos que se mueven en todas direcciones y que poseen diferentes velocidades en diferentes gases." [8]

A partir de todos sus estudios sobre difusión, Graham pudo explicar el fenómeno de la evaporación, la respiración de los insectos e incluso inventó el proceso de diálisis, tan importante en la medicina, al estudiar la difusión de líquidos. Tras una vida de logros reconocidos, Graham murió en 1869 en Londres, Inglaterra⁴.

⁴Para una revisión más extensa y profunda del trabajo de Graham sobre difusión, recomiendo leer el

A pesar del extenso trabajo que realizó Graham y todas sus aportaciones, algo seguía faltando. Las conclusiones a las que llegó Graham describen a la difusión en término de comparaciones, como cuando concluimos que la difusividad del helio es unas cinco veces mayor a la del CO_2 . Sin embargo, uno se puede preguntar si existe una ley cuantitativa (es decir, que podamos establecer una igualdad matemática entre cantidades medibles) para describir este fenómeno sin la necesidad de hacer comparaciones entre sustancias. La respuesta es un rotundo sí, pero para encontrarla la humanidad se tuvo que apoyar en una persona llena de genialidad y sensibilidad científica.

Casi a manera de presagio, el mismo año en que Graham publicó su primer artículo sobre difusión (1829) nació Adolf Eugen Fick en la ciudad de Kassel, Alemania. A la edad de 18 años inició sus estudios en física y matemáticas, pero rápidamente encontró su vocación en la medicina y para 1851, a la edad de 22 ó 23 años, recibió su doctorado en esa área. Sin embargo, su cultura científica permeó toda su labor médica llevándolo a estudiar el intercambio de gases en los pulmones, la hidrodinámica de la circulación sanguínea, el mecanismo de contracción muscular, y muchos otros temas que culminaron en la publicación de una monografía titulada *Física Médica (Die Medizinische Physik* en alemán), el primer libro escrito sobre este tema. [7]

En 1856, Fick publicó un artículo sobre difusión. En sus propias palabras “...me parece lamentable, sin embargo, que en una investigación tan extensa y sumamente valiosa (refiriéndose a la investigación de Graham), el desarrollo de una ley fundamental para el proceso de difusión se haya ignorado...” [9]. De esta manera, Fick se dispuso a enunciar una ley que describiera la difusión de las sustancias.

En un arranque de intuición desenfrenada, Fick propone que la difusión de los fluidos debe ocurrir siguiendo el mismo proceso que la difusión del calor en la materia, que varias décadas antes, Jean-Baptiste Fourier describió. No me atrevo a reproducir fielmente la deducción de Fick de esta ley pues el artículo original está en alemán (idioma que no domino) y el artículo en inglés es un resumen que, aunque hecho por el mismo Fick, no contiene explícito todo su razonamiento. En su lugar, expongo una serie de comentarios propios que sirven, de alguna manera, como deducción de esta ley:

Consideremos un sistema compuesto por dos sustancias en contacto de tal forma que se difunden entre sí. Para fines de claridad, será conveniente adjudicarle a alguna de las sustancias algún elemento que podamos identificar a lo largo de todo el proceso. Por familiaridad, consideremos que tenemos una gota de colorante en un vaso con agua en equilibrio (si se prefiere puede tratarse de sal, azúcar u otra sustancia soluble en agua). De esta manera, al menos idealmente, para cada instante de tiempo podemos tomar un punto arbitrario del espacio

artículo de Wisniak *Thomas Graham. II. Contributions to diffusion of gases and liquids, colloids, dialysis*

dentro del vaso (x, y, z) , fijarnos en un pequeño volumen al rededor de este punto y contar cuántas moléculas (o cuántos moles) de colorante hay en ese volumen. Si además conocemos el valor del volumen, podemos hablar de la concentración de colorante alrededor del punto. Haciendo que el volumen tienda a cero, podemos definir la concentración de colorante en cada punto dentro del vaso, es decir, podemos construir una función $\rho(x, y, z)$ \mathbb{R} -valuada que exprese la concentración de colorante.⁵

$$\rho(x, y, z) \equiv \lim_{V \rightarrow 0} \frac{C}{V}, \quad (1.1.3)$$

donde $C :=$ cantidad de colorante en el volumen V alrededor del punto (x, y, z)

Si nuestra función de concentración ρ es lo suficientemente continua, podemos calcular su gradiente. Más aún, por las propiedades geométricas y analíticas de este operador sabemos que obtendremos un vector que apunta en la dirección en el que la función crece, es decir, en la dirección en la que la concentración de colorante aumenta.

Por otro lado, en un punto arbitrario dentro del vaso, podemos considerar una superficie plana pequeña y preguntarnos cuánto colorante la atraviesa por unidad de tiempo. Es claro que esta cantidad de colorante depende del tamaño de la superficie. Si es muy grande podrá pasar una cantidad enorme de colorante, mientras que si es pequeña pasará muy poco; y como el área la escogimos arbitraria, nos conviene considerar la cantidad de colorante que atraviesa nuestra superficie por unidad de tiempo y por unidad de área, para no preocuparnos por el detalle del tamaño. Esta definición es completamente análoga a la de *densidad de corriente* que se utiliza en electro e hidrodinámica (nosotros la llamaremos *densidad de flujo de colorante*. A esta corriente la denotaremos por \mathbf{J}) y nos indica la dirección y la rapidez con la que se mueve el colorante⁶. En analogía con la Ley de Fourier, si el flujo es débil (con esto queremos decir que no genera por sí misma corrientes en el vaso o modifica el estado de equilibrio original), debe ocurrir⁷ en la dirección del gradiente de nuestra función de densidad pero en sentido opuesto y su magnitud es proporcional a la norma del gradiente:

⁵Como es costumbre en los buenos libros de texto, es importante aclarar que cuando hacemos tender el volumen a cero no lo estamos haciendo en el sentido matemático. Por el contrario, queremos que el volumen sea lo bastante grande como para contener una muestra considerable de nuestra mezcla pero lo suficientemente pequeño como para que no podamos apreciar sus dimensiones y sea *sensiblemente* puntual.

⁶La naturaleza vectorial de la densidad de corriente está dada por el vector normal a la superficie arbitraria sobre la cual medimos el flujo de colorante. Además, para que \mathbf{J} realmente tenga unidades de una densidad, consideraremos que la ecuación 1.1.4 (que se muestra más adelante) expresa el flujo de colorante por unidad de volumen.

⁷Cuando decimos *debe ocurrir*, estamos postulando esta relación. Es por eso que Fick considera a su ley una *ley fundamental*, es decir, no la hemos deducido a partir de hipótesis anteriores sino que la hemos postulado.

$$\mathbf{J} = -D\nabla\rho \quad (1.1.4)$$

A la ecuación 1.1.4 se le conoce como *la primera ley de Fick* y a la constante positiva D se le conoce como *constante de difusión*, su valor depende de las sustancias particulares con el que estemos lidiando y nos indica la rapidez con la que cambia la concentración en el tiempo.

Algo que no hemos dicho explícitamente, pero que no tenemos permitido olvidar, es que esperamos que el fenómeno de difusión sea consistente con la conservación de la materia. Dado que no estamos considerando que haya fisuras en el vaso o que estamos vertiendo continuamente agua o colorante, no es posible que la masa total del sistema cambie en el tiempo. Si consideramos una superficie cerrada S que delimita un volumen V dentro de nuestro vaso con agua, el cambio en la cantidad de colorante dentro de este volumen debe ser igual al colorante que entra y que sale por la superficie. Es decir, la suma de todo el flujo de colorante a través de la superficie S por unidad de tiempo, debe ser igual al cambio en el tiempo de la cantidad de colorante contenido en V ; que matemáticamente podemos escribir:

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}$$

O es su forma diferencial:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad (1.1.5)$$

De esta manera, tomando la divergencia de la ecuación 1.1.4 y utilizando la igualdad 1.1.5, podemos llegar finalmente a la ecuación conocida como *la segunda ley de Fick*:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\Delta\rho \quad (1.1.6)$$

donde ∇ es el operador laplaciano. Esta última ecuación es a la que Fick reconoce como ley fundamental de difusión [9].

Hemos llegado a una ecuación diferencial cuya solución, según nuestro razonamiento, nos debe dar información de cómo cambia la concentración de colorante en el tiempo y en el espacio. La forma más natural de proceder, que es la forma en la que Fick procedió, es poner la ecuación 1.1.6 a prueba, esto es, realizar una serie de experimentos y observaciones y comparar las mediciones con las predicciones de nuestra ley.

Para llevar a cabo esta labor experimental, Fick utilizó agua y sal en un contenedor cilíndrico. Utilizar un contenedor cilíndrico hace que nuestro sistema adquiera una simetría muy especial

pues si tomamos nuestro eje X como eje del cilindro y colocamos nuestros elementos de tal manera que la difusión ocurra en la dirección del eje X, por isotropía, los ejes Y y Z se vuelven indistinguibles y nuestra función de concentración deja de depender de estas coordenadas. Además, Fick realizó una observación muy ingeniosa: Si nuestro sistema de agua y sal alcanza un estado tal que para cualquier volumen el número de partículas dentro no cambia, entonces podemos describir la concentración en cualquier punto como constante en el tiempo, haciendo que la derivada temporal que aparece en la ecuación 1.1.6 sea igual a cero. Así, en este caso, la concentración adquiere la siguiente forma:

$$\rho(x) = Ax + B, \quad (1.1.7)$$

donde A y B son constantes.

Podemos observar que la diferencia de concentración entre dos puntos x_1 y x_2 es:

$$\begin{aligned} \Delta\rho &\equiv \rho(x_2) - \rho(x_1) \\ &= A(x_2 - x_1), \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

es decir, la diferencia de concentración entre dos puntos es proporcional a la distancia entre ellos.

Para que el flujo de la concentración de sal sea estacionario entre dos puntos particulares, basta imponer que en esos puntos la concentración sea constante. Para lograr esto, Fick colocó un reservorio de sal en un extremo del cilindro, para mantener esa región saturada de sal durante todo el proceso, y un reservorio de agua dulce en el otro, que permite que la concentración en esa región sea cero. Posteriormente sumergió un objeto de vidrio (en inglés Fick lo llama *bulb*) y midió su peso. Conociendo el volumen y el cambio del peso de este bulbo se puede conocer la densidad del agua en esa región y a partir de esta información se puede obtener la concentración de sal en esa región (la relación entre la concentración y la densidad puede obtenerse experimentalmente). Los resultados que obtuvo fueron consistentes con la relación de proporcionalidad que esperábamos e incluso le permitieron calcular el coeficiente de difusión de diversas sales, sin embargo Fick no se detuvo en este punto.

Después de sus experimentos sobre difusión en un tubo cilíndrico, el joven Fick se dispuso a medir la concentración en un sistema similar al que ya hemos descrito pero utilizando un recipiente cónico. No satisfecho con sus resultados, prosiguió haciendo experimentos sobre la difusión de sales a través de membranas permeables. Todos los resultados que obtuvo fueron consistentes con su recién concebida ley de difusión, por lo que, a su juicio, su ley “...podía servir como fundamento de una teoría subsecuente de este oscuro fenómeno” [9].

Efectivamente, la difusión en fluidos (e incluso en sólidos) [7] siguió siendo estudiado durante el resto del siglo XIX por científicos como J. C. Maxwell y J. Stefan; y aunque las leyes de Fick siguen siendo relevantes hoy en día, para entender más a fondo este fenómeno fue necesario adoptar un enfoque nuevo y revolucionario: el atomismo.

Después de su valioso trabajo en difusión, Adolf Fick continuó sus investigaciones sobre el funcionamiento de los músculos y su relación con la oxigenación sanguínea, inventó dispositivos para medir la velocidad de la corriente sanguínea y la presión dentro del ojo, he incluso publicó varios ensayos sobre política. Finalmente, murió en 1901 en el pueblo de Blankenberge, Bélgica.

1.2. El fenómeno que no vemos

Desde principios del siglo XVIII [10], en Europa volvían a resonar ideas sobre la naturaleza microscópica de la materia que se había desechado siglos atrás: la existencia de átomos. Estas ideas permitían explicar muchos fenómenos termodinámicos pero al mismo tiempo, parecían ser inconsistentes con otros fenómenos como la conducción eléctrica ⁸. Ahora sabemos que estas fallas se deben a que la física de las moléculas y los átomos es mucho más compleja de lo que los modelos del siglo XIX proponían.

Para nuestra fortuna, estas inconsistencia no detuvieron el arduo trabajo de muchísimos científicos, cuyos esfuerzos se ven coronados hoy en día con la plena aceptación de sus hipótesis. No puedo exponer aquí toda la historia del desarrollo de la mecánica estadística ni nombrar a todos los científicos que aportaron a esta área, pues esa labor representa por sí misma un trabajo para una tesis sobre la historia de la física. Sin embargo, estas ideas nos darán la posibilidad de seguir estudiando a la difusión más allá de las leyes de Fick, por lo que no es tiempo perdido hacer un pequeño recuento histórico.

En 1716 el matemático suizo Jakob Hermann publicó un tratado sobre mecánica llamado *Phoronomia*⁹. En este tratado, Hermann postula que los fluidos están compuestos por partículas en movimiento y que su presión macroscópica está relacionada con su densidad y con la raíz cuadrada del promedio de la velocidad de estas partículas. En 1729 el célebre Leonhard Euler, en un análisis de la visión de Descartes sobre la naturaleza de los átomos, modela al aire como un conjunto de esferas sólidas muy pequeñas, muy juntas entre sí y que

⁸Michael Faraday publicó en 1844 el segundo volumen de una obra titulada *Investigaciones experimentales sobre la electricidad* en donde, entre muchas grandes aportaciones, da razones sobre la imposibilidad de la existencia de los átomos como elementos básicos que constituyen la materia [12].

⁹La foronómica es una teoría en la que los fenómenos físicos se explican a partir del movimiento.

se encuentran girando. [10]

Pocos años después, en 1733, Daniel Bernoulli escribió un libro al que tituló *Hydrodynamica* en el que expone varios aspectos de la física de los fluidos en movimiento a través de tuberías. En uno de los capítulos, Bernoulli propone un modelo en el que supone que los fluidos están formados por esferas sujetas a un movimiento tal que su rapidez aumenta cuando la temperatura del fluido aumenta y viceversa. A partir de estas ideas, Bernoulli logra deducir las leyes macroscópicas de los gases y muestra que, conforme la temperatura aumenta, la presión del fluido cambia proporcionalmente al cuadrado de la velocidad de las partículas. Este libro es el primer trabajo formal sobre la teoría cinética¹⁰ de los gases, pues a partir de unas cuantas hipótesis sobre la naturaleza microscópica de éstos, Bernoulli logra deducir las leyes que gobiernan su termodinámica, las cuales ya habían sido obtenidas de forma experimental varias décadas antes [10]. Por alguna razón estas ideas quedaron olvidadas hasta que la teoría cinética de los gases volvió a ser popular durante la segunda mitad del siglo XIX.

En 1785, el científico y médico neerlandés Jan Ingenhousz (aunque después se nacionalizaría inglés) observó un movimiento irregular en partículas de carbón suspendidas en alcohol. Fue hasta 1827 que el médico y botánico inglés, Robert Brown, observó el mismo fenómeno que Ingenhousz pero no en partículas de carbón sino en polen inmerso en agua. Brown comprobó que este movimiento estaba presente tanto en partículas orgánicas como inorgánicas, por lo que el movimiento no estaba relacionado con la vida (o su ausencia) de éstas; sin embargo, no pudo explicar su origen. Actualmente a este tipo de movimiento se le conoce como *movimiento browniano*, en honor al botánico inglés.

En 1821 el físico inglés John Herapath escribió un artículo donde expone cómo la teoría cinética puede describir fenómenos como la propagación del sonido, los cambios de fase y la difusión, lamentablemente la Real Sociedad de Londres (para el Avance de la Ciencia Natural) se negó a publicar su artículo, por lo que quedó por muchos años en el olvido. Fue varias décadas después, en 1857, que el físico y matemático alemán Rudolf Clausius, publica un artículo sobre la evaporación y la distribución de energía entre las partículas de un gas, en el que hace referencia al artículo olvidado de Herapath. Al año siguiente, Clausius publicó otro artículo en el que presenta sus ideas para una teoría cinética que explique el fenómeno de difusión. [10]

¹⁰Durante el siglo XVIII y XIX se le conocía como *teoría cinética* al estudio de los fluidos suponiendo que estaban conformados por partículas en movimiento. Fue hasta 1884 que Gibbs propone hacer estadística sobre un conjunto de sistemas idénticos (es decir en un ensamble) y no calcular la probabilidad de cierto suceso. Gibbs nombró a esta nueva forma de estudiar estos sistemas *mecánica estadística*.

Entre 1859 y 1860, el científico escocés James Clerk Maxwell publicó dos artículos en los que mostró inconsistencia entre las predicciones de la teoría cinética y las observaciones experimentales. Aún así, el trabajo de Maxwell sirvió para refinar el conocimiento que ya se tenía y en 1867 publicó un artículo titulado *Sobre la teoría dinámica de los gases* en el que desarrolló la teoría para la distribución de velocidades entre las partículas de un gas. Finalmente, después de leer los trabajos de Maxwell, el austriaco Ludwig Boltzmann expande el trabajo de éste y va mucho más allá al replantear varios conceptos termodinámicos desde la perspectiva de la teoría cinética, durante 1868 y 1884. [11]

Hasta aquí dejaré nuestro breviarario histórico de la mecánica estadística¹¹. Hemos expuesto algunos de los eventos y nombres más relevantes y hemos introducido un fenómeno que nos ayudará a continuar nuestro estudio sobre la difusión: el movimiento browniano. Lo que haremos durante el resto de este capítulo será estudiar este movimiento más a fondo, pues a partir de él, podremos caracterizar de una forma más precisa y cuantitativa al fenómeno de difusión.

La aportación de Einstein

En nuestro breve recorrido histórico, nos topamos con un fenómeno intrigante. Pequeñas partículas sólidas describiendo un movimiento errático cuando están sumergidas en un líquido pero, ¿qué causa este movimiento? Para aumentar el misterio, en 1865 los italianos Giovanni Cantoni (quien fue físico y político) y Eusebio Oehl (histólogo y anatomista) encontraron que este movimiento persistía incluso en muestras que dejaron selladas y en reposo por más de un año [13]; esto quiere decir, que incluso en un medio totalmente en equilibrio, algo sigue perturbando el estado mecánico de las partículas suspendidas. Más aún, podemos preguntarnos si este movimiento es exclusivo de las partículas suficientemente grandes como para ser vistas. Si disolvemos sal en agua, ¿las moléculas de soluto describirán el mismo tipo de movimiento? ¿Qué nos impide pensar que las mismas moléculas de agua describen un movimiento similar?

El fenómeno que Brown describió no pasó desapercibido y durante la segunda mitad del siglo XIX hubo muchos intentos para tratar de describirlo y entenderlo. Tras una nutrida discusión durante varias décadas, se llegó a la conclusión que el movimiento no era causado por diferencias de temperatura, la evaporación del medio o la presencia de fuerzas eléctricas. También se descubrió que entre más pequeñas eran las partículas más rápido se desplazaban y que lo mismo ocurría entre menor fuera la viscosidad del fluido. Fue en 1877 que el físico

¹¹En el sitio web: <http://web.mit.edu/redingtn/www/netadv/PHstattherm.html>, que pertenece al Instituto Tecnológico de Massachusetts, se puede encontrar más material sobre la historia de esta área.

jesuita Delsaux concluyó que este movimiento debía ser causado por las incesantes colisiones entre las moléculas del medio y la partícula suspendida [13]. A pesar de todos los avances que se realizaron, faltaba una descripción matemática del fenómeno con la cual comparar las observaciones.

Si la hipótesis de Delsaux es correcta, uno esperaría que a partir de la teoría cinética pudiéramos obtener una expresión matemática para cotejar experimentalmente. Una de las primeras personas en enfocarse en este aspecto fue el físico alemán Albert Einstein, quien en 1905 publicó un artículo titulado *Sobre el movimiento de partículas pequeñas, suspendidas en un líquido estacionario, inducido por la teoría cinética-molecular del calor*. En este artículo, entre otras cosas, Einstein deduce la segunda ley de Fick a partir de la hipótesis de Delsaux¹² y además, reconoce por primera vez una cantidad que relaciona el aspecto microscópico del fenómeno con el macroscópico: el desplazamiento cuadrático promedio.

Así pues, estudiemos más a fondo estos aspectos del trabajo de Einstein:

Como ya hemos mencionado, Einstein supuso que el movimiento browniano era causado por las colisiones entre las moléculas del medio y la partícula observada (a la cual llamaremos *partícula o agente browniano*). Estas colisiones ocurren pues, basándonos en las hipótesis de la teoría cinética, las moléculas de un fluido están en constante movimiento. Si nuestro fluido está en equilibrio, por isotropía el movimiento de sus moléculas debe ocurrir en cualquier dirección con la misma probabilidad. Cuando nuestra partícula browniana se está desplazando, una serie de colisiones determinará su nueva dirección de movimiento, posteriormente, otro conjunto de colisiones volverá a cambiar la dirección del movimiento y así sucesivamente. En principio, siguiendo cada una de las colisiones con nuestra partícula podríamos predecir instantáneamente el cambio en su cinemática; sin embargo, para poder hacer predicciones válidas sobre el futuro de este movimiento, necesitaríamos conocer cada una de las colisiones entre moléculas que están ocurriendo en el fluido para así poder predecir con qué moléculas (y con qué condiciones iniciales) colisionará nuestra partícula. Si nuestro sistema es macroscópicamente apreciable, deberá estar constituido por un número de moléculas del orden de 10^{23} , por lo que tendríamos que resolver 10^{23} ecuaciones acopladas para poder describir el movimiento de nuestra partícula browniana. Aunque quisiéramos enfrentarnos a este trabajo titánico, tenemos un problema aún más grave, no tenemos forma de conseguir las 10^{23} condiciones iniciales que necesitamos para dar una solución exacta a nuestro sistema de ecuaciones. Sin esta información, no tiene ningún sentido tratar de resolver nuestro problema con la perspectiva que estamos describiendo.

¹²Einstein supone que el movimiento es producido por las colisiones entre las moléculas del medio y las partículas suspendidas, que corresponde a la hipótesis de Delsaux, aunque ignoro si Einstein conoció directamente el trabajo de éste último.

Einstein estaba al tanto de este inconveniente, pero también estaba al tanto de las virtudes de la teoría cinética y su perspectiva probabilista, desde la cual la individualidad de cada átomo y molécula no es lo más importante. En lugar de seguir a nuestra partícula a cada instante, consideremos un intervalo de tiempo τ muy pequeño comparado con el tiempo total que observaremos el movimiento, pero lo suficientemente grande como para que la cinemática de nuestra partícula sea muy diferente al inicio y al final del intervalo. Cuando decimos *muy diferente* queremos decir que en el intervalo τ el estado de movimiento de nuestra partícula cambia tanto que a partir del estado inicial nunca podríamos predecir el final. Así, diremos que los movimientos de nuestra partícula entre dos observaciones consecutivas (separadas un tiempo τ) son fenómenos *mutuamente independientes*.

¿Podemos asegurar la existencia de un intervalo temporal con estas características? Desde una perspectiva determinista no podemos, sin embargo, hay que recordar que hemos adoptado un punto de vista probabilista. Si consideraremos que las colisiones ocurren al azar, el cambio en el estado de movimiento de nuestra partícula también ocurre al azar, de tal manera que el estado final es independiente del inicial. Por supuesto que si τ es infinitamente pequeño, cualquier estado depende del estado anterior al ser el resultado de las colisiones más inmediatas. Es por eso que el intervalo de Einstein es finito, para que en él ocurran muchas colisiones y podamos describir al fenómeno desde la perspectiva de la teoría cinética y su visión probabilista.

Retomemos una vez más nuestro ejemplo de la gota del colorante en un vaso de agua pero ahora supongamos que las partículas de colorante son agentes brownianos. Supongamos que al tiempo t una molécula particular del colorante está en la posición $\mathbf{x} = (x, y, z)$. Einstein propone¹³ que después de un tiempo τ (que es el mismo intervalo que ya hemos descrito en los párrafos anteriores) cada una de las coordenadas va a incrementar una cantidad Δ , es decir, al tiempo $t + \tau$ las coordenadas de la partícula serán

$$\mathbf{x} + \vec{\Delta} = (x + \Delta_x, y + \Delta_y, z + \Delta_z)$$

En la expresión anterior cada una de las deltas son números reales, no necesariamente iguales, cuyo valor está gobernado por alguna ley de probabilidad que puede ser expresada analíticamente por una función de densidad de probabilidad ϕ . Es decir, $\phi(\Delta_i)$ es la probabilidad de que en la coordenada i ocurra un desplazamiento Δ_i . Como el sistema está en equilibrio, por isotropía, la elecciones de los ejes X , Y & Z es arbitraria, por lo cual la misma ley de probabilidad se aplica a las tres coordenadas. De igual manera, por argumentos de isotropía, cualquier desplazamiento debe ser igual de probable que un desplazamiento de la misma

¹³En su artículo original, Einstein hace el desarrollo sólo para la coordenada x de las partículas brownianas sin embargo, como veremos, es muy sencillo extender su razonamiento a tres dimensiones.

magnitud pero en sentido contrario, es decir:

$$\phi(\Delta) = \phi(-\Delta) \quad (1.2.1)$$

Recordemos que en la igualdad 1.1.3 definimos nuestra función de concentración de tal manera que $\rho(\mathbf{x}, t)$ es la concentración de colorante en el punto \mathbf{x} al tiempo t . A partir de esta función de concentración, podemos definir una función $n(\mathbf{x}, t)$ que nos indique el número de partículas de colorante en el punto \mathbf{x} al tiempo t de la siguiente manera:

$$n(\mathbf{x}, t) \equiv \lim_{V \rightarrow 0} V \rho(\mathbf{x}, t)$$

Como ya mencionamos antes, no podemos hacer que V tienda a cero en el sentido matemático, sino que sólo debe ser un volumen sensiblemente puntual. En este sentido, podemos tomar a nuestra función n como:

$$n(\mathbf{x}, t) = d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, t), \quad (1.2.2)$$

donde $d\mathbf{x}$ es un diferencial de volumen.

Así, el número de partículas de colorante en el punto \mathbf{x} al tiempo $t + \tau$ es:

$$n(\mathbf{x}, t + \tau) = \rho(\mathbf{x}, t + \tau) d\mathbf{x} \quad (1.2.3)$$

Por otro lado, el número de partículas en \mathbf{x} al tiempo $t + \tau$ debe ser igual a la suma de las partículas que estaban en el punto $\mathbf{x} + \vec{\Delta}$ al tiempo t y que al tiempo $t + \tau$ se desplazaron una cantidad $-\vec{\Delta}$, para cualquier valor de $\vec{\Delta}$. Este número de partículas desplazadas debe ser igual al número total de partículas en $\mathbf{x} + \vec{\Delta}$ por la probabilidad de que les ocurra un desplazamiento $-\vec{\Delta}$. Por otro lado, la probabilidad de que ocurra un desplazamiento $-\vec{\Delta} = (-\Delta_x, -\Delta_y, -\Delta_z)$, debe ser igual a la probabilidad de que ocurran los desplazamientos $-\Delta_x, -\Delta_y$ & $-\Delta_z$ simultáneamente. Pero los desplazamientos sobre cada ejes son estadísticamente independientes entre sí, pues la elección de ejes es arbitraria (es decir, por isotropía). Por tanto, $\phi(-\vec{\Delta}) = \phi(-\Delta_x)\phi(-\Delta_y)\phi(-\Delta_z)$, para cualesquiera deltas. Todo esto lo podemos expresar matemáticamente como:

$$n(\mathbf{x}, t + \tau) = \int_{\mathbb{R}^3} n(\mathbf{x} + \vec{\Delta}, t) \phi(-\vec{\Delta}) d\vec{\Delta}$$

Utilizando la expresión 1.2.2 para n y la propiedad 1.2.1 de ϕ , podemos reescribir la expresión anterior como:

$$\rho(\mathbf{x}, t + \tau) d\mathbf{x} = d\mathbf{x} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{x} + \vec{\Delta}, t) \phi(\vec{\Delta}_x) d\vec{\Delta} \quad (1.2.4)$$

Hagamos ahora una expansión en serie del término $\rho(\mathbf{x} + \vec{\Delta}, t)$ en potencias de los desplazamientos:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x} + \vec{\Delta}, t) &= \rho(\mathbf{x}, t) + \\ &+ \sum_i \Delta_i \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i} + \\ &+ \sum_j \sum_i \Delta_i \Delta_j \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_j \partial x_i} + \dots, \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

donde momentáneamente, por simplicidad, hemos cambiado la notación para referirnos a las coordenadas, a saber: $x \equiv x_1$, $y \equiv x_2$, $z \equiv x_3$ y lo mismo para las deltas.

Al momento de integrar obtendremos lo siguiente:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{x}, t) \phi(\vec{\Delta}) d\vec{\Delta} = \rho(\mathbf{x}, t) \prod_i \int_{\mathbb{R}} \phi(\Delta_i) d\Delta_i,$$

donde pudimos separar nuestra integral triple por el producto de tres integrales porque, como ya hemos dicho, los desplazamientos en cada eje son independientes entre sí estadísticamente y como variables. Más aún, como cualquier función de densidad de probabilidad, para cualquier coordenada, debe cumplir:

$$\int_{\mathbb{R}} \phi(\Delta_i) d\Delta_i = 1,$$

entonces

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{x}, t) \phi(\vec{\Delta}) d\vec{\Delta} = \rho(\mathbf{x}, t) \quad (1.2.6)$$

Dado que ϕ es una función par, la integral de el segundo, cuarto, sexto, etc., términos de la serie en el miembro derecho de la expresión 1.2.5 se anulan. Por otro lado, esperamos que sólo deltas pequeñas contribuyan al cambio en el número de partículas en \mathbf{x} entre t y $t + \tau$, por lo que podemos ignorar los términos de la serie que contienen el producto de cuatro deltas o más. Así, sólo nos falta integrar el tercer término de la serie en 1.2.5:

Consideremos primeros los sumandos en los que $i \neq j$:

$$\begin{aligned}
\int_{\mathbb{R}^3} \Delta_i \Delta_j \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_j \partial x_i} \phi(\vec{\Delta}) \, d\vec{\Delta} &= \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_j \partial x_i} \int_{\mathbb{R}^3} \Delta_i \Delta_j \phi(\vec{\Delta}) \, d\vec{\Delta} \\
&= \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_j \partial x_i} \int_{\mathbb{R}} \phi(\Delta_k) \, d\Delta_k \int_{\mathbb{R}} \Delta_i \phi(\Delta_i) \, d\Delta_i \int_{\mathbb{R}} \Delta_j \phi(\Delta_j) \, d\Delta_j,
\end{aligned} \tag{1.2.7}$$

donde $i \neq j \neq k$. Observemos que las últimas dos integrales deben ser cero pues para cualquier subíndice, $\Delta\phi(\Delta)$ es una función impar. Así que las integrales de los sumandos en los que $i \neq j$, valen cero.

Consideremos por último los sumandos en los que $i = j$:

$$\begin{aligned}
\int_{\mathbb{R}^3} \Delta_i^2 \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i^2} \phi(\vec{\Delta}) \, d\vec{\Delta} &= \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i^2} \int_{\mathbb{R}^3} \Delta_i^2 \phi(\vec{\Delta}) \, d\vec{\Delta} \\
&= \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i^2} \int_{\mathbb{R}} \phi(\Delta_k) \, d\Delta_k \int_{\mathbb{R}} \phi(\Delta_j) \, d\Delta_j \int_{\mathbb{R}} \Delta_i^2 \phi(\Delta_i) \, d\Delta_i,
\end{aligned} \tag{1.2.8}$$

donde, como ya hemos visto, las primeras dos integrales del último miembro derecho deben valer 1.

Substituyendo nuestra serie en 1.2.5 en la integral en 1.2.4 (recordemos que ya explicamos que aproximaremos esta serie hasta tercer orden), y usando todos los resultados que obtuvimos en 1.2.6, 1.2.7, 1.2.8 y los párrafos intermedios, obtenemos finalmente que:

$$\rho(\mathbf{x}, t + \tau) d\mathbf{x} \approx d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, t) + d\mathbf{x} \sum_i \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i^2} \int_{\mathbb{R}} \Delta_i^2 \phi(\Delta_i) \, d\Delta_i$$

Como hemos impuesto que $d\mathbf{x}$ es un diferencial de volumen finito, podemos eliminarlo de nuestra ecuación anterior para obtener:

$$\rho(\mathbf{x}, t + \tau) \approx \rho(\mathbf{x}, t) + \sum_i \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i^2} \int_{\mathbb{R}} \Delta_i^2 \phi(\Delta_i) \, d\Delta_i \tag{1.2.9}$$

Aún no hemos terminado nuestro desarrollo, pero estamos cerca. Tomemos un pequeño respiro... y continuemos:

Como ya hemos dicho, τ es un intervalo temporal pequeño, por lo que podemos hacer un desarrollo en serie del miembro izquierdo de nuestra expresión 1.2.9 en potencias de τ y aproximarlo a primer orden:

$$\rho(\mathbf{x}, t + \tau) \approx \rho(\mathbf{x}, t) + \tau \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (1.2.10)$$

Substituyendo esta aproximación en la expresión 1.2.9, y restringiéndonos al límite de nuestras aproximaciones, obtenemos:

$$\rho(\mathbf{x}, t) + \tau \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \rho(\mathbf{x}, t) + \sum_i \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i^2} \int_{\mathbb{R}} \Delta_i^2 \phi(\Delta_i) d\Delta_i \quad (1.2.11)$$

De la expresión anterior, podemos eliminar el término $\rho(\mathbf{x}, t)$ de ambos lados, sin embargo, podemos simplificarla aún más. Varios párrafos atrás, cuando presentamos nuestra función de densidad de probabilidad ϕ , dimos razones para asumir que la misma ϕ podía usarse para describir los desplazamientos sobre cualquier eje. Además, hemos dicho que por isometría la elección de los ejes es arbitraria. Todo esto nos permite concluir que las tres integrales en la expresión 1.2.11 deben ser iguales entre sí y a alguna constante K (pues se trata de integrales definidas), esto es:

$$\int_{\mathbb{R}} \Delta_x^2 \phi(\Delta_x) d\Delta_x = \int_{\mathbb{R}} \Delta_y^2 \phi(\Delta_y) d\Delta_y = \int_{\mathbb{R}} \Delta_z^2 \phi(\Delta_z) d\Delta_z \equiv K,$$

donde hemos regresado a nuestra notación original.

Así, aprovechando que τ es finito, la expresión 1.2.11 se reescribe como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} &= \frac{1}{\tau} K \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial z^2} \right) \\ &\equiv D \Delta_{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}, t), \end{aligned} \quad (1.2.12)$$

donde D es una constante tal que $D \equiv K/\tau$, que identificamos como la constante de difusión del sistema, y $\Delta_{\mathbf{x}}$ es el laplaciano sobre las coordenadas espaciales.

¡La expresión 1.2.12 es idéntica a la que obtuvimos en 1.1.6! A partir de suponer que el desplazamiento de las partículas de nuestro colorante era causado por las colisiones con las moléculas del agua en nuestro vaso, hemos obtenido una ecuación diferencial para la concentración de colorante, que es nada menos que la segunda ley de Fick.

Hasta ahora no hemos tratado de resolver la ecuación 1.2.12. De hecho, para su corroboración experimental, Fick evitó resolverla explícitamente y prefirió abordar este problema resolviendo casos particulares. Sin embargo, Einstein vio en la solución de esta ecuación la posibilidad de obtener más información sobre la naturaleza del movimiento browniano [7].

Si tomamos una gota de colorante muy pequeña comparada con nuestro vaso de agua, y tomando a $t = 0$ como el instante en el que la gota entra en contacto con el agua, podemos imponer la siguiente condición inicial a nuestra ecuación 1.2.12:

$$\rho(\mathbf{x}, 0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_o) \quad (1.2.13)$$

Es decir, en $t = 0$ todo el colorante está concentrado en algún punto particular \mathbf{x}_o . Como condición adicional, podemos suponer que durante todo el proceso el número de partículas de colorante no cambia (digamos que hay N de estas partículas), así que ρ debe cumplir:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{x}, t) \, d\mathbf{x} = N, \quad \forall t > 0 \quad (1.2.14)$$

Bajo las condiciones 1.2.13 y 1.2.14, una solución de la ecuación 1.2.12, llamada *solución fundamental*, es:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \frac{N}{(4\pi D)^{\frac{3}{2}}} \frac{e^{-\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{x}_o) \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{x}_o)}{4Dt}}}{t^{\frac{3}{2}}}, \quad (1.2.15)$$

donde \mathbf{x}_o es el punto donde colocamos el colorante para que empiece a difundirse. El cálculo explícito de esta solución no tiene mucho interés físico, por lo que no lo haremos aquí. En su lugar, se incluye en el apéndice A.

Una propiedad interesante de esta solución es que, para cualquier valor de t , ρ es distinto de cero para cualquier \mathbf{x} . Esto quiere decir que, según la solución 1.2.15, para tiempos muy pequeños (es decir, casi inmediatamente después de colocar la gota de colorante) la concentración de colorante muy lejos de donde se colocó la gota no es nula. Este detalle se puede corregir modificando la solución para hacerla matemáticamente consistente con el fenómeno observable. Tal ecuación se conoce como la *ecuación del telegrafista*, sin embargo, nosotros utilizaremos la ecuación 1.2.15 pues podemos darle una interpretación útil para nuestro propósito.

Einstein no pudo evitar notar la similitud entre la solución fundamental de la ecuación 1.2.12 y la expresión de la densidad de probabilidad de la distribución normal [13]; he incluso concluyó que para el caso $N = 1$, la ecuación 1.2.15 debe de corresponder a la densidad de probabilidad de encontrar a esta partícula en la posición \mathbf{x} al tiempo t . Justificar esta conclusión es muy sencillo:

Dado que sólo tenemos una partícula, nuestra función ρ , en el sentido más literal, nos dice qué “fracción” de nuestra partícula está en la posición \mathbf{x} al tiempo t , pero como la partícula es

el elemento último de nuestro colorante (a según la hipótesis de la teoría cinética), sólo puede estar en un punto a la vez, entonces, ¿dónde está? La partícula puede estar donde sea, pero será más probable encontrarla en las regiones que 'contengan' una mayor concentración de sus fracciones. Suponer que tal probabilidad es igual a tal concentración es una consecuencia de asumir que este es un sistema ergódico.

Teniendo una densidad de probabilidad de la posición y del tiempo, podemos calcular los valores esperados de cantidades medibles en un experimento, como por ejemplo el valor medio del cuadrado de la distancia entre la posición inicial de la partícula (\mathbf{x}_o) y su posición a un tiempo t (\mathbf{x}), mejor conocido como el *desplazamiento cuadrático medio*¹⁴.

Por definición,

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o)^2 \rangle &\equiv \frac{\int_{\mathbb{R}^3} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o) \rho(\mathbf{x}, t; N = 1) \, d\mathbf{x}}{\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{x}, t; N = 1) \, d\mathbf{x}} \\ &= \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} ((x - x_o)^2 + (y - y_o)^2 + (z - z_o)^2) e^{-\frac{(x-x_o)^2}{4Dt}} e^{-\frac{(y-y_o)^2}{4Dt}} e^{-\frac{(z-z_o)^2}{4Dt}} \, d\mathbf{x}, \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

donde en la última igualdad hemos podido omitir la integral en el denominador en virtud de nuestra condición 1.2.14.

Con un poco de álgebra sobre la última igualdad, un cambio de variable conveniente, recordando que las variables x, y & z son independientes entre sí y notando que el integrando es una función par, podemos expresar a $\langle (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o)^2 \rangle$ como:

$$\langle (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o)^2 \rangle = \frac{24}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int_0^\infty u^2 e^{-\frac{u^2}{4Dt}} \, du \left(\int_0^\infty e^{-\frac{v^2}{4Dt}} \, dv \right)^2 \quad (1.2.17)$$

Las integrales en nuestra última expresión corresponden a un conjunto de integrales bien estudiadas y conocidas como *integrales gaussianas*. Aquí simplemente daremos el resultado del cálculo de estas integrales, pero un desarrollo más extenso se puede encontrar en el apéndice B. De esta forma obtenemos:

$$\langle (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o)^2 \rangle = \frac{24}{(4\pi Dt)^{3/2}} \left[\frac{\sqrt{\pi} (4Dt)^{3/2}}{4} \left(\frac{\sqrt{\pi} \sqrt{4Dt}}{2} \right)^2 \right] \quad (1.2.18)$$

¹⁴Si en lugar de tomar el promedio del cuadrado de la distancia tomáramos el promedio de la distancia, obtendría que éste se anula (el cálculo es muy sencillo pues los integrandos resultantes son funciones impares). Esto es una manifestación de la isotropía de las colisiones entre las moléculas del medio y la partícula.

Haciendo un poco de álgebra sobre la expresión 1.2.18, podemos llegar a una expresión mucho más compacta para el desplazamiento cuadrático medio¹⁵

$$\langle (\Delta \mathbf{x})^2 \rangle \equiv \langle (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o)^2 \rangle = 6Dt \quad (1.2.19)$$

La simpleza de la igualdad 1.2.19 disimula su gran importancia. En el miembro izquierdo tenemos una cantidad propia de la naturaleza microscópica del fenómeno que además es observable experimentalmente: el promedio del cuadrado de la posición de nuestro agente browniano. En el miembro derecho tenemos una cantidad que está relacionada con la naturaleza macroscópica del fenómeno: el coeficiente de difusión del sistema, ese que Fick calculó para diversas sustancias, y dos coeficientes relacionados con la dimensión espacial y el tiempo de observación. La bien conocida genialidad de Einstein se manifiesta en la expresión 1.2.19 pues, de ser cierta, muestra la consistencia del atomismo y la teoría cinética con nuestra experiencia macroscópica y conjunta ambas facetas del mismo fenómeno en una sola expresión.

En los tres años siguientes, Einstein publicó cuatro artículos más relacionados con el movimiento browniano. En ellos describe el movimiento rotacional de las partículas brownianas y la velocidad cuadrática media y calcula el tamaño de las moléculas del soluto (la sustancia que está en menor cantidad en la mezcla) a partir de la viscosidad de cada sustancia y de la difusión del sistema. Sin embargo, los avances y logros obtenidos a partir de la teoría cinética no fueron suficientes para que la visión atomista de la materia dejara de ser cuestionada durante la primera década del siglo XX, científicos como el químico ruso alemán Friedrich Wilhelm Ostwald o el físico y filósofo austriaco Ernst (Waldfried Josef Wenzel) Mach seguían negando la existencia de los átomos [14]. Hacía falta evidencia experimental que comprobaran las fórmulas de Einstein y validaran sus hipótesis. Einstein no realizó este crucial trabajo experimental, en su lugar, lo hizo el físico y químico francés Jean Baptiste Perrin.

En 1913, Perrin publicó un libro titulado *Los Átomos*, en el que expone varios argumentos a favor de la visión atomista de la materia y en el que describe varios experimentos que realizó para poner a prueba la expresión 1.2.19. y otros resultados publicados en los artículos de Einstein. Después de presentar varios experimentos y sus correspondientes resultados, Perrin concluye: “Estos hechos nos proporcionan una base experimental sólida sobre la cual sostener la teoría molecular” [15]. La pieza faltante ya estaba en la mesa, el trabajo de Einstein había sido corroborado. Este hecho no pasó desapercibido para los escépticos, el físico alemán Arnold (Johannes Wilhelm) Sommerfeld escribiría en un ensayo conmemorativo

¹⁵En su artículo original, Einstein estudia el movimiento browniano en una dimensión, para el que se encuentra que $\langle (x - x_o)^2 \rangle = 2Dt$.

del 70° cumpleaños de Einstein “...Wilhem Ostwald me dijo una vez, que había sido convertido al atomismo por la explicación del movimiento browniano.”.

El atomismo parecía ser el camino para explicar el movimiento browniano y el fenómeno de difusión, sin embargo, sus logros no se limitan a estos fenómenos. A partir de la segunda década del siglo XX, el trabajo de científicos como Ernest Rutherford y Niels Bohr sirvió para proponer una estructura interna para los átomos consistente con fenómenos como la dispersión de haces partículas o el espectro de emisión del hidrógeno, y que servirían como base para la física atómica, la física nuclear y la física cuántica [16].

Aunque hemos obtenido una descripción del movimiento browniano y una explicación para la difusión, apenas estamos empezando. Aún tenemos mucho que discutir sobre el movimiento browniano, sin embargo, para ello necesitamos herramientas matemáticas más generales que las que hemos expuesto hasta ahora y para desarrollarlas, adoptaremos una perspectiva distinta a la de Einstein.

La ecuación de Langevin

El físico francés Paul Langevin nació en 1873, en la ciudad de París, Francia. Durante su vida estudió diversos fenómenos relacionados con para- y diamagnetismo. Durante la primera guerra mundial estuvo involucrado en el desarrollo del sonar y tuvo un gran interés en la teoría especial de la relatividad. Durante el inicio de la segunda guerra mundial mantuvo una postura antifascista y pacifista por lo que fue encarcelado poco después de la ocupación alemana en Francia en 1940. En 1944, después de la liberación francesa, Langevin recuperó la posición académica que ostentaba antes de ser encarcelado. Finalmente, el científico francés murió en 1946. Posteriormente, en 1948, su lugar de descanso cambió al Panteón de París, donde fue enterrado el mismo día que se enterró a Jean Perrin [17].

En 1908, Langevin publicó un artículo titulado *Sobre la Teoría del Movimiento Browniano..* En este artículo Langevin propone un método distinto al de Einstein para encontrar el desplazamiento cuadrático medio de una partícula browniana. Langevin logra llegar al mismo resultado de Einstein y además presenta por primera vez un nuevo elemento matemático que se convertiría en el objeto de estudio de lo que ahora conocemos como *cálculo estocástico* [18]. Veamos entonces el método de Langevin:

Consideremos un sistema compuesto por una partícula esférica pequeña inmersa en un fluido en equilibrio térmico. Como nuestro sistema (partícula y fluido) está en equilibrio, debe cumplirse el teorema de equipartición de energía, es decir, la energía cinética promedio de

cualquier partícula del sistema, en cualquier dirección x, y ó z , debe ser igual a $k_B T/2$. Donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del sistema. Así, en particular, la energía cinética promedio de nuestra partícula browniana en la dirección x debe ser:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}, \quad (1.2.20)$$

donde m es la masa de la partícula y v_x es la componente de la velocidad de la partícula en la dirección del eje X .

Por otro lado, ¿cuál es la ecuación de movimiento de nuestra partícula? En el contexto de la mecánica clásica, sabemos que esta ecuación debe ser de la siguiente forma:

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{x}}, \quad (1.2.21)$$

donde \mathbf{F} es la fuerza (vectorial) sobre la partícula y los puntos sobre la \mathbf{x} representan derivadas temporales.

Como hemos visto, la descripción del movimiento browniano se hizo en términos clásicos de posición y velocidad. El trabajo experimental de Perrin estuvo basado en la posibilidad de medir la posición del agente browniano con total precisión y exactitud a cada instante de tiempo. Esto nos sugiere que no hay efectos cuánticos en el movimiento browniano que hemos estudiado hasta ahora. También debemos recordar que la teoría cinética nunca ha estado en oposición a la mecánica clásica ni al determinismo. Nunca hemos puesto en duda la validez de las leyes de Newton, lo que pasa es que una descripción clásica de este tipo de fenómenos resulta muy complicada como para llevarse a cabo. Esto quiere decir, que el movimiento de nuestra partícula debe cumplir la segunda ley de Newton, por lo cual, la ecuación 1.2.21 es la ecuación del movimiento que estamos describiendo¹⁶.

La solución de la ecuación 1.2.21 es la trayectoria que sigue nuestra partícula. El problema es que necesitamos dar la forma de \mathbf{F} explícitamente para intentar resolverla. De alguna forma, el término \mathbf{F} contiene toda la complejidad del fenómeno, es decir, las incesantes colisiones entre la partícula y las moléculas del medio. Estas colisiones son las que provocan un cambio en el estado de movimiento de nuestra partícula. Como hemos dicho, dado que el sistema está en equilibrio, no hay direcciones privilegiadas por lo que las colisiones ocurren en todas direcciones, sin embargo, esto no quiere decir que ocurran simultáneamente ni que todas las moléculas poseen el mismo momento. De hecho, esta falta de coordinación es la que genera un cambio en el momento de nuestra partícula. Nuevamente, no hay ninguna dirección

¹⁶A lo largo de todo este trabajo hablaremos de partículas brownianas clásicas. Cabe señalar que existe la ecuación cuántica de Langevin, aunque no la mencionaremos ni usaremos.

privilegiada para que ocurra este cambio, esto nos sugiere que el cambio en el momento de nuestra partícula es aleatorio, así, una primera propuesta para nuestra fuerza sería:

$$\mathbf{F} = \vec{\xi}(t),$$

donde $\vec{\xi}(t)$ es un vector cuyas componentes cambian aleatoriamente en el tiempo.

Las partículas brownianas que hemos descrito hasta ahora, a pesar de ser pequeñas y ligeras, han sido lo bastante grandes como para poder ser vistas con un microscopio. Esto fue lo que permitió las primeras observaciones del fenómeno y que nos permite despreciar cualquier efecto cuántico. Al mismo tiempo, como la partícula es mucho más grande que las moléculas del medio, significa que debe interactuar macroscópicamente con éste. Es decir, el movimiento debe ser afectado por el flujo del medio relativo a la partícula. Como el medio está el equilibrio y nuestra partícula es pequeña, esférica y suponiendo que su movimiento no afecta al estado de equilibrio del medio, la interacción macroscópica entre ambos se puede expresar a través de la ley de Stokes, la cual nos dice que al moverse, nuestra partícula experimenta una fuerza de fricción o de *arrastre* (F_f) proporcional a su velocidad:

$$F_f = 6\pi\mu r v,$$

donde μ es la viscosidad dinámica del fluido, r es el radio de nuestra partícula y v es la velocidad del fluido relativa a la partícula. Como estamos suponiendo que el fluido está en equilibrio, v tiene la misma magnitud que la velocidad de nuestra partícula pero en sentido opuesto.

De esta manera, ya tenemos una expresión completa para nuestra fuerza, pues ya hemos incluido todos los efectos microscópicos, llamados *fluctuaciones térmicas*, y macroscópicos del fenómeno.

$$\mathbf{F} = \vec{\xi}(t) - 6\pi\mu r \dot{\mathbf{x}} \quad (1.2.22)$$

Finalmente, nuestra ecuación de movimiento es:

$$m\ddot{\mathbf{x}} = \vec{\xi}(t) - 6\pi\mu r \dot{\mathbf{x}} \quad (1.2.23)$$

Por isotropía, las componentes del vector $\vec{\xi}(t)$ deben ser indistinguibles, por lo que si resolvemos la ecuación 1.2.23 para una componente particular, la habremos resuelto para cualquier componente. Así, resolvamos para la componente x :

$$m\ddot{x} = \xi_x(t) - 6\pi\mu r\dot{x} \quad (1.2.24)$$

Primero, multipliquemos ambos miembros de la ecuación 1.2.24 por x . Haciendo esto, podemos reescribir algunos términos a partir de las siguientes observaciones:

$$\frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2\frac{d(x\dot{x})}{dt} = 2[x\ddot{x} + (\dot{x})^2]$$

Entonces,

$$mx\ddot{x} = m\left[\frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt^2} - (\dot{x})^2\right] \quad y$$

$$6\pi\mu r x\dot{x} = 3\pi\mu r \frac{d(x^2)}{dt}$$

Lo que nos permite obtener:

$$m\left[\frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt^2} - (\dot{x})^2\right] = x\xi_x(t) - 3\pi\mu r \frac{d(x^2)}{dt}$$

O bien,

$$\frac{m}{2}\frac{d(x^2)}{dt^2} - mv_x^2 = x\xi_x(t) - 3\pi\mu r \frac{d(x^2)}{dt} \quad (1.2.25)$$

Consideremos ahora un gran número de sistemas idénticos, es decir, de partículas esféricas de radio r inmersas en un mismo fluido en equilibrio¹⁷. Como se trata de un conjunto de sistemas idénticos, la ecuación 1.2.25 es aplicable para cada partícula. Así, Langevin propone que para conocer el comportamiento promedio del sistema, podemos tomar el comportamiento promedio de nuestro conjunto de sistemas idénticos, lo que se traduce en tomar el promedio de la ecuación 1.2.25 [17]. De esta forma obtenemos:

$$\frac{m}{2}\left\langle\frac{d^2(x^2)}{dt^2}\right\rangle - m\langle v_x^2\rangle = \langle x\xi_x(t)\rangle - 3\pi\mu r\left\langle\frac{d(x^2)}{dt}\right\rangle \quad (1.2.26)$$

Dado que no hay direcciones privilegiadas, el término $\xi(t)$ puede tomar valores negativos y positivos indistintamente, de igual manera, una posición positiva sobre el eje X es igual

¹⁷También podemos considerar muchas partículas brownianas idénticas contenidas en un recipiente, siempre y cuando no interactúen entre ellas.

de probable que una negativa, por lo que podemos considerar que $\langle x\xi_x(t) \rangle = 0$ ¹⁸. Además, podemos substituir la igualdad 1.2.20 en la expresión 1.2.26, y definiendo $u \equiv \left\langle \frac{d(x^2)}{dt} \right\rangle$, obtenemos:

$$\frac{m}{2} \frac{du}{dt} - mk_B T = -(3\pi\mu r)u, \quad (1.2.27)$$

donde hemos supuesto que derivar respecto del tiempo y obtener el promedio sobre ensambles son operaciones que conmutan.

Resolviendo esta ecuación para u obtenemos que:

$$u = \frac{k_B T}{3\pi\mu r} + C e^{-\frac{6\pi\mu r}{m}t}, \quad (1.2.28)$$

donde C es alguna constante.

Podemos observar que para tiempo largos u tiende a una constante. Langevin estimó que se necesitaba un tiempo del orden de $10^{-8}s$ para que el segundo término del miembro derecho se pudiera despreciar [17], por lo que para los intervalos de tiempo usuales de observación, no es necesario tomarlo en cuenta. Así, hemos llegado a la siguiente expresión:

$$\left\langle \frac{d(x^2)}{dt} \right\rangle = \frac{k_B T}{3\pi\mu r} \quad (1.2.29)$$

Integrando la expresión anterior sobre un intervalo de tiempo $[0, \tau]$, obtenemos finalmente que:

$$\langle x^2(\tau) \rangle - \langle x_o^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\mu r} \tau, \quad (1.2.30)$$

donde $\langle x_o \rangle$ es la condición inicial media

La expresión 1.2.30 tiene una estructura similar a la expresión que obtuvimos en 1.2.19, valores medios en el miembro izquierdo y el producto de una constante por el tiempo en el lado derecho. Estas dos similitudes no son coincidencia, de hecho, ambas expresiones son totalmente equivalentes. Se puede demostrar fácilmente que para la función de densidad 1.2.15 se cumple que $\langle (\mathbf{x} - \mathbf{x}_o)^2 \rangle = \langle \mathbf{x}^2 \rangle - \langle \mathbf{x}_o \rangle^2$. Aplicando esta igualdad, y comparando con el caso unidimensional de la expresión 1.2.19, obtenemos un resultado muy interesante: el valor del coeficiente de difusión en términos de los parámetros del sistema.

¹⁸En su artículo original, Langevin atribuye este resultado a la irregularidad de $\xi(t)$ [17]

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{k_B T}{6\pi\mu r} \\
 &\equiv \frac{k_B T}{\gamma},
 \end{aligned}
 \tag{1.2.31}$$

donde $\gamma \equiv 6\pi\mu r$.

Esta igualdad es totalmente nueva para nosotros. Hasta ahora sólo habíamos mencionado situaciones en las que el coeficiente de difusión se calculaba experimentalmente, sin embargo, esta expresión no era desconocida para Langevin. En su artículo de 1905, del que ya hemos hablado, Einstein deriva la misma expresión para el coeficiente de difusión [13] y Perrin la comprueba experimentalmente [15]. La motivación de Langevin para su artículo sobre movimiento browniano no fue aportar nuevos resultados, sino introducir un procedimiento “más sencillo” [17] para llegar a los resultados de Einstein, pero Langevin hizo mucho más que eso.

Sin ningún tipo de explicación hemos derivado e integrado valores medios como si fueran variables ordinarias y hemos introducido una variable aleatoria en las ecuaciones diferenciales 1.2.23 y 1.2.24 sin ningún recato, de la misma manera que lo hizo Langevin en su momento. Por esta razón, su trabajo no sólo tiene importancia física, también tiene un gran valor matemático pues la ecuación 1.2.24 es la primera ecuación diferencial estocástica [18] (es decir, una ecuación diferencial que incluye variables aleatorias).

Físicamente podemos interpretar a la ecuación 1.2.23 como la segunda ley de Newton aplicada a física estocástica, en este sentido es una ecuación que conjunta la naturaleza microscópica y macroscópica del movimiento browniano. Tal aportación no podía ser ignorada, por ello a las ecuaciones 1.2.23 y 1.2.24 se les conoce como *la ecuación de Langevin* en su forma vectorial y escalar respectivamente. Matemáticamente a partir de estos objetos novedosos (y de una ecuación similar a la 1.2.12) se desarrolló el cálculo estocástico, y será a partir de las herramientas de esta área que podremos continuar explorando el movimiento browniano. Antes de poder utilizar los resultados del cálculo estocástico, necesitamos conocer más del movimiento browniano, sólo que ahora lo haremos desde una perspectiva matemática.

1.3. El movimiento browniano matemático

En matemáticas, particularmente en la rama de la teoría de la probabilidad, se estudian sistemas cuya evolución temporal esté descrita por un conjunto de variables aleatorias. A

tales sistemas se les conoce como *procesos estocásticos*. Anteriormente ya hemos mencionado el término *variable aleatoria* sin preocuparnos por dar una definición formal. Para nuestro propósito bastará considerar que, 1) dado un sistema que evoluciona en el tiempo, una variable aleatoria es una función que asocia a cada posible estado de este sistema al tiempo $t - t_o$ con un número real, donde $t - t_o$ es el intervalo de tiempo entre un tiempo inicial de referencia t_o y el momento de la observación (es decir, su dominio es el conjunto de estados observables de nuestro sistema) y 2) existe una función que le asigna a cada valor de nuestra variable aleatoria una probabilidad de ocurrencia. Usualmente, y nosotros lo haremos así, se toma $t_o = 0$.

Por ejemplo, si tomamos una partícula pequeña inmersa en un medio en equilibrio y un sistema de referencia adecuado, para cada observación que hagamos, podemos asociar la *ubicación* de la partícula al tiempo t (es decir, el estado del sistema en ese momento) con una posición respecto al sistema de referencia que estamos considerando, es decir, con un vector $(x, y, z,)$. En este sentido, el movimiento browniano de una partícula es un proceso estocástico y las variables aleatorias que lo describen pueden ser las coordenadas de la posición de la partícula al tiempo t . Como las coordenadas son independientes entre si e idealmente las medimos simultáneamente, necesitamos tres variables aleatorias para describir el estado de nuestro sistema. De esta manera, el movimiento browniano, como proceso estocástico, es el siguiente conjunto:

$$\{\mathbf{B}_t\}_{t \geq 0} \equiv \{X(t), Y(t), Z(t), t \in T\}, \quad (1.3.1)$$

donde, X, Y & Z son las variables aleatorias relacionadas con las coordenadas x, y & z , respectivamente, de la posición de la partícula y T es el conjunto de tiempos en los que se hacen mediciones de las variables aleatorias.

Hasta este punto ya sabemos bastantes cosas acerca del movimiento browniano. Veamos si podemos usar toda esta información para decir algo acerca del proceso $\{\mathbf{B}_t\}$. Supongamos que escogemos nuestro sistema de referencia de tal manera que el origen coincida con la posición de la partícula al tiempo $t = 0$, es decir, la probabilidad de que $X(0) = 0, Y(0) = 0$ & $Z(0) = 0$ es igual a 1. Bajo esta condición inicial, la solución fundamental de la ecuación 1.2.12 para una partícula es:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}, t) &= \frac{1}{(4\pi D)^{\frac{3}{2}}} \frac{e^{-\frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}}{4Dt}}}{t^{\frac{3}{2}}} \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-\frac{x \cdot x}{4Dt}}}{\sqrt{t}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-\frac{y \cdot y}{4Dt}}}{\sqrt{t}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-\frac{z \cdot z}{4Dt}}}{\sqrt{t}} \right) \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

Ya hemos expuesto las razones para suponer que $\rho(\mathbf{x}, t)$, para el caso de una partícula, representa la función de densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en el punto \mathbf{x} al tiempo t . Además, como las coordenadas son independientes entre sí, la probabilidad conjunta de encontrar a la partícula en el punto (x, y, z) es igual al producto de la probabilidad de encontrarla en x , por la probabilidad de encontrarla en y , por la probabilidad de encontrarla en z . Esto último es lo que se ha escrito explícitamente en la última igualdad de la expresión 1.3.2. Expresar a la función ρ como un triple producto nos permite apreciar que cada coordenada tiene la misma función de densidad de probabilidad. Por identificación, podemos concluir que las variables aleatorias $X(t), Y(t)$ & $Z(t)$ están distribuidas normalmente, tiene media cero y su desviación estándar es proporcional a t .

Recordemos que Einstein introdujo un intervalo de tiempo τ en el que observamos los desplazamientos ocurridos en las tres coordenadas de nuestra partícula. Este intervalo era lo suficientemente largo como para que la posición final fuera independiente de la inicial, algo que no podemos asegurar si τ pudiera ser infinitamente pequeño. Por otro lado, si en lugar de considerar posiciones, nos preguntamos acerca de la naturaleza de los desplazamientos, en el caso menos minucioso sí podemos afirmar que éstos son independientes entre sí para cualquier frecuencia de observación. Para justificar esto último, consideremos que nuestra partícula se desplaza cierta longitud. ¿Podemos afirmar algo acerca de la magnitud del siguiente desplazamiento instantáneo? Si dejamos que el nuevo desplazamiento sea producto de suficientes colisiones no podemos. Aunque sí podemos hablar de un camino libre medio, no podemos determinar qué tan largo o corto será este nuevo desplazamiento pues no tenemos información de las colisiones que están ocurriendo en ese instante. No sólo eso, dado un conjunto de colisiones, no podemos aseverar nada de las colisiones anteriores pues todas ocurren al azar. Esto quiere decir que, dado un desplazamiento, no podemos hacer una predicción determinista del desplazamiento siguiente sin importar que tan pequeño sea el intervalo de tiempo en el que ocurrirá.¹⁹

En términos de nuestro proceso $\{\mathbf{B}_t\}$, esta idea se puede expresar de la siguiente manera: Para una sucesión de observaciones realizadas en una secuencia de tiempos $t_0 < t_1 < \dots < t_n$, los incrementos

$$X(t_1) - X(t_0), \quad X(t_2) - X(t_1), \quad \dots, \quad X(t_n) - X(t_{n-1}),$$

¹⁹Estas consideraciones son ideales. Si pudiéramos seguir todo el proceso colisión por colisión, encontraríamos que puede haber desplazamientos que dependan de los anteriores. En este sentido, no podemos tomar intervalos de tiempo arbitrariamente pequeños, deben ser lo bastante grandes como para que estas aproximaciones se cumplan. Dado que la duración de cada colisión es de 10^{-19} segundos, esta aproximación es adecuada para describir el fenómeno.

son independientes entre sí (se puede decir lo mismo de las variables aleatorias $Y(t)$ & $Z(t)$). Un proceso con esta característica se dice que posee *incrementos independientes*. Más aún, dado que estos incrementos son el resultado de un conjunto de fenómenos aleatorios independientes (las colisiones de las moléculas del medio con la partícula), el teorema del límite central predice tendrán una distribución de probabilidad normal [19].

Desde el principio hemos considerado que nuestro sistema está en equilibrio termodinámico durante todo el tiempo de observación, el mecanismo que genera un incremento $X(t+s) - X(t)$, para alguna $s > 0$ arbitraria, es el mismo para cualquier $t \in T$. Si encontráramos una ley de probabilidad para describir estos incrementos, debería ser independiente del tiempo t . Se dice que los procesos con esta propiedad poseen incrementos *estacionarios*.

Durante nuestra discusión hemos considerado que el conjunto T es discreto de la forma $\{t_0, t_1, \dots, t_n\}$, donde a cada t_i se realiza una medición. Los comentarios que hicimos para justificar que los desplazamientos son estadísticamente independientes entre sí nos ha permitido suponer que podemos tomar cada t_i mucho más pequeña que la τ que introdujo Einstein, aún así, no podemos hacer estos tiempos tan pequeños como para considerar que T es un intervalo continuo. Sin embargo, hasta donde podemos afirmar, la posición de la partícula cambia continuamente en el tiempo sin importar si tenemos los medios prácticos para conocer estos cambios, es decir, el fenómeno en sí mismo es continuo en el tiempo. Así que si tomamos a nuestros t_i como sensiblemente instantáneos, podemos decir que conocemos de la evolución continua del sistema. Matemáticamente, estamos pidiendo que $\{\mathbf{B}_t\}$ sea continuo en el tiempo *casi con toda seguridad*.

Hasta ahora hemos dado tres propiedades que debe tener el proceso $\{\mathbf{B}_t\}$ para que sea consistente con el fenómeno físico del movimiento browniano:

1. $X(0) = Y(0) = Z(0) = 0$
2. El proceso $\{\mathbf{B}_t\}$ tiene incrementos estacionarios e independientes.
3. Los incrementos están distribuidos normalmente.
4. Se puede construir una función $t \rightarrow \{\mathbf{B}_t\}$ continua casi con toda seguridad.

Los procesos estocásticos que poseen estas cuatro propiedades se conocen como *procesos de Wiener* [19], en honor al matemático estadounidense Norbert Wiener que probó la existencia de este tipo de procesos (como objetos matemáticos).

El proceso de Wiener, $\mathbf{W}_t = (W_1(t), W_2(t), \dots, W_n(t))^{20}$, es la solución de una ecuación diferencial de la siguiente forma [18]:

$$\frac{\partial p(\mathbf{W}, t | \mathbf{0}, 0)}{\partial t} = D \sum_i \frac{\partial^2 p(\mathbf{W}, t | \mathbf{0}, 0)}{\partial W_i^2}, \quad (1.3.3)$$

donde $p(\mathbf{x}, t | 0, 0)$ es la probabilidad condicional de encontrar a nuestra partícula en la posición $\mathbf{x} = (x, y, z)$ al tiempo t (es decir, que las variables aleatorias X, Y, Z cumpla $X(t) = x, Y(t) = y, Z(t) = z$) dado que $X(0) = Y(0) = Z(0) = 0$. La ecuación 1.3.3 es un caso particular de la *ecuación de Fokker-Planck*, la cual es una ecuación diferencial que describe la evolución temporal de una función de densidad de probabilidad.

Alguna de las propiedades del proceso de Wiener, que no nos ocuparemos en demostrar, son:

1. $\langle \mathbf{W} \rangle = 0$.
2. $\langle W_i(t) W_j(t) \rangle = 2Dt \delta_{ij}$, donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.
3. El muestreo de un trayecto $W_i(t)$ es irregular y difícilmente reproducible.
4. El muestreo de un trayecto $W_i(t)$ no es diferenciable²¹.
5. La función de correlación de cada coordenada del proceso es $\langle W_i(t) W_i(s) \rangle = 2D \min(t, s)$.

Aplicando estas propiedades al movimiento de una partícula browniana, las primeras dos son consistentes con lo que ya sabíamos a partir del trabajo de Einstein y de Langevin, mientras que la 3 y la 4 son consistentes con las observaciones de Perrin. El último punto expresa algo que ya habíamos discutido: Al permitir que T sea sensiblemente continuo, no podemos asegurar que cada posición sea independiente de la anterior, sin embargo, podemos observar que entre mayor sea el tiempo entre mediciones, la correlación es menor.

Una de nuestras motivaciones para conocer la perspectiva matemática del movimiento browniano fue la introducción del término ξ en las ecuaciones 1.2.23 y 1.2.24. A este término le adjudicamos todas las propiedades aleatorias del movimiento de nuestra partícula, sin embargo no hemos podido dar ninguna otra propiedad, salvo que su promedio debe ser cero. Más adelante en esta tesis, cuando queramos resolver numéricamente las ecuaciones de Langevin,

²⁰Esta es la notación más habitual para referirse a un proceso de Wiener en n dimensiones. En nuestro caso, el movimiento browniano corresponde a un proceso de Wiener en tres dimensiones $\mathbf{B} = (X(t), Y(t), Z(t))$

²¹Esto ocurre pues la probabilidad de que $|W_i(t+h) - W_i(t)/h| > k$, para cualquier k , tiende a 1 cuando tomamos el límite $h \rightarrow 0$ [18]

será importante tratar adecuadamente al término ξ , y para ello necesitamos conocer más de él. Así pues, utilicemos lo que sabemos de las matemáticas del movimiento browniano para estudiar con mayor profundidad este término.

1.4. El término $\xi(t)$

Consideremos una sistema de una partícula moviéndose en una dimensión de tal forma que su ecuación de movimiento es

$$\dot{x} = \xi_x(t) \quad (1.4.1)$$

Una partícula que obedece a esta ecuación es comúnmente llamado *caminante aleatorio* [18], pues los cambios en su posición son originados por un fenómeno aleatorio. Consideremos además, que la posición $x(t)$ es un proceso de Wiener, es decir, es continua y tiene incrementos independientes, estacionarios y distribuidos normalmente. Notemos además que podemos obtener a $x(t)$ integrando la expresión 1.4.1:

$$x = \int_0^t \xi_x(s) ds \quad (1.4.2)$$

Esto quiere decir que le término $\xi_x(t)$ es tal que su integral es un proceso de Wiener. A este tipo de objetos se les conoce como *ruido blanco gaussiano* [18] o bien, como *ruido gaussiano*. Observemos que por el teorema fundamental del cálculo, dado que el proceso de Wiener no es diferenciable, $\xi_x(t)$ no es continuo. Una propiedad adicional que le pediremos a este ruido, además de que su valor medio sea cero, es que no esté correlacionado temporalmente, es decir:

$$\langle \xi_x(t_1) \xi_x(t_2) \rangle_\xi = \delta(t_2 - t_1),$$

donde el miembro izquierdo de esta igualdad representa un promedio sobre ξ y δ es la delta de Dirac²²

²²La delta de Dirac es una distribución que se define usualmente como:

$$\delta(x - x_o) = \begin{cases} 0 & \forall x \neq x_o \\ \infty & \text{si } x = x_o \end{cases}$$

cuya integral satisface:

$$\int_{\mathbb{R}} \delta(x - x_o) dx = 1,$$

Más adelante, en el próximo capítulo, veremos que la forma de modelar a ξ_x numéricamente es a través de números aleatorios con distribución gaussiana. Por una lado, esta idea nos hace preguntarnos por las unidades en las que estamos trabajando para que esta sucesión de números tenga sentido en nuestra ecuación. Por otro lado, debe existir un parámetro que module la relevancia del ruido en nuestro sistema. Si estamos trabajando con partículas muy grandes o medios muy diluidos, es de esperar que el término de ruido no sea muy relevante en la dinámica de la partícula y viceversa. Así pues, para resolver esta dos cuestiones, consideraremos que el término que representa a las fluctuaciones térmicas es de la forma $\sqrt{g}\xi_x(t)$, donde g es un parámetro del sistema que nos da las unidades adecuadas y modula la fuerza del ruido. De esta forma, la correlación anterior se reescribe como

$$\langle \sqrt{g}\xi_x(t_1)\sqrt{g}\xi_x(t_2) \rangle_\xi = g\delta(t_2 - t_1) \quad (1.4.3)$$

Lo que haremos ahora será encontrar una forma explícita para g . Para ello, retomaremos nuestro sistema físico de una partícula browniana en una dimensión. Así pues consideremos una partícula browniana de masa m cuya ecuación de movimiento sea

$$\dot{v}(t) = \frac{1}{m}\xi(t) - \frac{\gamma}{m}v(t), \quad (1.4.4)$$

donde, por simplicidad de la notación, $\xi(t) \equiv \sqrt{g}\xi_x(t)$, $\dot{x} = v$ y condiciones iniciales

$$\begin{aligned} v(0) &= v_o \\ x(0) &= x_o \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

La única diferencia de este sistema con los que hemos trabajado antes es que la posición inicial de la partícula no está en el origen de nuestro sistema de referencia y que al iniciar las

y dos de sus propiedades que nos interesan son:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} f(x)\delta(x - x_o)dx &= f(x_o) \\ \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_o) &= \delta(x - x_o)\delta(y - y_o)\delta(z - z_o), \end{aligned}$$

donde $\mathbf{x} \equiv (x, y, z)$ y \mathbf{x}_o cumple una expresión similar.

Otra forma de interpretar a esta delta es como el límite de una distribución gaussiana cuando su varianza tiende a cero (es decir, estamos tomando el límite en el sentido de distribuciones y no de funciones).

$$\delta(x - a) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-a)^2/2\sigma^2}$$

observaciones la partícula no está en reposo sino que posee una velocidad inicial v_o .

Podemos dar una expresión para $v(t)$ al considerar a la expresión 1.4.4 como una ecuación diferencial inhomogénea de primer orden. Así, resolviendo esta ecuación y utilizando nuestras condiciones iniciales obtenemos:

$$v(t) = v_o e^{-\gamma t/m} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\gamma(t-s)/m} \xi(s) ds \quad (1.4.6)$$

Integrando respecto a t obtenemos:

$$x(t) = x_o + \frac{m}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t/m}) v_o + \frac{1}{\gamma} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds \quad (1.4.7)$$

De esta manera hemos obtenido las expresiones para la evolución temporal de la velocidad y la posición de la partícula y podemos utilizar estas expresiones para calcular algunos resultados ya conocidos. observemos que ambas funciones dependen del término de ξ , en este sentido, dado que ξ es una variable estocástica, podemos preguntarnos como cambia la distancia de la partícula a su posición inicial, en promedio, para los distintos valores de ξ .

$$\begin{aligned} \langle x(t) - x_o \rangle_\xi &= \int_{\mathbb{R}} \left[\frac{m}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t/m}) v_o + \frac{1}{\gamma} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds \right] P[\xi] d\xi \\ &= \frac{m}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t/m}) v_o \int_{\mathbb{R}} P[\xi] d\xi + \frac{1}{\gamma} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \left[\int_{\mathbb{R}} \xi(s) P[\xi] d\xi \right] ds, \end{aligned}$$

donde $P[\xi]$ representa la probabilidad de que el término de ruido adquiera el valor ξ .

La última igualdad es válida porque aunque ξ cambia en el tiempo, a cada instante su distribución es la misma (es decir, ξ es un proceso estacionario), así que podemos cambiar el orden de integración a como nos convenga. Dado que el promedio de ξ es cero y suponiendo que su probabilidad está normalizada a la unidad, podemos reescribir la expresión anterior como:

$$\langle x(t) - x_o \rangle_\xi = \frac{m}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t/m}) v_o \quad (1.4.8)$$

Podemos observar que la expresión 1.4.8 tiende a la constante m/γ a tiempos largos. Esto quiere decir que en este límite, los valores de ξ son tales que la partícula siempre se mantiene, en promedio, a una misma distancia de su posición inicial. Por supuesto que esto no

significa que la partícula no se desplace, más bien significa que si la partícula recorre una cierta distancia en una dirección (que puede ser muy larga), eventualmente deberá hacer un recorrido similar en la dirección opuesta para mantener constante el valor de $\langle x(t) - x_o \rangle_\xi$. La dependencia temporal de este promedio tiene que ver con la velocidad inicial de la partícula. Si $v_o \neq 0$, pero siendo lo suficientemente pequeña para poder aplicar la ley de Stokes, el promedio de $x(t) - x_o$ no se estabilizará hasta que la fricción del medio detenga el avance de la partícula. Si $v_o = 0$, la partícula tiende a estar alrededor de su posición inicial a lo largo de todo el tiempo de observación, lo cual es consistente con el trabajo de Einstein.

Calculemos ahora el promedio del cuadrado de la distancia entre la posición inicial y la posición a un tiempo t . Para ello, primero observemos que:

$$\begin{aligned} (x(t) - x_o)^2 &= \frac{m^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t/m})^2 v_o^2 + \\ &+ \frac{2mv_o}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t/m}) \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds + \\ &+ \frac{1}{\gamma^2} \left[\int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds \right]^2 \end{aligned} \quad (1.4.9)$$

Al momento de calcular el promedio de $(x(t) - x_o)^2$ sobre los valores de ξ obtendremos la suma de tres integrales. Las primeras dos integrales son análogas a las que resolvimos para llegar a la expresión 1.4.8. Sólo nos queda, entonces, resolver la tercera.

Primero, observemos que

$$\left[\int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds \right]^2 = \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds \cdot \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-r)/m}) \xi(r) dr,$$

donde s y r son variables independientes, por lo que

$$\left[\int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds \right]^2 = \int_0^t \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) (1 - e^{-\gamma(t-r)/m}) \xi(s) \xi(r) ds dr$$

Entonces,

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} \left[\int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \xi(s) ds \right]^2 P[\xi] d\xi &= g \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m}) \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-r)/m}) \delta(r-s) dr ds \\ &= g \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-s)/m})^2 ds, \end{aligned}$$

donde hemos utilizado la expresión 1.4.3 para llegar a la primera igualdad y una de las propiedades de la delta de Dirac para llegar a la segunda.

Resolviendo esta última integral, llegamos a la siguiente expresión para la media del cuadrado del desplazamiento:

$$\begin{aligned}
\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi &= \frac{m^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t/m})^2 v_o^2 + \frac{gt}{\gamma^2} - \frac{3gm}{2\gamma^3} + \frac{2gm}{\gamma^3} e^{-\gamma t/m} - \frac{gm}{2\gamma^3} e^{-2\gamma t/m} \\
&= \frac{m^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t/m})^2 v_o^2 + \frac{gt}{\gamma^2} - \frac{gm}{\gamma^3} + \frac{gm}{\gamma^3} e^{-\gamma t/m} - \frac{gm}{2\gamma^3} (1 - 2e^{-\gamma t/m} + e^{-2\gamma t/m}) \\
&= \frac{m^2}{\gamma^2} \left(v_o^2 - \frac{g}{2m\gamma} \right) (1 - e^{-\gamma t/m})^2 + \frac{g}{\gamma^2} \left[t - \frac{m}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t/m}) \right]
\end{aligned} \tag{1.4.10}$$

Si consideramos el límite en el que t es muy grande, podemos reescribir la última expresión como

$$\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi = \frac{g}{\gamma^2} t + \left(\frac{m^2 v_o^2}{\gamma^2} - \frac{3gm}{2\gamma^3} \right) \tag{1.4.11}$$

Podemos ver que el término entre paréntesis es una constante. Esto quiere decir que a tiempos largos, el promedio del desplazamiento cuadrático está formado por un término proporcional al tiempo y otro constante. Este resultado es el mismo encontrado por Langevin y que expusimos en la expresión 1.2.30.

Salvo por las condiciones iniciales, el sistema con el que estamos trabajando es el mismo planteado por Langevin y por Einstein en sus respectivos trabajos. Esto implica que nuestros resultados deben ser consistentes con los que ellos obtuvieron. Así, comparando las expresiones 1.2.30 y 1.4.11 y recordando la forma explícita del coeficiente de difusión (expresión 1.2.31), podemos hacer la siguiente identificación:

$$\begin{aligned}
g &\equiv 2k_B T \gamma \\
&= 2D \gamma^2
\end{aligned} \tag{1.4.12}$$

Hemos encontrado la forma explícita del coeficiente g , el cual tiene dimensiones de $masa^2 \cdot distancia^2 \cdot tiempo^{-3}$. Así, para que la dimensión del término $\sqrt{g} \xi_x$ sea *fuerza*, necesitamos que la dimensión de ξ_x sea $tiempo^{-1/2}$. De ahora en adelante, escribiremos la ecuación de Langevin para una partícula browniana de la siguiente forma:

$$\dot{v}(t) = \frac{1}{m}\gamma\sqrt{2D}\xi_x(t) - \frac{\gamma}{m}v(t) \quad (1.4.13)$$

En nuestro camino para encontrar a g hemos hecho un poco más. Al resolver de manera más formal la ecuación de Langevin, encontramos una forma más completa para el desplazamiento cuadrático medio pues ahora no estamos restringido a tomar intervalos de tiempo suficientemente grandes. Ya hemos expuesto el límite de la última igualdad en la expresión 1.4.10 cuando t es muy grande, veamos ahora qué pasa si t es muy pequeño.

Haciendo un desarrollo en serie alrededor de cero hasta primer orden de la última expresión en 1.4.10 obtenemos que

$$\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi \approx \left(v_o^2 - \frac{g}{2m\gamma} \right) t^2 \quad (1.4.14)$$

Es decir, el desplazamiento cuadrático medio es proporcional a t^2 . Este es un resultado nuevo para nosotros pues hasta ahora no habíamos tenido la posibilidad de estudiar la difusión de partículas a tiempos cortos. Para entender la física de esta expresión, consideremos una partícula que se mueve a velocidad constante sobre el eje X de un sistema de referencia. Sabemos que su ecuación de movimiento es:

$$\begin{aligned} x(t) &= v_o t + x_o, \\ \text{si y sólo si} & \\ (x(t) - x_o)^2 &= v_o^2 t^2 \end{aligned} \quad (1.4.15)$$

Esto quiere decir que para una partícula puramente newtoniana, el desplazamiento cuadrático es proporcional al cuadrado del tiempo, que es el mismo comportamiento de partícula browniana a tiempos cortos. Esta similitud nos indica que a tiempos cortos, la partícula browniana no se ve afectada por las fluctuaciones térmicas de los alrededores ni por la fricción del medio. Al intervalo de tiempo en el que esta aproximación es válida se le conoce como *régimen balístico* por sus similitudes con la dinámica newtoniana. Por otra parte, al intervalo en el que el desplazamiento cuadrático medio es proporcional al tiempo, se le conoce como *régimen difusivo* pues es el momento en el que se manifiesta el fenómeno de difusión.

Podemos observar también que para partículas con masas grandes (es decir $m \gg D\gamma/v_o^2$), la expresión 1.4.14 se asemeja a la expresión 1.4.15 si despreciamos el término $g/2m\gamma$. Este límite es consistente con la física del movimiento browniano pues, como hemos dicho desde el principio, las partículas que presentan este movimiento deben ser pequeñas (del orden de un *micrómetro*) para que las fluctuaciones térmicas del medio las afectan. Para tomar el

límite de masa pequeñas hay que ser cuidadosos. Si lo tomamos de la misma manera que el límite de masas grandes, llegaríamos a la conclusión de que el desplazamiento cuadrático medio es negativo. Para tomar este límite correctamente, debemos considerar que la partícula browniana está en equilibrio con sus alrededores. De no ser así, todos los cálculos que hemos hecho hasta ahora no serían válidos y tendríamos que recurrir a una descripción de un sistema fuera del equilibrio. Ahora, si la partícula está en equilibrio con sus alrededores, por el teorema de equipartición de energía, $\langle v_o \rangle = k_B T/m$, mientras que $g/2m\gamma = k_B T/m$. Por lo tanto, para masas pequeñas, el desplazamiento cuadrático medio es, en promedio, cero a tiempos cortos. Esto quiere decir que cualquier colisión afecta a nuestra partícula, y como ocurren en todas direcciones, a tiempos cortos nuestro agente browniano no se desplaza.

Hasta aquí dejaremos nuestra discusión sobre el término ξ . Ya hemos obtenido una expresión explícita para g y en el camino hemos aprendido más acerca del movimiento de nuestra partícula browniana. Desde el principio, ha sido evidente la necesidad de cambiar nuestra forma de ver y de estudiar los fenómenos de difusión pues la física que hay en ellos es muy distinta a la física que experimentamos cotidianamente. Hemos tenido que hacer notar la diferencia entre el mundo macroscópico y el microscópico pues, aunque las mismas leyes se aplican en ambos casos, no podemos estudiarlos de la misma manera. Como veremos a continuación, aún hay una diferencia muy importante que debemos plantear y que nos permitirá delimitar por completo el tipo de sistemas que nos interesa estudiar más adelante en esta tesis.

1.5. El límite *sobreamortiguado* de las ecuaciones de Langevin

Cuando planteamos la ecuación de movimiento de una partícula browniana (ecuación 1.2.23) tomamos en consideración dos efectos, que aunque comparten el mismo origen físico, se manifiestan de formas distintas. Por un lado las fluctuaciones térmicas del medio, que en el fondo son el producto de las colisiones de las moléculas del medio con el agente browniano; y por otro lado la fricción entre el medio y la partícula que expresamos a través de la ley de Stokes. Con esto hemos puesto de manifiesto que no sólo los fenómenos microscópicos son relevantes, sino también la interacción macroscópica entre el medio y la partícula. Como ya sabemos, nuestra partícula debe ser muy pequeña para que presente movimiento browniano. Los granos de polen, por ejemplo, tienen tamaños del orden de 10 a 100 μm , y como veremos, estas minúsculas dimensiones nos obligará a considerar un nuevo efecto macroscópico.

Consideremos un objeto esférico de radio r que se mueve con velocidad v a través de un fluido en reposo. Como ya hemos dicho, la ley de Stokes predice que este objeto experimentará una fuerza que se opone a su movimiento y que podemos expresar como:

$$F = -6\pi\mu rv, \quad (1.5.1)$$

donde μ es la viscosidad dinámica del medio. A esta fuerza se le conoce como *fuerza viscosa* [22].

Sin embargo, como ya hemos dicho, la validez de esta última expresión depende de varias hipótesis que deben cumplirse, por ejemplo que el objeto sea esférico y que se mueva a través de un flujo laminar a bajas velocidades. Para casos en los que la velocidad no es tan baja y aparecen efectos de turbulencia, para un objeto esférico, existe otra expresión para la fuerza:

$$F \propto \rho(rv)^2, \quad (1.5.2)$$

donde ρ es la densidad del medio y la constante que establece la igualdad depende del sistema particular.

Dado un sistema podemos calcular ambas fuerzas y compararlas, digamos, obteniendo su razón (omitiendo constantes poco relevantes):

$$\frac{\rho(rv)^2}{\mu rv} = \frac{\rho rv}{\mu} \quad (1.5.3)$$

Si sus respectivos valores numéricos fueran iguales (o al menos muy cercanos), podríamos asegurar que la expresión 1.5.1 es muy buena aproximación de la expresión 1.5.2. En cambio, si sus valores numéricos fueran distintos, diríamos que una de las expresiones no es adecuada para describir al sistema aunque no es claro cómo podríamos determinar cuál es la adecuada a partir de esta comparación.

Una de las aportaciones del físico irlandés Osborne Reynolds (1842-1912) fue señalar que el número $\rho rv/\mu$ es la razón entre las *fuerzas inerciales* y las *fuerzas viscosas* que afectan a un objeto inmerso en un medio con densidad ρ y viscosidad μ [22]. A este número se le conoce como *número de Reynolds*.

Si el número de Reynolds es muy grande, las fuerzas inerciales son mucho mayores que las viscosas. Para fijar ideas sobre lo que quiere decir esto, tomemos como ejemplo el aire que nos rodea. A una atmósfera de presión y a una temperatura de $20^\circ C$ la razón ρ/μ del aire

tiene un valor²³ de $1.5 \times 10^5 \text{ s/m}^2$. Si pensamos en un objeto con una velocidad del orden de 1 m/s (como podría ser alguien patinando en hielo tranquilamente) y con un radio del orden de un metro, su número de Reynold sería del orden de 10^5 , es decir, un número grande. Intuitivamente es claro que a nuestro patinador no le preocupa la viscosidad del aire, de hecho, a nosotros tampoco nos interesa. Si quisiéramos describir el movimiento del patinador, descubriríamos que las leyes de Newton son un modelo excelente.

Pensemos, por otro lado, en una bacteria inmersa en agua. Para este sistema r es del orden de un micrómetro, ρ/μ es del orden de 10^6 s/m^2 y v es del orden de diez micrómetros por segundo. Así, el número de Reynolds de este sistema es del orden de 10^{-5} , lo que significa que las fuerzas inerciales son despreciables con respecto a las viscosas pues tienen magnitudes 10^{-5} veces menores [22]. Estamos acostumbrados a pensar y a experimentar a las fuerzas como fenómenos que causan una aceleración, es decir, fenómenos que hacen apreciable la inercia de un objeto, sin embargo, en este tipos de sistemas en los que las partículas son tan pequeñas y lentas, carece de sentido hablar de la inercia de un cuerpo pues las fuerzas que *invocan* a esta propiedad son despreciables. Un avión se mueve acelerando las masas de aire a su alrededor, en cambio, una bacteria se mueve por la resistencia, que presenta el medio a su alrededor, a fluir. Veamos si podemos describir este comportamiento matemáticamente.

Consideremos un objeto pequeño, que se mueve en agua. Su ecuación de movimiento sería:

$$\dot{v} = -6\pi\mu r v(t) \quad (1.5.4)$$

Entonces

$$v(t) = v_o e^{-t/\tau} \quad (1.5.5)$$

donde $\tau \equiv m/6\pi\mu r = 2\rho r^2/9\mu$. Con ρ la densidad de la bacteria que podemos suponer igual a la del agua.

Así, para un radio de un micrómetro, τ es del orden de 10^{-7} segundos. Es decir, su velocidad tiende a cero en un microsegundo. Esto nos permite concluir que, para sistemas con número de Reynolds bajo, cualquiera que sea la velocidad inicial de una partícula podemos tomarla como sensiblemente cero. Esto último tiene una implicación adicional: Si consideramos que v_o es muy pequeño, entonces $v(t)$ es sensiblemente cero en todo tiempo, por lo tanto $\dot{v}(t)$ es sensiblemente cero, en virtud de la ecuación 1.5.4.

²³Información obtenida de Fluid Properties Calculator. (1997). Microelectronics Heat Transfer Laboratory. Recuperado de: <http://www.mhlt.uwaterloo.ca/old/onlinetools/airprop/airprop.html>

Toda esta discusión, además de ser muy interesante, es muy importante en nuestro estudio del movimiento browniano por dos razones: Aunque no estamos diciendo nada del medio en el que está inmersa nuestro agente browniano, sí estamos considerando que, aunque esférico, es sensiblemente puntual, por lo que tiene un radio muy pequeño. La segunda razón es que el término de ruido que modela las fluctuaciones térmicas en la ecuación de Langevin, tiene distribución gaussiana con media cero, lo que significa que adquiere un valor usualmente muy pequeño. Esto quiere decir que los desplazamientos son pequeños haciendo, a su vez, que su velocidad sea baja. Estos dos factores hacen que nuestro sistema tenga una predisposición a tener un número de Reynolds bajo, por lo que la magnitud de las fuerzas inerciales es despreciable con respecto a la de las fuerzas viscosas. Apoyándonos en la discusión del párrafo anterior, esto último quiere decir que:

$$m\dot{v}(t) \approx 0 \quad \forall t \quad (1.5.6)$$

Utilizando este último resultado, podemos reescribir la ecuación 1.4.13 como:

$$\dot{x}(t) = \sqrt{2D}\xi_x(t) \quad (1.5.7)$$

A este tipos de sistemas, en los que la viscosidad del medio es suficientemente relevante como para mitigar a las fuerzas inerciales al grado de hacerlas despreciables en todo tiempo, les llamaremos *sobreamortiguados* y a la ecuación 1.5.5 le llamaremos *ecuación de Langevin para partículas en un sistema sobreamortiguado*. Veamos ahora qué podemos decir acerca de la difusión de este nuevo sistema.

Integrando la ecuación 1.5.5 obtenemos que:

$$x(t) = \sqrt{2D} \int_0^t \xi_x(s) ds + x_o \quad (1.5.8)$$

Calculemos primero, para completar nuestra descripción, el desplazamiento medio.

$$\begin{aligned} \langle x(t) - x_o \rangle_\xi &= \sqrt{2D} \int_0^t \int_{\mathbb{R}} \xi_x(s) P[\xi] d\xi ds \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.5.9)$$

Que es el mismo resultado que obtuvimos en 1.4.8 para la condición inicial $v_o = 0$. En este sistema sólo podemos considerar el caso en el que v_o es, a lo más, sensiblemente nula, pues justamente es una de las condiciones para asegurar que estamos en el límite sobreamortiguado.

Calculemos ahora el desplazamiento cuadrático medio.

$$\begin{aligned}
\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi &= 2D \int_0^t \int_0^t \int_{\mathbb{R}} \xi_x(s) \xi_x(r) P[\xi] d\xi ds dr \\
&= 2D \int_0^t \int_0^t \delta(s - r) ds dr \\
&= 2D \int_0^t dr \\
&= 2Dt
\end{aligned} \tag{1.5.10}$$

Hemos encontrado que en el límite sobreamortiguado y si $\xi_x(t)$ es δ -*correlacionado* (es decir, si se cumple la igualdad expresada en 1.4.3), el desplazamiento cuadrático medio de una partícula browniana es proporcional al tiempo. Esto nos indica que el régimen difusivo de este sistema abarca todo tiempo posible, a diferencia del caso que estudiamos en la sección anterior en donde pudimos observar que existía un régimen balístico a tiempos cortos y un régimen difusivo a tiempos largos. Este resultado es consistente con nuestra descripción de un sistema con número de Reynolds bajo. En la sección anterior expusimos que el régimen balístico está relacionado con un comportamiento newtoniano. Al omitir el término inercial, le hemos impedido a nuestra partícula describir una cinemática newtoniana, por lo que es natural que no aparezca un comportamiento balístico en el desplazamiento cuadrático medio.

Casi hemos completado la descripción del sistema final que nos interesa estudiar en esta tesis. Aún nos falta introducir un último elemento, la *autopropulsión*, para que podamos dar por terminado este marco teórico. Como veremos, el considerar que nuestro sistema se encuentra en el límite sobreamortiguado nos facilitará enormemente la tarea de plantear las ecuaciones de movimiento adecuadas. Así, demos inicio a la última sección de este capítulo.

1.6. La autopropulsión en el movimiento browniano sobreamortiguado

Consideremos primero un sistema de una partícula esférica inmersa en un medio de tal manera que la partícula no se puede trasladar y el único movimiento que puede realizar es girar entorno a su centro de masa. En el caso en el que la esfera se trasladaba, aparecía una fuerza entre su superficie y el medio que se oponía a su movimiento. Es de esperarse que en este caso aparezca de nuevo una fuerza de fricción entre el medio y la superficie de la esfera

que tienda a detener su movimiento rotacional y en analogía a la ley de Stokes, podemos pensar que esta fricción se manifiesta como una torca proporcional a la velocidad angular de la esfera. En particular, para nuestro caso de una partícula esférica girando lentamente y en un medio en equilibrio, la constante de proporcionalidad es de la siguiente forma:

$$f_{rot} = 8\pi\mu r^3, \quad (1.6.1)$$

donde μ es el coeficiente de fricción del medio, r es el radio de la esfera y a f_{rot} se le conoce como *coeficiente de fricción rotacional* [23].

Pensemos ahora que nuestra esfera fija sólo tiene un grado de libertad para rotar, es decir, sólo puede rotar al rededor de un único eje que pasa por su centro. Supongamos ahora que mediante algún mecanismo, nuestra esfera rota un ángulo ϕ a cada instante de tiempo pero el valor de ϕ es aleatorio. Podemos considerar que el mecanismo que genera las rotaciones son las colisiones entre las moléculas del medio y la esfera. Para que esta idea tenga sentido, necesitamos que la esfera sea lo suficientemente grande como para que las colisiones aporten una torca (es decir, necesitamos que tenga suficiente estructura para que pueda experimentar torcas externas), pero lo suficientemente ligera para que estas colisiones sean relevantes para su estado de movimiento. Bajo esta idea, podemos suponer que los cambios aleatorios en ϕ ocurren de la misma manera que los cambios en la posición de las partículas brownianas que hemos discutido hasta ahora. Así pues, un razonamiento análogo al que ya hemos expuesto nos conduciría al siguiente resultado:

$$\langle \Delta\phi^2 \rangle = 2D_\Omega t, \quad (1.6.2)$$

donde D_Ω es el *coeficiente de difusión rotacional* del sistema. De ahora en adelante, el coeficiente de difusión D del que hemos hablado hasta ahora y que expresamos en la ecuación 1.2.31, lo llamaremos *coeficiente de difusión traslacional* y lo denotaremos como D_B

Observemos además que el movimiento rotacional en una dimensión está asociado a un tipo de energía cinética y, por el teorema de equipartición de energía, el promedio de esta energía está relacionado con la cantidad $k_B T$. Esto nos lleva a pensar que el coeficiente de difusión rotacional puede expresarse de una manera similar a D_B , sólo que ahora es la fricción rotacional la que debe aparecer. Así pues, obtenemos que:

$$D_\Omega = \frac{k_B T}{8\pi\mu r^3} \quad (1.6.3)$$

De esta manera, continuando con nuestra comparación, podemos modelar los cambios en la

orientación de nuestra esfera a través de un término de ruido blanco gaussiano ξ_ϕ tal que

$$\phi(t) = \sqrt{2D_\Omega}\xi_\phi(t). \quad (1.6.4)$$

Es importante mencionar que, aunque ξ_ϕ , ξ_x y ξ_y tienen su origen en las mismas colisiones entre la partícula browniana y las partículas del medio, supondremos, por simplicidad, que son independientes entre sí.

Pensemos ahora que nuestra partícula esférica se puede mover de forma traslacional y rotacional, por simplicidad, consideremos que su movimiento traslacional está constreñido a dos dimensiones (por tanto su movimiento rotacional está constreñido a una dimensión). Por último supongamos que por algún mecanismo intrínseco a la partícula, ésta genera su propio movimiento (como puede ser una bacteria que utiliza sus flagelos para moverse) y utilicemos la dirección de esta *autopropulsión* para medir el cambio en la orientación de la partícula. A este tipo de partículas las llamaremos *partículas* (o *agentes*) *brownianas autopropulsados*, *activas* o simplemente *nadadores brownianos*. La única hipótesis que consideraremos sobre esta autopropulsión será que tenga una magnitud constante v_o , sin embargo, como la orientación de la partícula cambia en el tiempo, la dirección en la que ocurre este movimiento adicional evoluciona en el tiempo.

Expresar este nuevo elemento en el caso sobreamortiguado²⁴ es muy sencillo pues nuestra ecuación de Langevin (ecuación 1.5.7) es justamente una ecuación para la velocidad, así pues, para el caso bidimensional obtenemos:

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= \sqrt{2D_B}\xi_x(t) + v_o \text{Cos}(\phi(t)) \\ \dot{y}(t) &= \sqrt{2D_B}\xi_y(t) + v_o \text{Sen}(\phi(t)), \end{aligned} \quad (1.6.5)$$

donde $\phi(t)$ está dado por la ecuación 1.6.4.

Hemos obtenido así las ecuaciones de movimiento para una partícula browniana activa en el límite sobreamortiguado. Aunque las expresiones matemáticas para la evolución de la coordenada x y la coordenada y son distintas, por isotropía, deben tener las mismas propiedades

²⁴Para el caso más general, es decir, cuando los términos de inercia no son despreciables, podemos considerar una ecuación de movimiento de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} m\ddot{x}(t) &= -\gamma(v)\dot{x}(t) + \sqrt{2D_B}\xi_x(t) \\ m\ddot{y}(t) &= -\gamma(v)\dot{y}(t) + \sqrt{2D_B}\xi_y(t), \end{aligned}$$

donde $v \equiv \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2}$ y γ depende sólo de la rapidez de tal manera que $\gamma(v)v$ se mantiene constante (o, al menos, al rededor de un valor fijo) durante todo el proceso [27]

estadísticas, por lo que, nuevamente, podemos describir estas propiedades a partir de una sola variable. En particular describiremos a la variable x .

Para calcular el desplazamiento cuadrático medio de la coordenada x de la forma en que lo hemos hecho hasta ahora, necesitamos integrar las ecuaciones 1.6.5 y obtener el promedio sobre el ruido. Este procedimiento nos arroja las siguientes integrales:

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi &= 2D_B \int_0^t \int_0^t \int_{\mathbb{R}} \xi_x(s) \xi_x(r) P[\xi] d\xi ds dr + \\ &+ v_o^2 \int_0^t \int_0^t \int_{\mathbb{R}} \text{Cos}(\phi(s)) \text{Cos}(\phi(r)) P[\xi] d\xi ds dr + \\ &+ 2v_o \sqrt{2D_B} \int_0^t \int_0^t \int_{\mathbb{R}} \xi_x(s) \text{Cos}(\phi(r)) P[\xi] d\xi ds dr \end{aligned} \quad (1.6.6)$$

Lamentablemente, resolver estas integrales de forma directa no es sencillo. En las referencias [5, 24, 25] se presentan algunas ideas que los autores mencionan para calcular el desplazamiento cuadrático medio sin embargo, no es claro el procedimiento adecuado para resolver las integrales de la expresión 1.6.6. Por otro lado, en la referencia [26] sí hay un desarrollo explícito para encontrar la expresión del desplazamiento cuadrático medio pero, para nuestra inconveniencia, el procedimiento que siguen los autores es muy distinto al que nosotros hemos utilizado a lo largo de esta tesis.

Nosotros hemos tomado a $x(t)$ como una variable aleatoria y hemos calculado sus momentos estadísticos a partir de la función de densidad de probabilidad de los términos de ruido, sin embargo, no hemos mencionado nada acerca de una función de densidad propia de la misma variable $x(t)$. Tal acercamiento es posible, de hecho, a partir de la ecuación de Langevin se puede plantear una ecuación que describa la evolución temporal de la función de densidad de $x(t)$, tal ecuación se conoce como la *ecuación de Fokker-Planck*. Es a partir de esta ecuación que en la referencia [26] logran calcular el desplazamiento cuadrático medio bidimensional. Sin embargo, no es de nuestro interés en esta tesis desarrollar la teoría alrededor de esta ecuación, por lo que no haremos ningún cálculo para encontrar una expresión para $\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi$. En su lugar, tomaremos la expresión correspondiente directamente de las referencias [5, 24, 25], en las que exponen el desplazamiento cuadrático medio unidimensional. Así, tenemos que:

$$\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi = 2 \left(D_B + \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \right) t + \frac{2v_o^2}{D_\Omega^2} (e^{-D_\Omega t} - 1) \quad (1.6.7)$$

Veamos cómo se comporta la expresión 1.6.7 a tiempos cortos, es decir, para $t \ll 1/D_\Omega$.

Haciendo un desarrollo en serie del término $e^{-D_\Omega t} - 1$ al rededor del cero hasta primer orden, obtenemos:

$$\begin{aligned}\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi &\approx 2 \left(D_B + \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \right) t + \frac{2v_o^2}{D_\Omega^2} (-D_\Omega t) \\ &= 2 \left(D_B - \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \right) t\end{aligned}\tag{1.6.8}$$

Es decir, a tiempos muy cortos, el sistema tiene un comportamiento difusivo, sólo que ahora la constante de proporcionalidad entre $\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi$ y t depende tanto de la difusión traslacional y la difusión rotacional del sistema.

Para observar el comportamiento del sistema a tiempos cortos posteriores, tomemos el desarrollo en serie de $e^{-D_\Omega t} - 1$ hasta segundo orden:

$$\begin{aligned}\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi &\approx 2 \left(D_B + \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \right) t + \frac{2v_o^2}{D_\Omega^2} \left(-D_\Omega t + \frac{D_\Omega^2 t^2}{2} \right) \\ &= 2 \left(D_B - \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \right) t + v_o^2 t^2\end{aligned}\tag{1.6.9}$$

Obtenemos, en este caso, una corrección de segundo orden que se vuelve más y más relevante conforme el tiempo avanza. Así, obtenemos un comportamiento balístico para este régimen de tiempo.

Consideremos ahora el caso opuesto. Si tomamos $t \gg 1/D_\Omega$ el término $e^{-D_\Omega t}$ es despreciable, así que

$$\begin{aligned}\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi &\approx 2 \left(D_B + \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \right) t + \frac{2v_o^2}{D_\Omega^2} (-1) \\ &= 2D_B t + \frac{v_o^2}{D_\Omega} \left(t - \frac{2}{D_\Omega} \right) \\ &\approx 2D_B t + \frac{v_o^2}{D_\Omega} (t) \\ &= 2 \left(D_B + \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \right) t\end{aligned}\tag{1.6.10}$$

Hemos encontrado que a tiempos largos nuestro sistema con una partícula browniana auto-propulsada se comporta de la misma manera, al menos en términos de su difusión, que un

sistema con una partícula browniana pasiva, es decir, su desplazamiento cuadrático medio es proporcional al tiempo. Más aún, la forma de la última expresión en 1.6.10 ya no cambiará en el tiempo, por lo que la constante de proporcionalidad tampoco cambiará. Recordemos que nuestra definición de difusión era la razón del desplazamiento cuadrático medio entre $2t$, en este sentido, podemos aplicar esta misma definición y definir a $D_B + v_o^2/2D_\Omega$ como la *difusión efectiva* de un nadador browniano.

$$D_{eff} \equiv D_B + \frac{v_o^2}{2D_\Omega} \quad (1.6.11)$$

Por lo que a tiempos largos el desplazamiento cuadrático medio de una partícula browniana activa es:

$$\langle (x(t) - x_o)^2 \rangle_\xi \approx 2D_{eff}t \quad (1.6.12)$$

Durante este capítulo hemos encontrado expresiones que nos ayudan a entender la forma en que se mueven las partículas brownianas usuales y las autopropulsadas. No tenemos forma de predecir una trayectoria exacta pero sí podemos predecir la distancia promedio que mantiene nuestra partícula con un punto particular de referencia²⁵. Las expresiones 1.5.10 y 1.6.12 nos dicen que este tipo de partículas se alejarán infinitamente de este punto de referencia pues el desplazamiento cuadrático medio, y por lo tanto su raíz cuadrada, tiende a infinito conforme el tiempo tiende al infinito. Sin embargo, si pensamos en nuestro ejemplo de una gota de colorante en un vaso, es claro que las partículas de colorante no se alejan infinitamente. Esto se debe no a una falla en nuestra teoría, sino porque en este ejemplo hay un elemento adicional: el vaso. De alguna forma el vaso delimita el espacio al que puede acceder las partículas de colorante y modifican su movimiento.

A lo largo de este capítulo nos hemos dedicado a entender el movimiento de partículas brownianas pero nunca tomamos en cuenta la presencia de algún tipo de confinamiento que delimite su espacio accesible. Lo que sigue ahora es justamente estudiar este tipo de sistemas. Estudiarlos analíticamente representa un gran problema, por lo que tendremos que recurrir a simulaciones numéricas para poder seguir avanzando en nuestro estudio. Así pues, demos por concluido este capítulo e iniciemos el próximo.

²⁵Esta distancia es simplemente la raíz cuadrada del desplazamiento cuadrático medio

Capítulo 2

Movimiento browniano confinado

Durante toda nuestra discusión previa sobre difusión y movimiento browniano, hemos considerado que las partículas se mueven sin limitaciones por el espacio. Incluso en nuestro ejemplo recurrente de la gota de colorante en un vaso de agua, nunca mencionamos si el vaso, como contenedor, le brinda alguna propiedad al sistema. Para efectos prácticos, el tamaño de las moléculas y sus desplazamientos son despreciables comparados con las dimensiones de un vaso convencional, por lo que al describir el movimiento de un agente browniano, activo o pasivo, podemos obviar la frontera del recipiente. Sin embargo, aunque un vaso parezca un contenedor infinito para una molécula, nuestra experiencia cotidiana nos sugiere que la frontera sí tiene un papel importante en el fenómeno de la difusión.

Si colocamos una gota de colorante en un vaso con agua, con el paso del tiempo veremos que el colorante se difundirá hasta formar una mezcla homogénea con el agua. Sabemos que esta condición se alcanzará porque el sistema (gota más vaso con agua) tiende a su equilibrio termodinámico, lo se puede entender como que cada volumen infinitesimal tiene que ser indistinguible del resto de la substancia. En términos más intuitivos, después de un tiempo dejaremos de ver gradientes de color, lo que nos sugiere, hasta donde nuestros sentidos perciben, que el colorante se distribuyó uniformemente.

Por otro lado, vertemos una gota de colorante en un lago (o en una alberca, para no contribuir a la contaminación del medio ambiente), después de un tiempo suficientemente largo, no veremos indicios del colorante que agregamos. Al igual que en el caso del vaso, este sistema también tiende al equilibrio termodinámico y buscará que el colorante esté homogéneamente distribuido, sin embargo, la cantidad disponible de agua es tan grande que difícilmente podremos distinguirlo de un sistema similar al que no le hayamos agregado colorante. Con el paso del tiempo las moléculas se alejarán tanto entre sí y de su posición inicial que serán

indetectables a nuestros sentidos.

Así, para una cantidad fija de soluto y para el caso de movimiento browniano sin actividad, el tamaño del contenedor parece tener relevancia a tiempos suficientemente largos pues está relacionado con la cantidad de solvente disponible, sin embargo, sería adecuado poder llegar a estas conclusiones cuantitativamente. Lo que haremos a lo largo de este capítulo será explorar la difusión de partículas brownianas activas y pasivas cuando están confinadas en una región particular del espacio en el caso sobreamortiguado. Para hacerlo, en lugar de recurrir a métodos analíticos, haremos un tratamiento numérico de las ecuaciones de Langevin y las implementaremos, junto con las condiciones de frontera adecuadas, mediante un programa computacional. Así pues, empecemos discutiendo la forma adecuada de discretizar las ecuaciones de Langevin.

2.1. La forma discreta de las ecuaciones de Langevin

Consideremos el caso sobreamortiguado para un agente browniano inmerso en un fluido en dos dimensiones. Ya sabemos que para cada coordenada, las ecuaciones que describen su movimiento son las ecuaciones de Langevin que obtuvimos en el capítulo uno (expresión 1.5.7). Para el cambio en la posición en x tenemos:

$$\dot{x}(t) = \sqrt{2D}\xi_x(t) \quad (2.1.1)$$

y sabemos que el término $\xi_x(t)$ es un proceso de ruido blanco gaussiano.

Durante parte del capítulo anterior estudiamos la relevancia del desplazamiento cuadrático medio de la partícula pues esta cantidad nos da información de qué tan rápido se aleja una partícula de su posición inicial (o alguna otra posición de referencia) y nos permite calcular directamente la constante de difusión del sistema. Si queremos además observar la evolución temporal de estas cantidades, necesitamos poder reconstruir la trayectoria de nuestra partícula a partir de las ecuaciones de Langevin. Para lograr esto, utilizaremos el método de diferencias finitas para discretizar las ecuaciones 2.1.1, pues este método nos permite aproximar la solución $x(t)$ por una secuencia discreta de valores $x_i \equiv x(t_i)$, que es la solución de una ecuación de diferencias finitas evaluada en intervalos regulares de tiempo $t_i \equiv i\Delta t$ suficientemente pequeños [29].

Así, la derivada de la posición respecto al tiempo la podemos aproximar por:

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} \quad (2.1.2)$$

La parte más delicada de este proceso es la forma de discretizar el término de ruido blanco. Para ello, recordemos que $\xi_x(t)$ es un proceso continuo que cumple con tener media $\langle \xi_x(t) \rangle = 0$ y varianza $\langle \xi_x^2(t) \rangle = 1$ (con dimensión de $tiempo^{-1}$) para toda t . Además, debido a la gran complejidad del fenómeno que está detrás de este proceso, hemos aceptado que para cualesquiera dos tiempo t_1 y t_2 , $\langle \xi_x(t_1)\xi_x(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$, también sabemos que este proceso no es continuo, por lo que no nos es posible aproximarlos por su valor instantáneo a cada tiempo t_i .

Nos enfrentamos a un problema delicado. Es crucial que nuestro tratamiento discreto imite las propiedades de ξ_x , pues es un elemento clave en nuestro modelo del movimiento browniano. Sin embargo, sus propiedades nos impiden darle el mismo tratamiento que le dimos a la derivada de $x(t)$. Para poder resolver este problema, debemos recordar que para cada t $\xi_x(t)$ tiene el comportamiento de una variable aleatoria con distribución gaussiana, así, proponemos utilizar una secuencia discreta de números aleatorios ξ_i que tenga las mismas propiedades que $\xi_x(t)$ [29].

Como ya hemos dicho, visto como un proceso, el promedio temporal de ξ_x es cero. Una forma de expresar esta propiedad es mediante la siguiente integral:

$$\langle \xi_x(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \xi_x(t) dt = 0, \quad (2.1.3)$$

donde T es el tiempo total de observación.

Si queremos que la secuencia ξ_i se pueda interpretar como el proceso $\xi_x(t)$, necesitamos que cumplan la versión discreta de la integral 2.1.3, es decir:

$$\frac{1}{T} \sum_{i=1}^N (\xi_i \Delta t) = 0, \quad (2.1.4)$$

donde Δt es una partición del tiempo total de observación T , de tal manera que $T = N\Delta t$. Substituyendo esta expresión para T en la expresión anterior obtenemos:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N\Delta t} \sum_i^N (\xi_i \Delta t) &= \frac{\sum_{i=1}^N (\xi_i \Delta t)}{\Delta t} \\
&= \frac{\Delta t \sum_{i=1}^N \xi_i}{\Delta t} \\
&= \frac{\Delta t \langle \xi_i \rangle_E}{\Delta t} \\
&= \langle \xi_i \rangle_E,
\end{aligned}$$

donde $\langle \xi_i \rangle_E$ es el valor medio de ξ_i tomado sobre el ensamble (es decir, sobre el conjunto de las ξ_i). De esta manera, hemos expuesto que la secuencia de números aleatorios ξ_i deben cumplir: $\langle \xi_i \rangle_E = 0$

Por otro lado, necesitamos que los números aleatorios de nuestra secuencia no estén correlacionados. Una forma en la que podemos expresar esto es como:

$$\langle \xi_i \xi_j \rangle_E = \delta_{ij},$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. Observemos que la expresión anterior no tiene la dimensión adecuada, sin embargo, en breve resolveremos este asunto.

Esta última expresión, además de indicar que ξ_i y ξ_j no están correlacionados siempre y cuando $i \neq j$. Si ahora consideramos a Δt sensiblemente cero, esperaríamos poder recuperar el mismo comportamiento que tiene $\xi_x(t)$. Es aquí donde se vuelve importante una de las propiedades de la función delta de Dirac. Recordemos que en el capítulo uno mencionamos que esta delta se puede entender como el límite de una distribución gaussiana cuando su varianza tiende a cero.

$$\delta(x - a) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(x-a)^2/2\sigma^2}.$$

Si tomamos el caso $x = a$, obtenemos que

$$\delta(0) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}.$$

Ignorando el factor $(2\pi)^{-1/2}$, que sólo es un factor de normalización, la delta de Dirac se puede aproximar como el inverso de algo que tiende a cero justo en la región en la que es distinta de cero. Si queremos que $\langle \xi_i \xi_j \rangle_E$ imite a la delta de Dirac cuando Δt sea muy pequeña y que tenga la dimensión adecuada, lo más natural es pedir que estos números aleatorios cumplan:

$$\langle \xi_i \xi_j \rangle_E = \frac{\delta_{ij}}{\Delta t}$$

Por lo tanto, debe cumplirse que:

$$\begin{aligned}\langle \xi_i \rangle_E &= 0 \\ \langle (\xi_i)^2 \rangle_E &= \frac{1}{\Delta t}\end{aligned}\tag{2.1.5}$$

Así pues, proponemos que la secuencia ξ_i sea una secuencia de números aleatorios independientes w_i (la independencia garantiza que no están correlacionados) distribuidos normalmente (escogemos esta distribución porque $\xi_x(t)$ tiene un comportamiento similar para cada t) con media cero, varianza 1 y escalados¹ por un factor de $1/\sqrt{\Delta t}$ para preservar las propiedades 2.1.5, es decir:

$$\xi_i = \frac{w_i}{\sqrt{\Delta t}}\tag{2.1.6}$$

De esta manera, podemos utilizar las expresiones 2.1.2 y 2.1.6 para reescribir la ecuación 2.1.1 como:

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} = \sqrt{2D} \frac{w_i}{\sqrt{\Delta t}},$$

de donde se sigue la siguiente expresión:

$$x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t} w_i\tag{2.1.7}$$

A partir de una posición inicial x_o y de un valor para D , se puede usar la expresión 2.1.7, y una similar para la coordenada y , para simular la trayectoria de una partícula browniana en un sistema sobreamortiguado en dos dimensiones. Veamos ahora el caso para un nadador browniano.

En el límite sobreamortiguado, las ecuaciones de movimiento para un nadador browniano en dos dimensiones son:

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= v_o \text{Cos}(\phi(t)) + \xi_x(t) \\ \dot{y}(t) &= v_o \text{Sen}(\phi(t)) + \xi_y(t) \\ \dot{\phi}(t) &= \xi_\phi(t),\end{aligned}\tag{2.1.8}$$

¹El factor $(2\pi)^{-1/2}$ que ignoramos en el párrafo anterior está contenido en la propia distribución de las w_i , por lo que seguimos considerando probabilidades normalizadas

donde, nuevamente, $\xi_x(t)$ y $\xi_\phi(t)$ pueden describirse en términos de ruido blanco gaussiano ξ_x y ξ_ϕ

$$\xi_x(t) = \sqrt{2D_B}\xi_x \quad \xi_\phi = \sqrt{2D_\Omega}\xi_\phi, \quad (2.1.9)$$

donde D_B es la constante de difusión traslacional (la misma que aparece para el movimiento browniano usual y que hasta ahora habíamos denotado como D) y D_Ω es la constante de difusión rotacional. Cabe señalar que $\xi_x(t)$ y $\xi_\phi(t)$ son independientes.

Utilizando los mismos argumentos que para el caso de movimiento browniano, podemos discretizar las ecuaciones 2.1.8 de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} &= v_o \cos(\phi_i) + \sqrt{2D_B} \frac{w_{xi}}{\sqrt{\Delta t}} \\ \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta t} &= v_o \text{sen}(\phi_i) + \sqrt{2D_B} \frac{w_{yi}}{\sqrt{\Delta t}} \\ \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{\Delta t} &= \sqrt{2D_\Omega} \frac{w_{\Omega i}}{\sqrt{\Delta t}}, \end{aligned}$$

si y sólo si

$$\begin{aligned} x_i &= x_{i-1} + v_o \cos(\phi_i) \Delta t + \sqrt{2D_B \Delta t} w_{xi} \\ y_i &= y_{i-1} + v_o \text{sen}(\phi_i) \Delta t + \sqrt{2D_B \Delta t} w_{yi} \\ \phi_i &= \phi_{i-1} + \sqrt{2D_\Omega \Delta t} w_{\Omega i}, \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

donde w_{xi} y $w_{\Omega i}$ son una secuencia de números aleatorios independientes, distribuidos normalmente, con media cero, varianza 1 y adimensionales.

Para poder utilizar las ecuaciones 2.1.10, necesitamos dar dos condiciones iniciales, x_o y ϕ_o , y determinar el valor de los parámetros D_B , D_Ω y v_o . En un sentido práctico, resulta engorroso tener que determinar el valor de tres parámetros diferentes e irlos cambiando para describir distintos sistemas. Resulta atractivo hacer un reescalameinto de las ecuaciones 2.1.10 para agrupar estos tres parámetros en uno solo.

De las ecuaciones 2.1.8 podemos observar que la única variable independiente es el tiempo. El procedimiento más usual es determinar una nueva unidad de tiempo, t' que dependa de nuestros tres parámetros D_B , D_Ω y v_o . Dado que ϕ es el argumento de la función coseno, podemos observar de la tercera ecuación en 2.1.10 que debe ser una cantidad adimensional;

por lo tanto, D_Ω tiene dimensiones de $tiempo^{-1}$. Por un argumento similar, sabemos que D_B tiene dimensiones de $distancia^2 \cdot tiempo^{-1}$ y v_o es una velocidad, por lo que su dimensión es $distancia/tiempo$. Así pues, queremos que t' sea de la forma

$$t' = D_\Omega^\alpha D_B^\beta v_o^\gamma$$

para algunos coeficientes α, β, γ .

La elección de coeficientes más inmediata, no necesariamente única, es $\alpha = -1, \beta = \gamma = 0$. Así, nuestra nueva unidad de tiempo, que es una forma natural de medir el tiempo en este sistema físico, es $t' = 1/D_\Omega$. De esta manera, reescalando nuestra variable t , obtenemos la variable $\bar{t} \equiv t/t' = D_\Omega t$, la cual es adimensional y da una medida del tiempo en unidades de t' . Lo que ahora necesitamos es una función \bar{x} de \bar{t} que mida distancias. Adicionalmente, podemos pedir que esta nueva función sea adimensional, esto quiere decir que necesitamos una unidad de distancia x' natural de este sistema tal que

$$\bar{x}(\bar{t}) \equiv \frac{x(t)}{x'}$$

con

$$x' = D_\Omega^\delta D_B^\epsilon v_o^\zeta$$

para algunos exponentes δ, ϵ, ζ . Dado que ya tenemos a D_Ω^{-1} como nuestra unidad de tiempo, lo más natural es elegir $\delta = -1, \zeta = 1$ y $\epsilon = 0$. Por lo tanto

$$x' = \frac{v_o}{D_\Omega}$$

Una pregunta natural que surge después de todo este desarrollo es si las magnitudes t' y x' tienen algún significado físico. Para poder responder esta pregunta, necesitamos recordar la expresión en la que introdujimos al coeficiente de difusión rotacional (expresión 1.6.2):

$$\langle \Delta\phi^2 \rangle = 2D_\Omega t.$$

Así, después de D_Ω^{-1} unidades de tiempo, el cambio cuadrático de la orientación del nadador (respecto a la orientación media) será, en promedio, de 2 *radianes*. Es decir, después de D_Ω^{-1} unidades de tiempo, la orientación final del nadador diferirá (en promedio) $\sqrt{2}$ *radianes* de su orientación inicial². Con esto en mente, el significado de x' es sencillo de deducir. Dado

²Pudimos haber propuesto $t' \equiv 2/D_\omega$ para que después de una unidad de tiempo la desviación cuadrática media de la orientación fuese *un radián*, sin embargo esa elección es a gusto personal y en esta tesis consideraremos a t' como en D_Ω^{-1} .

que v_o es la rapidez de nado, v_o/D_Ω representa la distancia que recorre nuestro nadador (sin considerar los efectos de ruido traslacional) antes de que su orientación cambie $\sqrt{2}$ radianes. A esta distancia se le conoce como *longitud de persistencia*, mientras que a t' se le conoce como *tiempo de persistencia*.

Lo que sigue es replantear las ecuaciones 2.1.9 en términos de nuestras nuevas variables adimensionales. Sabemos que, por construcción, se debe cumplir que $x(t) = x'\bar{x}(\bar{t}(t))$ (donde $\bar{t}(t) = D_\Omega t$). Introduciendo una función de la dirección de la autopropulsión reescalada $\bar{\phi}$ tal que $\phi(t) = \bar{\phi}(\bar{t}(t))$ y aplicando la regla de la cadena de la derivación obtenemos que

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= v_o \frac{d\bar{x}}{d\bar{t}} \\ \dot{\phi}(t) &= D_\Omega \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{t}}\end{aligned}\tag{2.1.11}$$

Substituyendo en la forma discreta de las ecuaciones 2.1.8 obtenemos:

$$\begin{aligned}v_o \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_{i-1}}{\Delta\bar{t}} &= v_o \text{Cos}(\bar{\phi}_i) + \sqrt{2D_B} \frac{w_{xi}}{\sqrt{\Delta\bar{t}}} \\ D_\Omega \frac{\bar{\phi}_i - \bar{\phi}_{i-1}}{\Delta\bar{t}} &= \sqrt{2D_\Omega} \frac{w_{\Omega i}}{\sqrt{\Delta\bar{t}}},\end{aligned}$$

si y sólo si

$$\begin{aligned}\bar{x}_i &= \bar{x}_{i-1} + \Delta\bar{t} \text{Cos}(\bar{\phi}_i) + \sqrt{\frac{2D_B(\Delta\bar{t})^2}{v_o^2 \Delta\bar{t}}} w_{xi} \\ \bar{\phi}_i &= \bar{\phi}_{i+1} + \sqrt{\frac{2D_\Omega(\Delta\bar{t})^2}{(D_\Omega)^2 \Delta\bar{t}}} w_{\Omega i}\end{aligned}$$

Recordando que $\bar{t} = D_\Omega t$ y haciendo un poco de álgebra sobre las expresiones anteriores, podemos llegar a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\bar{x}_i &= \bar{x}_{i-1} + \Delta\bar{t} \text{Cos}(\bar{\phi}_i) + \sqrt{2D\Delta\bar{t}} w_{xi} \\ \bar{\phi}_i &= \bar{\phi}_{i+1} + \sqrt{2\Delta\bar{t}} w_{\Omega i},\end{aligned}\tag{2.1.12}$$

donde, abusando un poco de la notación

$$D \equiv \frac{D_B D_\Omega}{v_o^2} \quad (2.1.13)$$

De esta forma, hemos agrupado a los tres parámetros que definen nuestro sistema en uno solo, el parámetro D de la expresión 2.1.13. Hemos encontrado, de esta manera, una forma más sencilla de simular las trayectorias pues sólo debemos dar dos condiciones iniciales y un valor para el parámetro D .

Las ecuaciones 2.1.7 y 2.1.12 son las expresiones que usaremos para realizar simulaciones de una partícula browniana y un nadador browniano respectivamente. Lo que sigue, entonces, es implementarlas en un programa de computadora. Como ya hemos mencionado, nos interesa investigar los efectos de una frontera en la difusión de estas partículas. Como primer caso, consideremos que nuestra partícula se encuentra confinada en un círculo.

2.2. La difusión en el interior de un círculo

Consideremos el siguiente sistema: Una partícula browniana inmersa en una sustancia contenida en un recipiente circular de radio R . Es importante notar que consideraremos una dinámica en dos dimensiones x & y , para esto, nos es indiferente lo que ocurra con la componente z del movimiento. Sin problemas podemos suponer que nuestro recipiente es un cilindro largo y que nos interesa la proyección del movimiento sobre un plano perpendicular al eje axial del cilindro ³. Para poder modelar adecuadamente este nuevo sistema, necesitamos saber qué pasa, físicamente, cerca de las fronteras. Para esto, consideraremos las siguientes suposiciones:

1. Las dimensiones del recipiente son mucho mayores que las de la partícula o nadador browniano que estamos observando.
2. Son rígidas.
3. Son completamente lisas y entre ellas y nuestro agente browniano no hay fricción⁴.
4. El fluido contenido en el recipiente no presenta efectos de capilaridad en las paredes es decir, los términos de ruido ξ_ϕ , ξ_x y ξ_y no cambian sus propiedades cerca de la frontera.

³Por supuesto que este sistema nos sirve sólo si suponemos que los efectos gravitacionales son despreciables. En caso de que no lo fueran, aparecerían fenómenos de sedimentación cuyos efectos están fuera del alcance de esta tesis.

⁴Para que esto se cumpla, necesitamos que nuestro agente browniano también sea liso.

Si nuestro recipiente es mucho más grande que nuestra partícula, cerca de las fronteras el agente browniano no percibe la curvatura de las paredes. De esta manera, si llega a ocurrir una colisión con el recipiente, podemos aproximar el borde por una línea recta tangente al punto en donde ocurrió el impacto. De esta manera, como se muestra en la figura 2.1, al momento de un impacto podemos descomponer la velocidad la partícula en dos, una componente paralela a esta recta tangente (v_{\parallel}) y otra componente ortogonal (v_{\perp}).

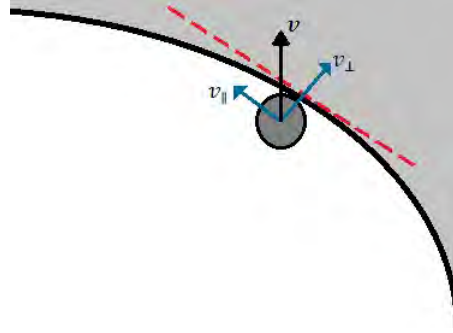


Figura 2.1: Esquema en el que se muestra la descomposición vectorial de la velocidad de la partícula justo al momento del contacto con la frontera. Se muestra en rojo la línea tangente a la frontera en el punto de contacto.

Suponer que las fronteras son rígidas, nos permite afirmar que no pueden deformarse durante las colisiones. Si además suponemos que nuestra partícula también es rígida y que no hay fricción entre ella y las paredes, debe conservarse el momento lineal y la energía cinética del sistema al momento del impacto. Respecto al movimiento de nuestro agente, esto implica que v_{\parallel} permanece constante al instante siguiente de la colisión mientras que para la componente restante tenemos las siguientes ecuaciones⁵:

$$v_{\perp final} = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1}v_{\perp} \quad y \quad v_{recipiente} = \frac{2\gamma}{\gamma + 1}v_{\perp},$$

donde $\gamma \equiv \frac{masa_{particula}}{masa_{recipiente}}$. Si suponemos, y no es difícil, que $masa_{recipiente} \gg masa_{particula}$, podemos hacer una aproximación a primer orden de las dos expresiones anteriores, lo que nos lleva a que

$$v_{\perp final} = -v_{\perp} \quad y \quad v_{recipiente} = 0 \quad (2.2.1)$$

⁵La primera ecuación corresponde a la velocidad final de la partícula mientras que la segunda corresponde a la velocidad que adquiere el recipiente en la dirección de v_{\perp} .

A partir de las condiciones 2.2.1 y recordando que v_{\parallel} se conserva, obtenemos la información necesaria para determinar la dirección del movimiento de nuestra partícula después de encontrar a la frontera. Lo que sigue es determinar el punto final de la partícula después del choque.

Antes de encontrar las paredes del recipiente, la partícula se trasladaba por una línea del orden de la longitud de persistencia del sistema. Sin embargo, antes de terminar su traslado, se encontró con una barrera impenetrable en la que impactó y se reflejó. La distancia que recorrerá desde el punto de contacto con la barrera hasta el punto en el que las fluctuaciones térmicas del medio cambiarán su estado de movimiento, debe ser estadísticamente consistente con el camino libre medio del sistema. Esto quiere decir que la suma de ambos trayectos (del punto inicial al punto de contacto y del punto de contacto al punto final) debe ser del orden del camino libre medio. Así, podemos modelar los rebotes con las fronteras como una reflexión sobre la línea tangente que usamos para aproximar el borde del recipiente. La figura 2.2 contiene un esquema de este proceso para brindar mayor claridad a lo que acabamos de describir.

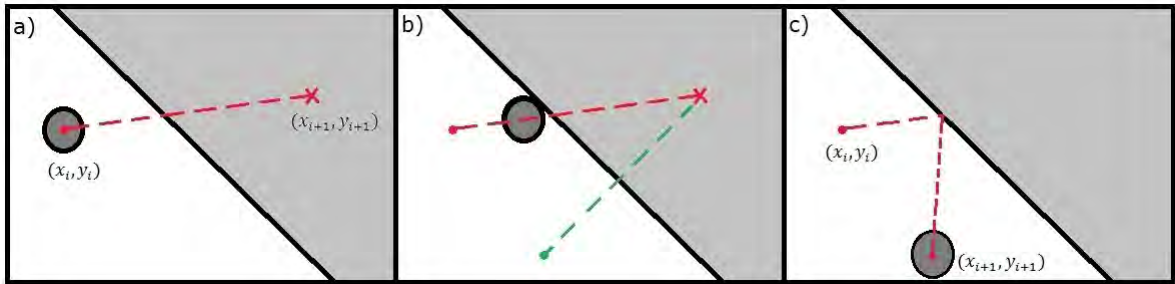


Figura 2.2: Esquema en el que se muestra el proceso de reflexión de la posición actualizada de una partícula para mantenerla dentro del confinamiento.

Nuestra hipótesis sobre la forma esférica de nuestra partícula browniana y sobre la ausencia de fricción entre la partícula y las fronteras, tienen una implicación más en nuestra forma de modelar el sistema. Desde un sistema de referencia fijo en la frontera uno observará, durante una colisión, que el centro de masa de la partícula y el punto de contacto con la frontera se mueven de forma paralela. Esto significa que nuestra partícula no rota y no cambia su orientación a causa de una colisión con los bordes del canal [2]. Para el caso de una partícula browniana usual, esta propiedad del sistema no tiene mucha relevancia. Sin embargo, en el caso de una partícula autopropulsada esta propiedad sí es relevante pues al llegar a su posición final después de la colisión, el nadador tiene la misma orientación ϕ_i con la que llegó a la frontera, es decir, el cálculo de la nueva dirección ϕ_{i+1} lo haremos de manera usual. Nuevamente, en la figura 2.3 se esquematiza este proceso para clarificarlo.

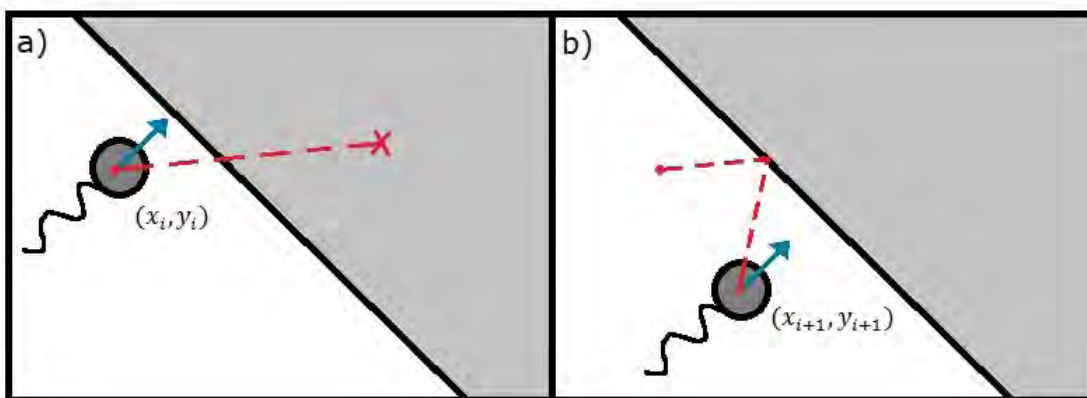


Figura 2.3: Esquema en el resultado de aplicar las condiciones para mantener a una partícula browniana dentro de la región de confinamiento a una partícula browniana activa. Se observa que la dirección inicial de la autopropulsión (en la figura (a)), indicada en color azul, no cambia después de la reflexión (figura (b)).

Estas condiciones nos permiten elucubrar sobre las diferencias entre el sistema con una partícula browniana usual y el sistema con una partícula browniana activa. En el caso sin actividad, después de rebotar con las fronteras, la partícula se trasladará en alguna dirección arbitraria. En el caso activo, la autopropulsión tendrá una dirección aleatoria pero, por la forma en que estos cambios están distribuidos, muy cercana a la anterior, por lo que podemos suponer que el nuevo traslado acercará a la partícula hacia la frontera nuevamente.

La última hipótesis que mencionamos, sobre la capilaridad, es para mantener la homogeneidad del espacio accesible. Esto es, no importa dónde se encuentre la partícula (ya sea cerca o lejos de las fronteras) las fluctuaciones térmicas y el movimiento molecular que genera el movimiento browniano son idénticas en todo el espacio. Otra forma de expresar esta propiedad es suponiendo que nuestros términos de ruido ξ_x y ξ_ϕ no son función de la posición, sólo del tiempo.

Ahora que ya hemos descrito con detalle el sistema con el que trataremos, debemos recordar que nuestro interés radica en describir la difusión de esta partícula y, en particular, tratar de determinar los efectos de confinamiento cuando nuestra partícula es un nadador activo. Para lograr esto, implementé un programa de computadora, en lenguaje C, cuyo código anexo en el apéndice D. Antes de exponer y discutir los resultados obtenidos, conviene entender lo que hace el programa paso a paso.

Descripción del programa “circulo_ensamble.c”

El propósito del programa `circulo_ensamble.c` es el de simular un ensamble de K partículas brownianas, confinadas en un círculo de radio R . Con pequeñas modificaciones en el código se puede establecer si este ensamble será de partículas brownianas usuales o activas. Esencialmente, el programa está dividido en cuatro partes: el establecimiento de los parámetros del sistema, la integración de las ecuaciones de Langevin, la implementación de las condiciones a la frontera y por último, el cálculo del desplazamiento cuadrático medio. Así pues, veamos cada parte con calma.

En la primera parte, se establece el valor del parámetro D , el valor del intervalo Δt , el valor del tiempo total de “observación” T y el radio del círculo, R , en el que está confinado el movimiento. Adicionalmente, se implementaron varias instrucciones que permiten que en una sola ejecución del programa, se repitan los cálculos para I valores D y para J radios. A su vez, se establecen las condiciones iniciales de la posición x_o y y_o .

La segunda parte consiste en la integración de forma numérica la ecuación de Langevin para cada componente, mediante una actualización de las posiciones y de la orientación, es decir, se implementan las expresiones en 2.1.10. Para la generación de números aleatorios con distribución gaussiana, media cero y varianza 1, utilizamos el método de Box-Müller⁶.

Para implementar las condiciones a la frontera, primero debemos determinar si la actualización de la posición quedó fuera o dentro de nuestra región accesible. Para esto, dada una posición actualizada (x_{i+1}, y_{i+1}) , calculamos los parámetros de la recta que una a este nuevo punto con la posición anterior (x_i, y_i) , es decir, su pendiente M y su ordenada al origen O . Posteriormente, calculamos los puntos de intersección entre esta recta y la ecuación del círculo que coincide con la frontera del espacio accesible. A estos puntos los hemos nombrado $(X1, Y1)$ y $(X2, Y2)$ y para encontrarlos debemos resolver una ecuación de la forma

$$\sqrt{R^2 - x^2} = Mx + O,$$

de donde se sigue que

⁶Este método consiste en calcular dos números con distribución uniforme en el intervalo $(0, 1]$, u y v . A partir de estos números se obtienen otros dos con distribución gaussiana con media cero y varianza 1, r y s , aplicando las siguientes transformaciones: $r = \sqrt{-2\ln(u)}\text{Cos}(2\pi v)$ y $s = \sqrt{-2\ln(v)}\text{Sen}(2\pi v)$

$$X_{1,2} = \frac{-2OM \pm \sqrt{(2OM)^2 - 4(1+M^2)(O^2 - R^2)}}{2(1+M^2)} \quad (2.2.2)$$

$$Y_{1,2} = MX_{1,2} + O$$

Es importante observar que el denominador $2(1+M^2)$ es positivo en todos los casos. Así, podemos imponer que X_1 sea mayor que X_2 siempre. A diferencia de lo que pudiera parecer, esta imposición no es un capricho, al contrario, nos permitirá determinar de forma sistemática si el punto (x_{i+1}, y_{i+1}) está dentro de la región accesible o no. Supongamos que tomamos un punto x en la recta y que cumple la desigualdad $X_2 < x < X_1$. Substituyendo las expresiones en 2.2.2 para X_1 y X_2 , y haciendo un poco de álgebra, podemos obtener que

$$\begin{aligned} R^2 - x^2 &> (Mx + O)^2 \\ \text{si y sólo si} & \\ + \sqrt{R^2 - x^2} &> Mx + O > -\sqrt{R^2 - x^2} \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Es decir, el segmento de la recta para la cual sus coordenadas x satisfacen $X_2 < x < X_1$, queda contenida en el área del círculo de radio R . Así pues, si x_{i+1} cumple la desigualdad $X_2 < x_{i+1} < X_1$, entonces el punto (x_{i+1}, y_{i+1}) está dentro de la región permitida. En caso contrario, el punto está fuera y debemos reflejarlo de nuevo al interior.

De esta manera, si $X_1 < x_{i+1}$, debemos reflejar al punto (x_{i+1}, y_{i+1}) sobre la recta tangente al círculo en el punto X_1 . Mientras que si $x_{i+1} < X_2$, la reflexión se hace sobre la recta tangente al círculo en el punto X_2 .

Así, para cada intervalo Δt que pase, cada una de las K partículas de nuestro ensamble realiza un paso. Una vez que cada paso se haya validado (es decir, que se haya verificado que está dentro del círculo), podemos calcular la posición promedio del ensamble en ese instante⁷ t .

$$\langle x \rangle_t = \frac{\sum_{j=1}^K x_t^j}{K}, \quad (2.2.4)$$

donde j indica la partícula en el ensamble a la que está asociada la posición x_t .

A partir del promedio, podemos calcular el desplazamiento cuadrático medio al tiempo t

⁷ t es el tiempo, desde el inicio de las mediciones, es decir $t = n\Delta t$ donde n es el número de medición que estamos llevando a cabo.

$$\langle \Delta x^2 \rangle_t = \frac{\sum_{j=1}^K (x_t^j - \langle x \rangle_t)^2}{K} \quad (2.2.5)$$

Finalmente, podemos calcular la difusión al tiempo t

$$Difusión_t = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle_t}{2t} \quad (2.2.6)$$

Lo que sigue es volver a actualizar el tiempo, de t a $t + \Delta t$, actualizar las posiciones, validarlas y volver a calcular los valores estadísticos que nos interesan. Este proceso sigue hasta que llegemos al tiempo total T . El programa guarda los resultados estadísticos que se van calculando en un archivos de datos para su posterior análisis.

Ahora que ya hemos dado una descripción del programa, lo que sigue es presentar los resultados que se obtuvieron a partir varias simulaciones.

Resultados obtenidos con el programa “circulo_ensamble.c” y su discusión

En el capítulo anterior mostramos las diferencias de la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio entre partículas brownianas usuales y activas libres y en el límite sobreamortiguado. Recordemos que, en este límite, el desplazamiento cuadrático medio de los agentes brownianas usuales siempre es proporcional al tiempo. Por otro lado, para los agentes brownianos activos, el desplazamiento cuadrático medio se divide en tres etapas, la primera es proporcional al tiempo (régimen difusivo), la segunda es proporcional al cuadrado del tiempo (régimen balístico) y la tercera vuelve a ser proporcional al tiempo.

En ambos casos, cuando el tiempo de observación tiende a infinito, el desplazamiento cuadrático medio también lo hace. Esto quiere decir que, dada una posición de referencia, las partículas tiende a alejarse de ésta, aunque de una forma muy particular que ya hemos discutido en el capítulo uno. En el caso de un confinamiento circular, es intuitivo pensar que esto ya no puede pasar pues las partículas no pueden ir más allá de las fronteras del confinamiento. En efecto, los resultados de nuestras simulaciones apuntan a este resultado, pero antes de discutir esta parte, es importante que entendamos las diferencias efectivas entre partículas pasivas y activas confinadas.

En la figura 2.4 se muestran tres trayectorias tomadas de las simulaciones realizadas para el caso pasivo y el caso activo. En todos los casos, la posición inicial de las partículas simuladas

es en el centro del círculo, es decir, en el punto $(0,0)$. Podemos ver que para el caso de movimiento browniano usual (imagen (a)), las partículas se movieron en todas direcciones sin ninguna preferencia; mientras que para el caso activo (imagen (b)) es claro, cualitativamente, que las partículas tiene una preferencia por explorar las fronteras. Esta diferencia ya la habíamos considerado en la sección anterior cuando describimos las hipótesis que utilizamos para modelar las fronteras y provienen de la ausencia de fricción entre los bordes y las partículas.

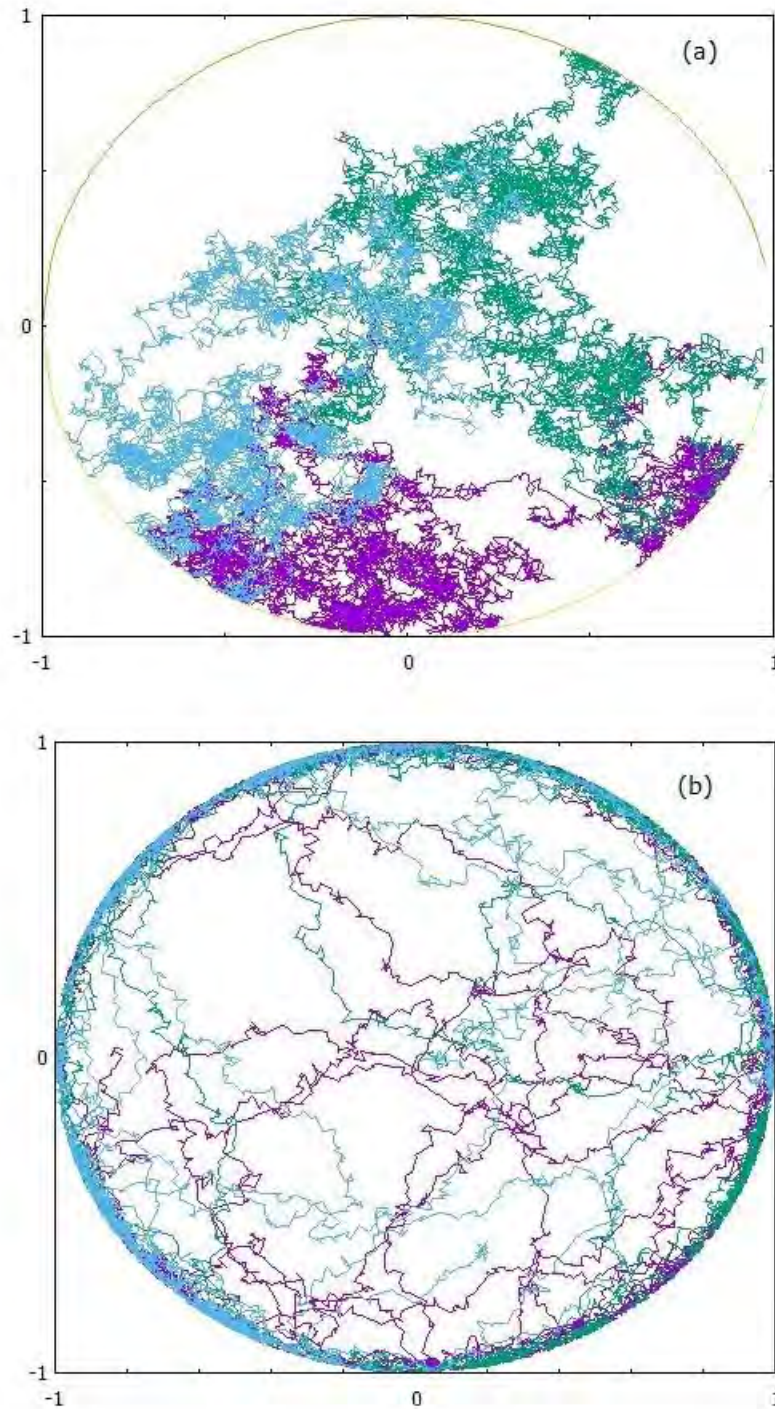


Figura 2.4: Muestra de las trayectorias simuladas numéricamente. (a) Tres trayectorias de partículas brownianas pasivas con difusión $D = 0.01$, confinadas en un círculo de radio 1.0 . (b) Tres trayectorias de partículas brownianas autopropulsadas con difusión $D = 0.01$, confinadas en un círculo de radio $1.0v_o/D_\Omega$.

Veamos ahora un caso particular de las simulaciones que realizamos. En la figura 2.5 se muestra la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de un ensemble de 1000 partículas brownianas, pasivas y con difusión $D_B = 0.01$ en la imagen (a) y autopropulsadas con difusión $D = 0.01$ en la imagen (b), confinadas en círculos de distintos radios.

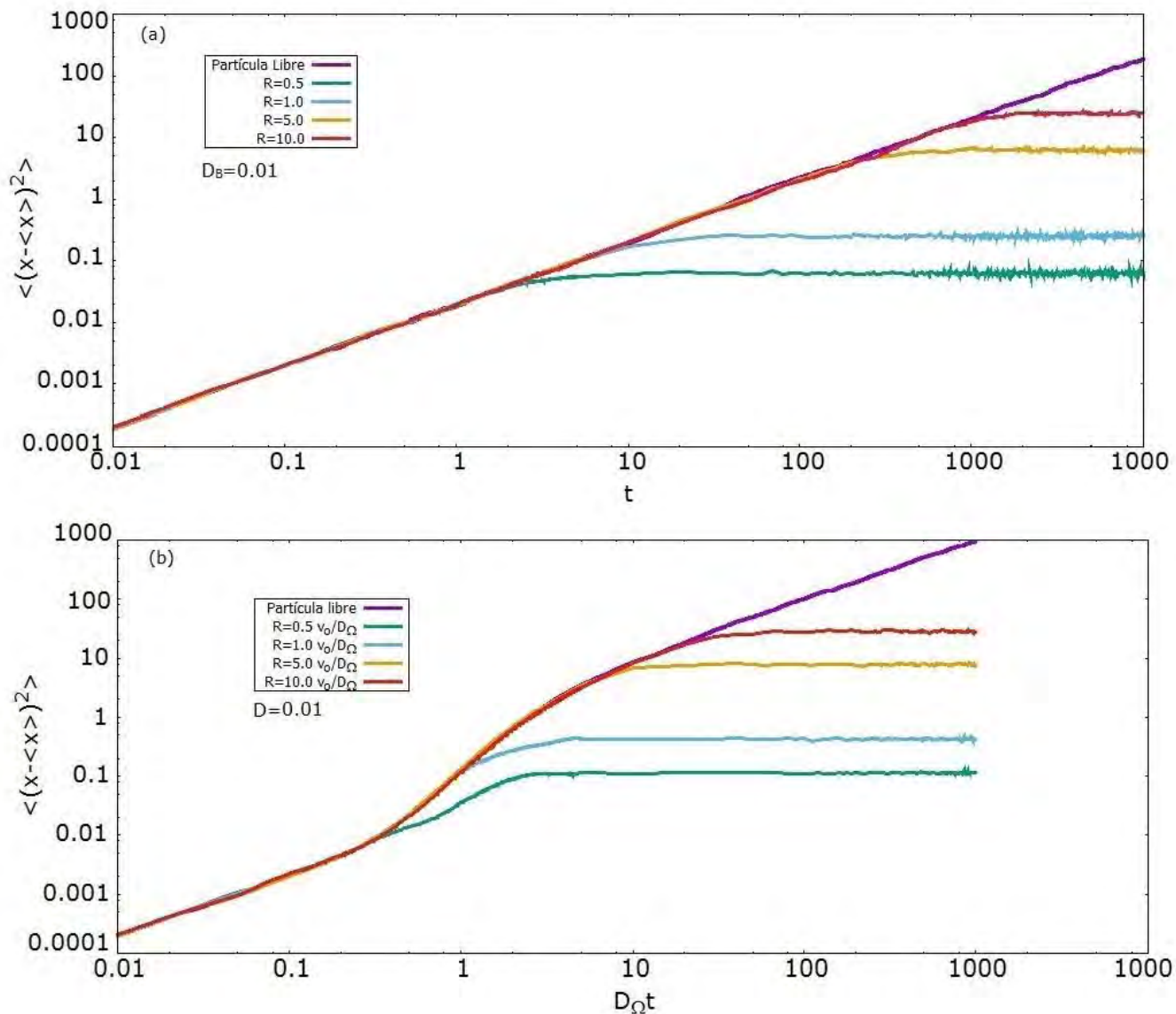


Figura 2.5: Gráficas de la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de ensambles de partículas. (a) Partículas brownianas usuales libres (en morado) y confinadas en círculos de diferentes radios. (b) Partículas brownianas activas libres (en morado) y confinadas en círculos de diferentes radios.

Podemos observar en ambos casos que, inicialmente, el ensamble de partículas se comporta como si no hubiera fronteras. Esto es natural pues la posición inicial de todas las partículas es el punto $(0, 0)$ (que corresponde al centro del círculo) y una vez que inicia la simulación, las partículas no se *percatan* de su confinamiento hasta que alcanzan las fronteras, lo que les toma un cierto tiempo.

Después de un tiempo suficientemente largo, se puede observar que el valor del desplazamiento cuadrático medio tiende a una constante. Además, esta constante varía según el radio del confinamiento. Dado que, por simetría, la coordenada X de la posición es equivalente a la coordenada Y , podemos concluir que para tiempos largos, las partículas brownianas, tanto activas como pasivas, se mantienen en promedio a una distancia fija de su posición media.

En la figura 2.6 se presenta el mismo tipo de datos que en la figura 2.5, es decir, se muestra la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de un ensamble de 1000 partículas brownianas, pasivas en la imagen (a) y autopropulsadas en la imagen (b), con distintos valores para la difusión y confinadas en un círculo de radio 1.0 en las unidades correspondientes de cada caso⁸.

⁸Para el caso sin actividad, las unidades en las que estamos trabajando son arbitrarias. Por ello, no se indican de forma explícita las unidades de D_B o de R .

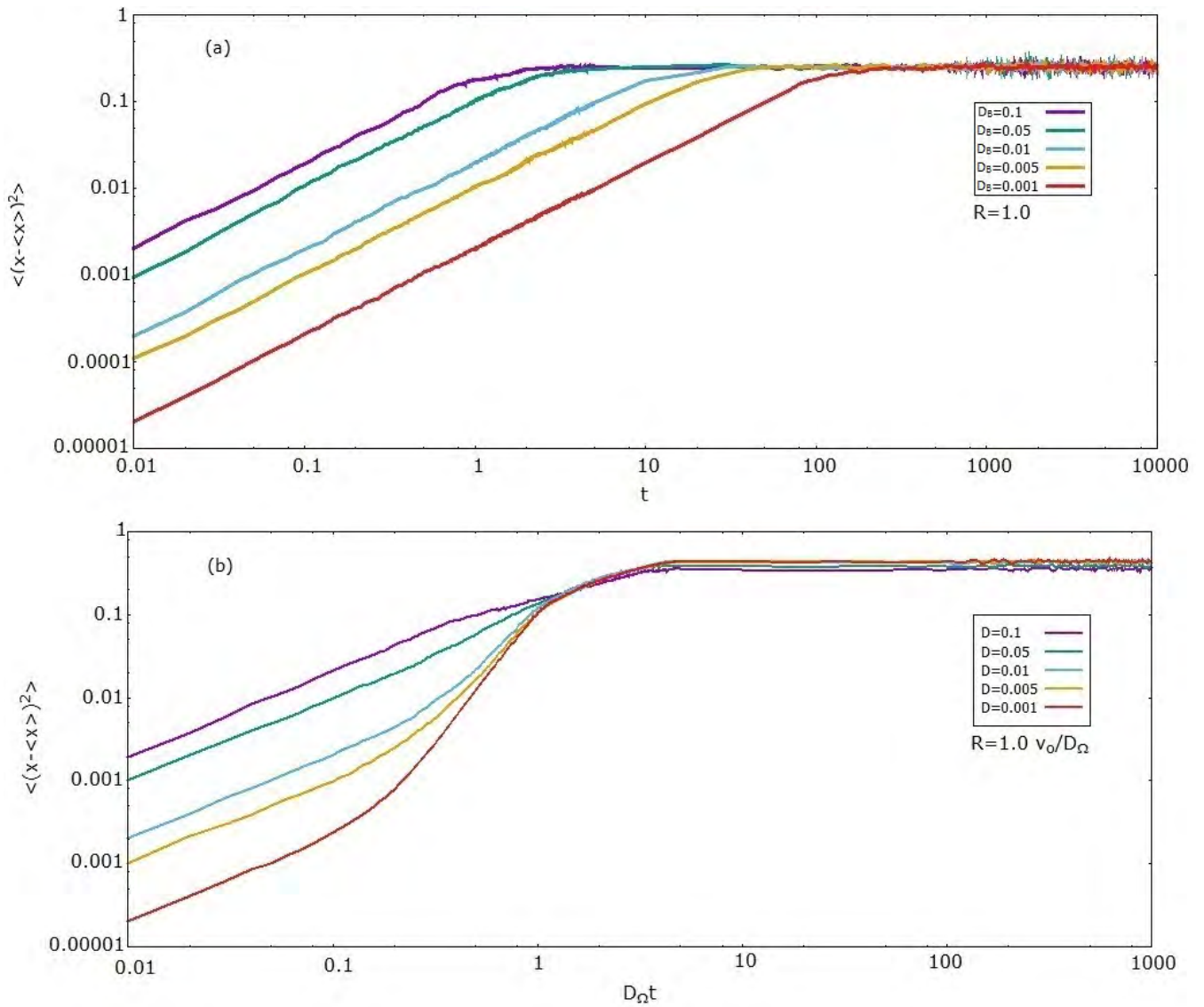


Figura 2.6: Gráficas de la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de ensambles de partículas. (a) Partículas brownianas pasivas a distintos valores de difusión D_B . (b) Partículas brownianas activas a distintos valores de difusión D .

Podemos observar que para el caso sin autopropulsión, sin importar el valor de la difusión, el desplazamiento cuadrático medio del ensamble tiende a la misma constante a tiempos largos, sin embargo, la rapidez con que el ensamble tiende a este valor sí depende del valor de la difusión. Entre mayor sea la difusión, los desplazamientos son mayores, por lo que le toma menos tiempo explorar su espacio disponible así que el desplazamiento cuadrático medio se satura más rápidamente. Para el caso con autopropulsión vemos un fenómeno distinto en el que la constante a la que tiende el desplazamiento cuadrático medio depende del valor de la

difusión. Sin embargo, se puede apreciar que conforme disminuye la difusión, es decir, conforme la autopropulsión se vuelve más relevante, el desplazamiento cuadrático medio converge a un valor. Más aún, comparando con otros resultados obtenidos con el mismo programa de computadora, se observa que este valor de convergencia en el caso con autopropulsión es independiente del valor Δt que se escoja para realizar la integración numérica de las ecuaciones de Langevin⁹.

Las figuras 2.7 y 2.8 muestran, respectivamente, la difusión efectiva calculada a partir del desplazamiento cuadrático medio de los sistemas mostrados en las figuras 2.5 y 2.6. Naturalmente, como el desplazamiento cuadrático medio tiende a una constante, la difusión efectiva tiene a cero conforme el tiempo tiende a infinito. En efecto, en las figuras 2.7 y 2.8 se puede observar que el valor de la difusión efectiva decae¹⁰ como $1/t$.

Es importante mencionar que la forma en que definimos la difusión del sistema, en la ecuación 2.2.6, no es la más adecuada pues se trata de un proceso infinito en el tiempo. La forma correcta para definir a la difusión es como la siguiente derivada: $Difusión_t = d\langle \Delta x^2 \rangle / dt$. Con esta definición, la difusión dentro del círculo adquiere el valor de cero en el momento en el que el desplazamiento cuadrático medio se vuelve constante, por lo que parece ser una definición más adecuada. Aún, así, nosotros nos apegaremos a la definición que presentamos en 2.2.6 pues, en lo que respecta al siguiente capítulo, ambos métodos arrojan los mismos resultados¹¹.

⁹El valor de Δt utilizado en las simulaciones descritas en esta sección es de 0.01 unidades de tiempo.

¹⁰No hay que perder de vista que los ejes de todas las gráficas en las figuras están en escala logarítmica base 10, por lo que la curva $1/t$ se ve como una recta con pendiente -1 .

¹¹Esta observación sobre la forma correcta de definir la difusión se incluyó después de finalizar la escritura de esta tesis. La comparación de los resultados que arroja cada definición también se hizo una vez finalizada esta tesis y dado que no se encontraron diferencias considerables, se decidió que se mantendría la utilización de la expresión 2.2.6.

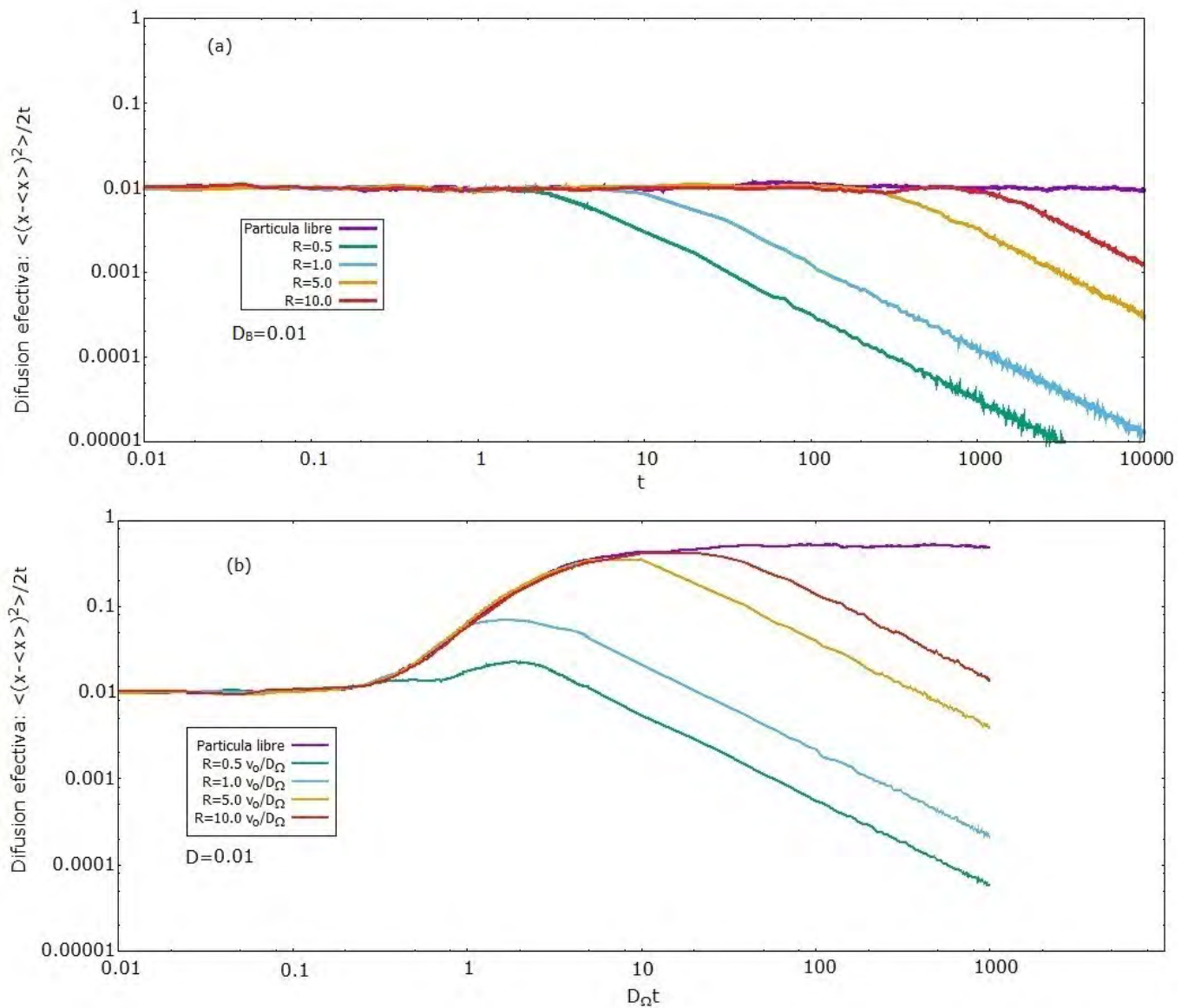


Figura 2.7: Gráficas de la evolución temporal de la difusión efectiva de ensambles de partículas. (a) Partículas brownianas usuales libres (en morado) y confinadas en círculos de diferentes radios. (b) Partículas brownianas activas libres (en morado) y confinadas en círculos de diferentes radios.

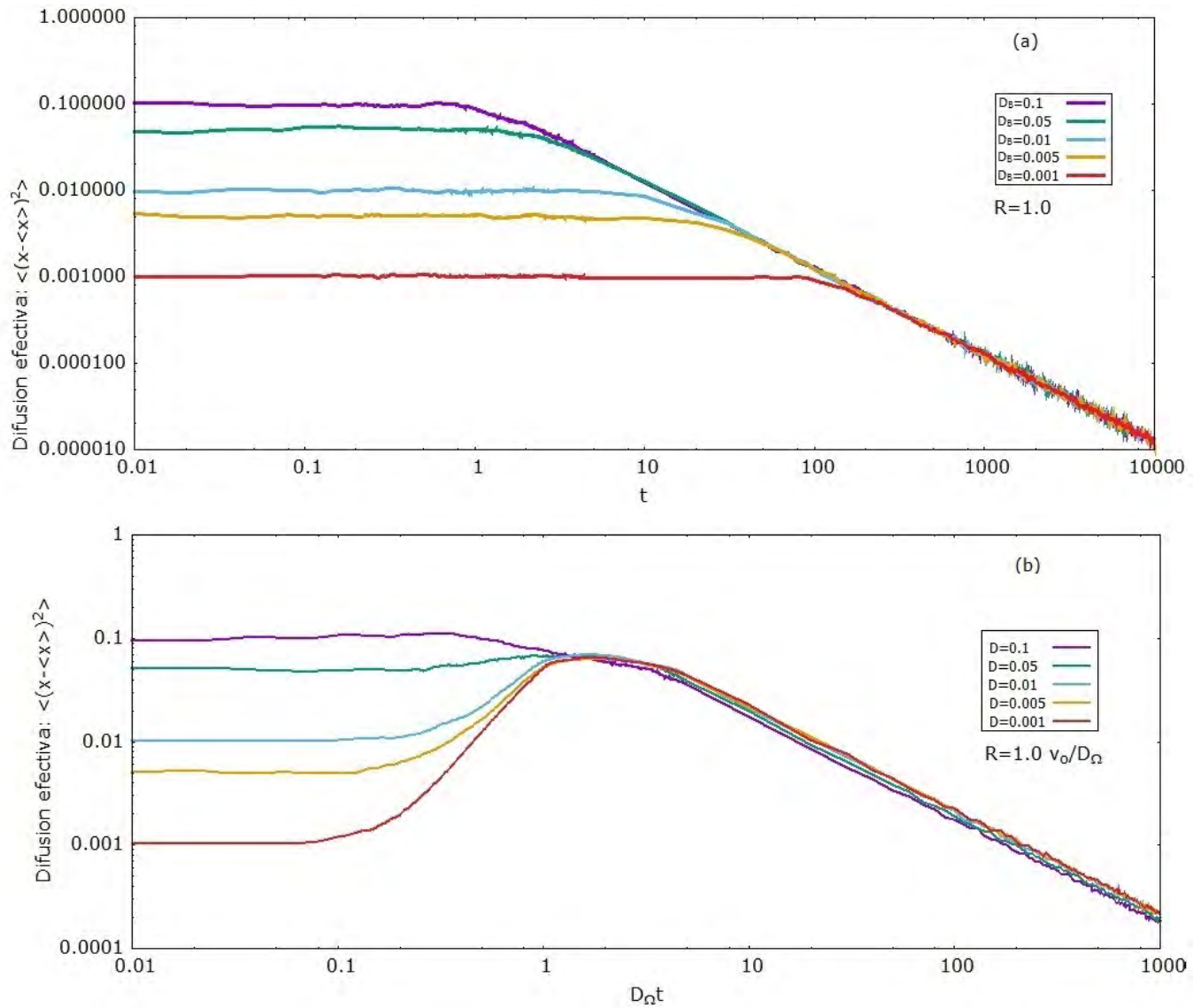


Figura 2.8: Gráficas de la evolución temporal de la difusión efectiva de ensambles de partículas. (a) Partículas brownianas usuales a distintos valores de difusión D . (b) Partículas brownianas activas a distintos valores de difusión D .

Dado que la difusión efectiva tiende a cero a tiempos largos, no es un parámetro adecuado para comparar los sistemas que estamos considerando. En su lugar, podemos intentar compararlos a través del valor al que tiende el desplazamiento cuadrático medio.

En la figura 2.9 están graficados los valores a los que tiende el desplazamiento cuadrático medio respecto al radio del confinamiento circular para los distintos valores de la difusión utilizados. Se puede observar que en el caso sin autopropulsión (gráfica (a)) todos los casos tienden al valor $R^2/4$. Este resultado es fácil de entender pues, como expusimos al discutir

la figura 2.4, las partículas brownianas usuales exploran todo el espacio accesible de forma homogénea. Dado que no hay una posición privilegiada dentro de su confinamiento, es de esperar que el cuadrado de la norma del vector posición de las partículas esté uniformemente distribuida entre 0 y R^2 . Por lo tanto, la media de esta norma debe ser $R^2/2$. Todo esto lo podemos expresar como:

$$\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle = \frac{R^2}{2},$$

Debido a la isotropía del sistema, no hay direcciones privilegiadas y la elección de los ejes coordenados es arbitraria, por lo que debe cumplirse que $\langle \Delta x^2 \rangle = \langle \Delta y^2 \rangle$. Esto nos lleva a que:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{R^2}{4} \quad (2.2.7)$$

Este último resultado es justamente el valor numérico obtenido en las simulaciones. Otra observación interesante es, dado que las coordenadas X y Y se distribuyen idénticamente:

$$\sqrt{\langle \Delta y^2 \rangle + \langle \Delta x^2 \rangle} = \frac{R}{\sqrt{2}} \quad (2.2.8)$$

Es fácil comprobar que el área de un círculo con radio $R/\sqrt{2}$ es la mitad del área de un círculo de radio R . Esto comprueba que la posición de las partículas brownianas usuales está uniformemente distribuida en el círculo. Esto comprueba cuantitativamente nuestra observación cualitativa de la figura 2.4 (a).

En la gráfica (b) de la figura 2.9 (caso activo), la línea punteada representa el que obtuvimos para el desplazamiento cuadrático medio en el caso de movimiento browniano usual. Podemos observar que en todos los casos, el valor al que tiende $\langle \Delta x^2 \rangle$ es mayor que $R^2/4$. Por lo tanto, la posición de las partículas activas está más cercana a las fronteras que en el caso usual. Esto corrobora nuestras observaciones cuantitativas de la figura 2.4 (b).

De igual manera, podemos observar que para radio pequeños el valor del desplazamiento cuadrático medio a tiempos largos converge a un valor conforme los efectos de autopropulsión se vuelen más relevantes (es decir, conforme D disminuye). Esta convergencia ya la habíamos discutido cuando presentamos la figura 2.6, sin embargo en la figura 2.9 es más evidente. Además, se puede observar que para radios grandes esta convergencia ocurre incluso para D grandes.

En efecto, las partículas brownianas activas están en promedio más cerca de las fronteras que las partículas brownianas usuales, la diferencia entre ambos casos no es grande. De la

figura 2.4 se podría esperar que estos efectos fueran más notorios de lo que las simulaciones mostraron. Esto puede deberse a que las incursiones de las partículas activas lejos de las fronteras son suficientemente frecuentes en el ensamble para afectar al desplazamiento cuadrático medio significativamente.

Como hemos podido observar, existen elementos en el problema del confinamiento circular que podrían resultar interesantes, sin embargo, no es el objetivo de esta tesis ahondar en estos aspectos. Hemos utilizado este sistema para entender, de forma general, las diferencias entre el movimiento browniano usual y el activo cuando existe un confinamiento que restringe el espacio accesible. Lo que sigue ahora es considerar un confinamiento con forma de *canal* y estudiar la difusión de partículas brownianas a través de estos espacios. Para ello, haremos una exposición de varios artículos científicos que considero nos aportaran la información necesaria para que podamos realizar nuestro estudio de la difusión en canales rugosos.

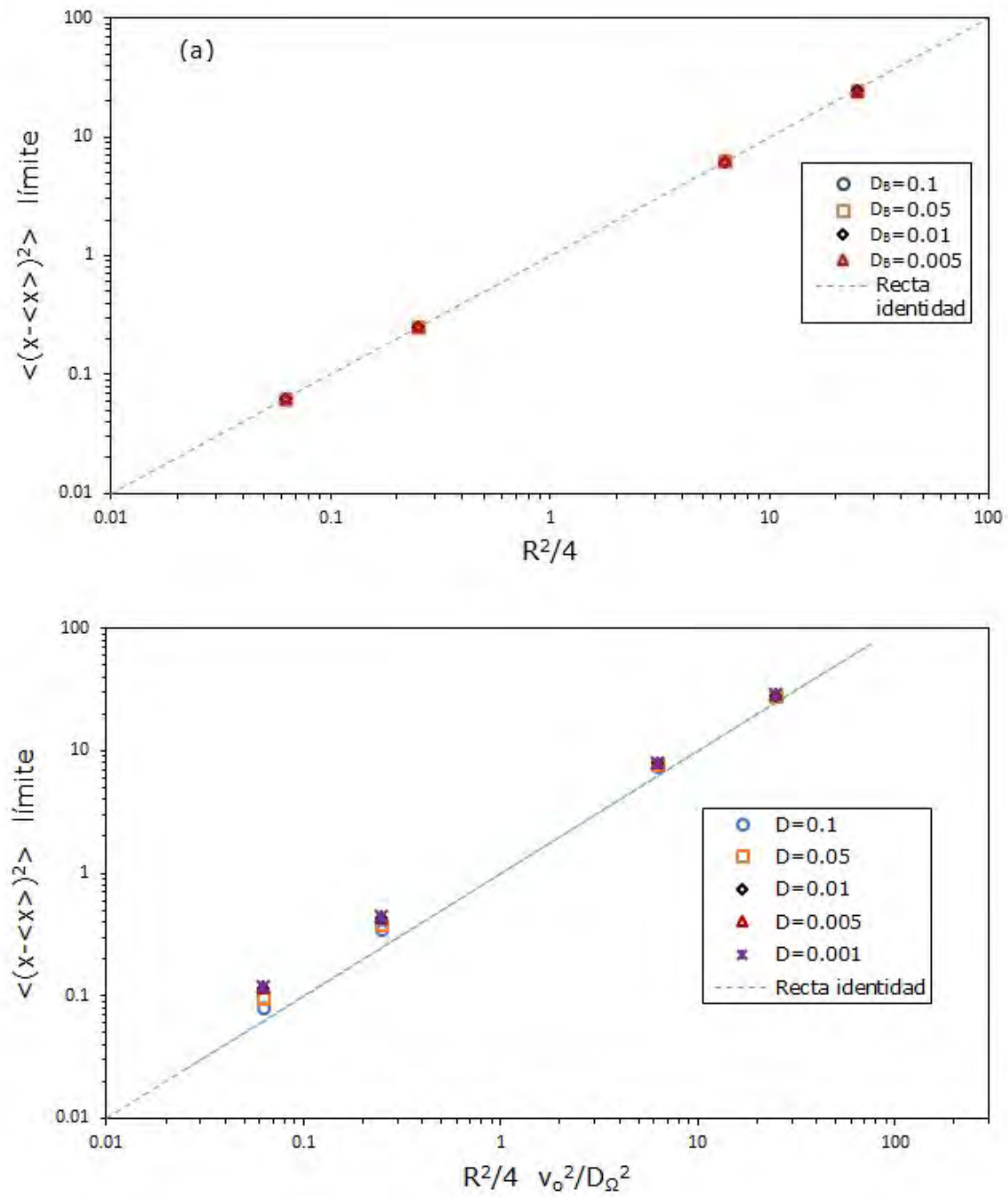


Figura 2.9: Gráficas del valor al que el desplazamiento cuadrático medio, de los sistemas considerados, tiende a tiempos largos. (a) Partículas brownianas usuales. (b) Partículas brownianas activas.

2.3. La difusión en el interior de un canal

Desde hace poco más de una década, el estudio de fenómenos de transporte a través de micro- y nanoestructuras ha adquirido relevancia, pues este tipo de situaciones están presentes en el transporte de partículas en las células, en reacciones catalíticas que ocurren en medios poroso, en técnicas de cromatografía y en el diseño de micro- y nanodispositivos artificiales. [5,6]. Como ya hemos mencionado, nuestro objetivo es ampliar nuestro conocimiento de los efectos que tiene el confinamiento en la difusión de partículas brownianas, en particular, estudiaremos sistemas en los que el confinamiento adopta la forma de un *canal*, es decir, un espacio delimitado por una estructura que se extiende a lo largo de un eje axial y cuyos bordes poseen una forma o un perfil determinado.

A continuación, expondremos cuatro trabajos de diversos autores en los que se estudian este tipo de sistemas. Por supuesto, estos cuatro trabajos no son los únicos que abordan el problema de partículas brownianas confinadas en canales, sin embargo, considero que estos artículos no sólo exponen de forma clara los efectos que tiene el confinamiento en la difusión y la forma de estudiar estos sistemas, sino también aportan una perspectiva muy amplia de la importancia del estudio de este tipo de problemas.

En 1992, Robert Zwanzig publicó un artículo titulado *Diffusion Past an Entropy Barrier* [3] (que podemos traducir como *Difusión más allá de una barrera de entropía*) en el que discute la difusión de partículas brownianas a través de canales cuya sección transversal varía. Este tipo de problemas no es nuevo para nosotros. Anteriormente mencionamos que Fick describió el proceso de difusión a través de un recipiente cónico. Muchos años después del trabajo de Fick, ya en el siglo XX, el científico estadounidense Merkel H. Jacob publicó un libro titulado *Diffusion Processes*¹² en el que discute el problema de la difusión en un canal con sección transversal variable y deriva de forma heurística [3] una ecuación que describe la evolución de la cantidad de soluto en el plano transversal que contiene al punto x (o mejor dicho, en una vecindad al rededor de este plano) al tiempo t cuando la difusión ocurre en este tipo de confinamientos. Zwanzig escribe que no conoce ninguna otra referencia en la que se exponga esa ecuación, por lo que llama la *ecuación de Fick-Jacob*¹³.

En su artículo, Zwanzig inicia mencionando que este tipo de problemas es interesante pues si los bordes del canal fueran rectos, la difusión de las partículas, en la dirección del eje axial del canal, sería la misma que la de una partícula libre que se mueve en una dimensión. Si en algún segmento del canal se aumenta la sección transversal, las partículas tiene mayor

¹²Existen varias ediciones de este libro, la más vieja que conozco es de 1935 y su referencia se puede consultar en [30]. Sin embargo, no es la edición original, la cual no pude localizar.

¹³El nombre de Fick aparece pues, según Zwanzig, Jacob atribuye su tratamiento de este problema a Fick

espacio para explorar, por lo que su travesía a lo largo del canal ocurre con mayor lentitud. Por otro lado, si disminuimos la sección transversal, las partículas tardarán en encontrar el orificio por el que pueden seguir avanzando, por lo que su travesía también ocurre con mayor lentitud. Esto nos indica que no importa como cambia la sección transversal del canal, la difusión parece disminuir siempre.

Posteriormente, Zwanzig expone dos derivaciones de la ecuación de Fick-Jacob. La primera corresponde a la derivación original de Jacob, a partir de la cual obtiene la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= D \frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{G(x, t)}{A(x)} \\ &= D \frac{\partial^2}{\partial x^2} G(x, t) - D \frac{\partial}{\partial x} \frac{A'(x)}{A(x)} G(x, t), \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión de una partícula libre, $A(x)$ es el área de la sección transversal del canal en la posición x y $G(x, t)$ es la densidad de soluto en el canal en la posición x al tiempo t .

La segunda deducción que discute Zwanzig involucra una manipulación de la ecuación de Focker-Planck, lo cual está más allá del alcance de esta tesis por lo que no discutiremos esta deducción.

Una vez hecho esto, Zwanzig obtiene un resultado muy importante, una expresión para la difusión efectiva. Zwanzig supone que el coeficiente de difusión efectiva depende de la posición x y utiliza un caso especial de la ecuación de Fick-Jacob para obtener la expresión

$$D(x) = \frac{D}{1 + \alpha w'(x)^2} \quad (2.3.2)$$

Donde α es un coeficiente que depende del sistema y $w(x)$ es la función que describe el radio del canal.

Finalmente, Zwanzig presenta una discusión en la argumenta que la expresión 2.3.2 es válida sólo cuando $|w'(x)|$ es menor que uno.

Antes de pasar a discutir el segundo artículo, hay un resultado que considero relevante y que complementan el resultado de Zwanzig. En 2001, David Reguera y Miguel Rubí (ambos investigadores de la Universidad de Barcelona) publicaron un artículo titulado *Kinetic equation for diffusion in the presence of entropic barriers* [4]. En este artículo, a partir de argumentos termodinámicos, Reguera y Rubí estudian la difusión de partículas brownianas confinadas en canales. Además, proponen una expresión para la difusión distinta a la de Zwanzig (que expusimos en 2.3.2):

$$D(x) = \frac{D_0}{(1 + w'(x)^2)^\alpha}, \quad (2.3.3)$$

donde α es $1/3$ en el caso bidimensional y $1/2$ en el caso tridimensional y, en este artículo, D_0 es la difusión de una partícula libre.

Finalmente, a partir del estudio de varios casos, Reguera y Rubí concluyen que la expresión 2.3.3 ofrece resultados más exactos que la expresión 2.3.2 de Zwanzig.

En 2009, Sekhar Burada, Peter Hänggi, Gerhard Schimd, Peter Talkner (Profesores en la Universidad de Augsburg) y Fabio Marchesoni (Profesor en la Universidad de Camerino) publicaron un artículo titulado *Diffusion in Confined Geometries* [6] (que podemos traducir como *Difusión en geometrías confinadas*). En este artículo, los autores exponen, como ya hemos mencionado al inicio de esta sección, la importancia del estudio de agentes brownianos confinados en canales por sus similitudes con otros sistemas físicos. Posteriormente, describen el modelo con el que trabajaron, es decir, partículas brownianas confinadas en canales cuyas paredes poseen las mismas propiedades que le adjudicamos a las paredes de nuestro recipiente circular en la sección anterior. A saber, son muros rígidos, no hay fricción entre ellos y las partículas y no hay efectos de capilaridad. Además, suponen (o imponen, mejor dicho) que el perfil longitudinal de estos canales sea simétrico respecto al eje axial, periódico y que el radio del canal esté descrita por una función $w(x)$.

Después de describir a los canales, exponen las ecuaciones de movimiento que utilizaran para describir la dinámica de las partículas brownianas, es decir, las ecuaciones de Langevin. Al igual que nosotros, los autores utilizan las ecuaciones de Langevin en el límite sobreamortiguado, sin embargo, su planteamiento es más general que el nuestro pues consideran el caso en el que hay una fuerza externa F_{ext} aplicándose sobre la partícula y que el fluido dentro del canal no es estático sino que tiene una velocidad instantánea $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$. Así, la ecuación de Langevin correspondiente es:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{\gamma} F_{ext} + \frac{1}{\gamma} \xi(t) \quad (2.3.4)$$

Ya teniendo las ecuaciones adecuadas, los autores se proponen analizar varios sistemas. El primero que suponen es el de una partícula que se mueve en una dimensión, en un medio tal que $v(x, t) = 0$. Para este caso, suponen que el canal, en lugar de tratarse de un confinamiento tangible, es un potencial $V(x)$. Así, el término de fuerza externa adquiere la forma $F_{ext} = -V'(x) + F$, donde F es alguna otra fuerza externa independiente del potencial. A partir de la ecuación de Langevin correspondiente, los autores calcularon la difusión efectiva de las

partículas $[D(x)]$ y su *movilidad* $[\mu(x)]$ ¹⁴ de forma analítica, obteniendo:

$$\begin{aligned}\mu(F) &= \frac{D_0 L}{F} \frac{1 - e^{-LF/k_B T}}{\int_0^L l_+(x) dx} \\ D(F) &= D_0 L^2 \int_0^L l_+^2(x) l_- dx \cdot \left[\int_0^L l_+(x) dx \right]^{-3},\end{aligned}\tag{2.3.5}$$

donde L es el periodo del potencial $V(x)$, $l_{\pm}(x) = \int_0^L \exp[\pm V(x) \mp V(x \mp y) - yF/k_B T] dy$ y D_0 es el coeficiente de difusión de una partícula libre, es decir, $D_0 = k_B T/\gamma$.

Por otro lado, al considerar que F se acerca al máximo de $V'(x)$, los autores sostienen, por inspección de las curvas de las funciones presentadas en 2.3.2, que la movilidad tiende a $1/\gamma$ haciendo que la difusión efectiva tienda a D_0 , es decir, en este límite la partícula no se entera del potencial $V(x)$ y se comporta como una partícula browniana usual.

Una vez explorado el caso unidimensional, los autores prosiguen a estudiar el caso bidimensional. Primeramente, suponen el caso en el que $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = 0$ y $F_{ext} = 0$. Para este caso, suponen que para cada x , la posición en y de la partícula está uniformemente distribuida, es decir, la distribución de probabilidad de la posición transversal es uniforme. Bajo esta hipótesis, obtienen de forma analítica las siguientes expresiones para la movilidad y la difusión efectiva:

$$\begin{aligned}\gamma\mu(f) &= \frac{1 - e^{-f}}{f \int_0^L l(x)/L dx} \\ \frac{D_{eff}}{D_0} &= \int_0^L \frac{dx}{L} \int_{x-L}^x \frac{dz}{L} \frac{D(z)}{D(x)} \frac{e^{A(x)/k_B T}}{e^{A(z)/k_B T}} [l(z)]^2 \cdot \left[\int_0^L \frac{dx}{L} l(x) \right]^{-3},\end{aligned}\tag{2.3.6}$$

donde

$$\begin{aligned}l(x) &= \frac{e^{A(x)/k_B T}}{D(x)/D_0} \int_{x-L}^x \frac{dx}{L} e^{-A(y)/k_B T} \\ A(x) &= E(x) - TS(s) \\ f &= \frac{FL}{k_B T}\end{aligned}\tag{2.3.7}$$

¹⁴La movilidad es una cantidad física que se define [6] como la razón del promedio de la velocidad de la partícula entre la fuerza externa independiente del potencial, es decir $\mu(F) = \frac{\langle \dot{x} \rangle}{F}$. Dado que los sistemas que hemos considerado hasta ahora no contaban con fuerzas externas, no había sido necesario introducir este concepto.

Una vez encontradas estas expresiones para la movilidad y la difusión como funciones de la fuerza adimensional f , los autores presentan una comparación entre las curvas correspondientes a las expresiones en 2.3.5 y un conjunto de datos obtenido a partir de la integración numérica de las ecuaciones 2.3.3, para un canal sinusoidal, es decir, $w(x) = a[\sin(s\pi x/L) + k]$, donde $a > 0$ y $k > 1$.

Los resultados reportados indican que para f pequeñas, los datos de la simulación se ajustan a las curvas predichas en 2.3.6. Sin embargo, conforme aumenta f , los datos se separan de las curvas teóricas. Más aún, los autores afirman que en el límite en el que f tiene a infinito, los datos de las simulaciones numéricas se acercan asintóticamente a 1 en ambos casos, mientras que las curvas teóricas tienden a otro valor al tomar este mismo límite. La explicación que los autores dan al respecto es que conforme f aumenta, la hipótesis de la uniformidad de la distribución de probabilidad de la posición transversal falla. La figura 2.10 (recuperada de [6]) muestra las gráficas de los resultados que los autores obtuvieron para la que acabamos de exponer.

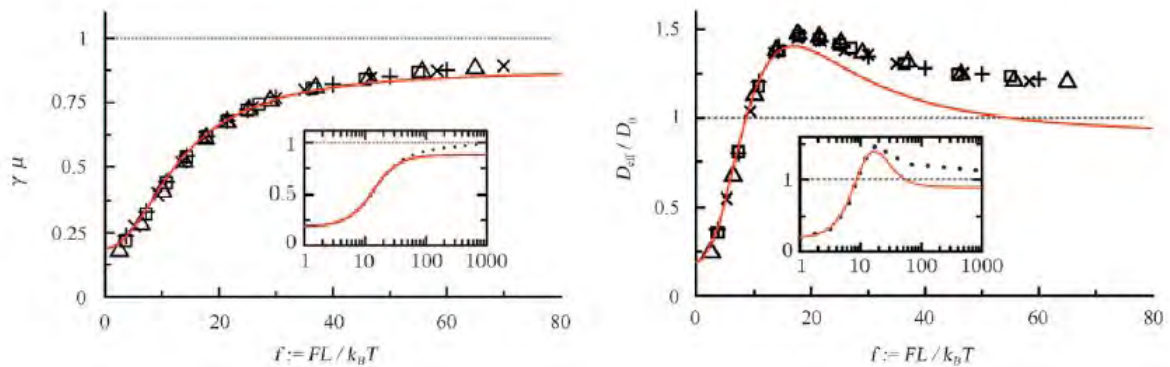


Figura 2.10: Gráficas reportadas en el artículo de Burada, et. al [6], en donde se observa la relación de la movilidad y la difusión efectiva con el parámetro f .

Antes de finalizar su artículo, los autores presentan dos casos adicionales: La difusión de partículas en un fluido en movimiento y la difusión de partículas *en una sola línea* (*single-file diffusion* en inglés), la cual consiste en un conjunto de partículas cuyo diámetro es cercano a la amplitud del canal por lo que las partículas no pueden adelantarse entre sí, haciendo que se muevan como una cadena. Ambos casos van más allá de los sistemas relevantes para esta tesis, por lo que no los discutiremos.

Finalmente, los autores concluyen que han mostrado la importancia que tiene el confinamiento en la difusión de partículas brownianas y cómo puede modificarse cambiando ciertos

parámetros del sistema como la temperatura o la geometría del confinamiento. Como último comentario, los autores señalan que este tipo de resultados pueden aplicarse en la implementación de protocolos para fenómenos de transporte controlados y en nanotecnología.

Más recientemente, en 2014, los físicos Mario Sandoval y Leonardo Dagdug (ambos investigadores de la Universidad Autónoma Metropolitana), publicaron un artículo titulado *Effective diffusion of confined active Brownian swimmers*. [2]. En este artículo, Sandoval y Dagdug estudian, de forma teórica, la difusión de partículas brownianas activas confinadas en canales.

El modelo que presentan en este artículo consiste en partículas esféricas de radio a , inmersas en un fluido a temperatura T , y confinadas en un canal que se prolonga sobre el eje X de un sistema coordinado y cuya anchura está descrita por una función $w(x)$. Las hipótesis que consideran acerca de las fronteras del canal son las mismas que ya hemos expuesto en casos anteriores: rígidas, sin fricción y sin presentar fenómenos de capilaridad. La autopropulsión de las partículas, está expresada a través de una cantidad vectorial $U_s(t)\mathbf{e}(t)$, donde $U_s(t)$ es la magnitud instantánea de la *velocidad de nado* (es decir, la velocidad de autopropulsión) y $\mathbf{e}(t) = (e_1(t), e_2(t))$ es un vector unitario en la dirección del nado, cuyo origen está en el centro geométrico de la partícula.

Una vez expuesto el modelo, los autores exponen la ecuación de Fokker-Planck correspondiente al sistema que se proponen a describir:

$$\frac{\partial G}{\partial t} + U_s e_1 \frac{\partial G}{\partial x} = D_B \frac{\partial}{\partial x} \left[w(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{G}{w(x)} \right) \right] + D_\Omega \frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2}, \quad (2.3.8)$$

donde D_B y D_Ω son la difusión traslacional y rotacional de una partícula libre respectivamente y $G(x, \phi, t)$ es la proyección sobre el eje X de la función $P(\mathbf{x}, \phi, t)$, que es la función de distribución de probabilidad de la posición y la dirección de nado de las partículas. Es decir:

$$G(x, \phi, t) = \int_{y=A_1(x)}^{A_2(x)} P(\mathbf{x}, \phi, t) dx, \quad (2.3.9)$$

donde A_1 y A_2 son las funciones que describen la frontera inferior y superior del canal respectivamente. Es decir, $w(x) \equiv A_2(x) - A_1(x)$.

Sandoval y Dagdug continúan su artículo comentando que para calcular la difusión efectiva de este sistema, es necesario conocer explícitamente a $G(x, \phi, t)$. Sin embargo, la forma en que proceden no es resolviendo la ecuación 2.3.7 explícitamente, en su lugar, hacen dos observaciones.

La primera es el caso en el que $w(x) = 1$ y $U_s(t) = U$, para el cual recuperamos una ecuación

(la ecuación de Fokker-Planck) para el caso de una partícula libre y autopropulsada. Este caso ya le hemos discutido en el capítulo anterior y sabemos que la difusión efectiva está dada por la expresión [1.6.11], a saber¹⁵:

$$D = D_B + U^2/2D_\Omega \quad (2.3.10)$$

La segunda observación es el caso en el que $U_s(t) = 0$ y $w(x) \neq 1$. Este caso corresponde a una partícula browniana usual confinada en un canal. Sandoval y Dagdug utilizan el resultado obtenido por Reguera y Rubí en su artículo [4], que ya hemos discutido anteriormente¹⁶.

$$D = \frac{D_B}{[1 + (1/4)w'(x)^2]^{1/3}} \quad (2.3.11)$$

Así, Sandoval y Dagdug sugieren que la difusión de partículas brownianas activas confinadas debe comportarse de manera consistente con las expresiones 2.3.10 y 2.3.11. De esta manera, proponen que la difusión en este sistema sea de la forma

$$D = \frac{D_B + U^2/2D_\Omega}{[1 + (1/4)w'(x)^2]^{1/3}} \quad (2.3.12)$$

La forma en que los autores continúan su artículo, es poniendo a prueba la expresión 2.3.12 en dos casos particulares. El primero es un canal cuyas fronteras son líneas en *zig-zag* y el segundo es un canal con cavidades circulares. En la figura 2.11 (recuperada de [2]) se muestran dos esquemas que ejemplifican el tipo de canales estudiados por Sandoval y Dagdug así como varias trayectorias simuladas.

¹⁵En su artículo, Sandoval y Dagdug no hacen un cálculo explícito de cómo obtener este resultado, en su lugar lo presentan y citan la fuente de donde lo obtuvieron.

¹⁶El coeficiente 1/4 que aparece en la expresión 2.3.11 proviene de la definición de $w(x)$. Para Reguera y Rubí, $w(x)$ es el radio del canal [4], mientras que para Sandoval y Dagdug $w(x)$ es el diámetro del canal [2].

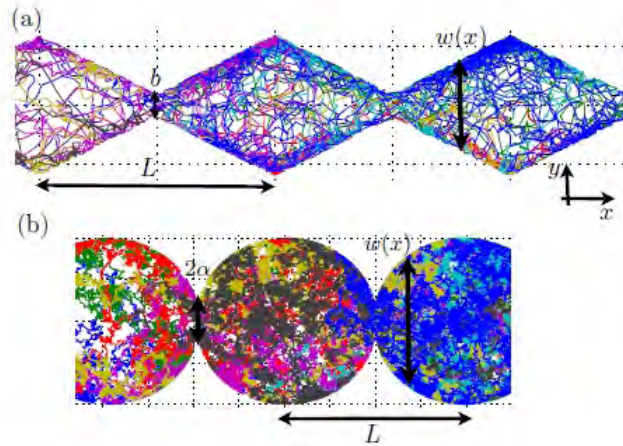


Figura 2.11: Esquema de los canales estudiados por Sandoval y Dagdug [2].

Para cada caso, los autores calculan la difusión efectiva del sistema de la siguiente manera:

$$D_E = \frac{1}{\langle w(x) \rangle} \left\langle \frac{1}{1/D(x)w(x)} \right\rangle, \quad (2.3.13)$$

donde los *brackets* indican promedio sobre un periodo del canal.

A partir de esta última expresión, los autores obtiene una expresión de la difusión efectiva para cada uno de los casos y comparan la curva de esta expresión con un conjunto de datos obtenidos a partir de simulaciones numéricas. Finalmente, los autores concluyen que los resultados teóricos reproducen los resultados numéricos para velocidades de nado moderadas ($1\mu m/s$). Para velocidades de nado mayores, la difusión efectiva teórica es mayor que la predicha por las simulaciones. Esta diferencia la adjudican a la tendencia de las partículas a acumularse en las fronteras, lo que ocasiona que se pierda información de la forma de la cavidad. En la figura 2.12 (recuperada de [2]) se muestra la relación entre la curva teórica calculada a partir de la ecuación en 2.3.13 y los datos obtenidos a partir de las simulaciones numéricas realizadas por Sandoval y Dagdug.

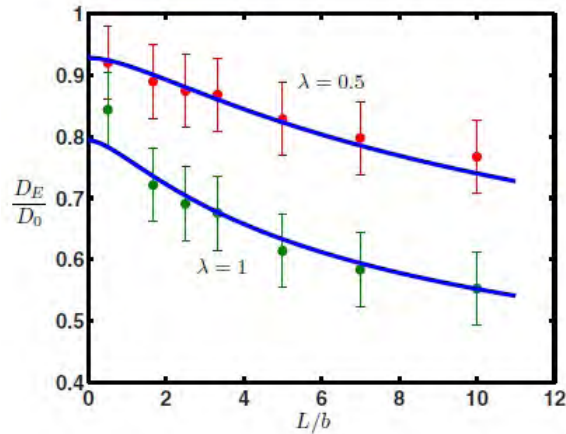


Figura 2.12: Gráfica presentada por Sandoval y Dagdug [2] en donde se muestran los resultados teóricos predichos en 2.3.13 y los obtenidos numéricamente.

El último artículo que expondremos en esta sección, titulado *Diffusion of Chiral Janus Particles in a Sinusoidal Channel* [5], fue publicado en 2015 y escrito por Xue Ao, Peter Hänggi, Gerhard Schmid (investigadores de la Universidad de Augsburgo), Prakriti K. Ghosh (investigador de la Presidency University, en India), Y. Li (investigador de la Universidad de Tongji, en China) y Fabio Marchesoni. En este artículo, los autores estudian de forma numérica la difusión de partículas brownianas autopropulsadas confinadas en canales con fronteras de forma sinusoidal, en el límite sobreamortiguado.

Los autores inician describiendo la relevancia de este tipo de sistemas y pasan a describir el modelo que utilizaron. El elemento adicional que se considera en este artículo lo podemos apreciar de las ecuaciones de Langevin que los autores exponen:

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= v_0 \cos(\theta) + \xi_x(t) \\
 \dot{y} &= v_0 \sin(\theta) + \xi_y(t) \\
 \dot{\theta} &= \Omega + \xi_\theta(t)
 \end{aligned}
 \tag{2.3.14}$$

La tercera ecuación en 2.3.14 incluye un término Ω que no había aparecido antes en esta tesis. Este término representa una torca adicional que se ejerce sobre la partícula. Los autores describen que el origen de esta torca puede ser intrínseco al mecanismo de autopropulsión, debido a asimetrías en la forma geométrica del nadador (que pueden ser accidentales o deliberadamente fabricadas), o bien, puede ser aplicada externamente por el flujo del fluido en el canal o por irradiación láser. Este término le provee al nadador una *quiralidad* positiva

(levógira) o negativa (dextrógira), es decir, una tendencia a rotar, sobre sí misma, en cierta dirección.

Después de exponer su modelo, los autores exponen el caso en el que las partículas no están confinadas y cumplen que $\xi_x(t) = \xi_y(t) = 0$ para todo tiempo. Para este sistema, los autores proponen¹⁷ que la difusión de las partículas sea de la siguiente manera:

$$D(\Omega) = D_0 + \frac{D_s}{1 + (\Omega\tau_\theta/2)^2}, \quad (2.3.15)$$

donde D_0 es la difusión de una partícula browniana usual sin confinamiento, $D_s \equiv v_0^2\tau_\theta/4$, $\tau_\theta \equiv 2/D_\theta$ y D_θ es el coeficiente de difusión asociado al ruido angular (anteriormente, en esta tesis lo hemos denotado D_Ω).

Una vez expuesta una expresión para la difusión D , los autores comparan la curva predicha en 2.3.15 con valores calculados numéricamente. En la figura 2.13 (recuperada de [5]) podemos observar la forma en la que los valores numéricos se ajustan a la curva predicha.

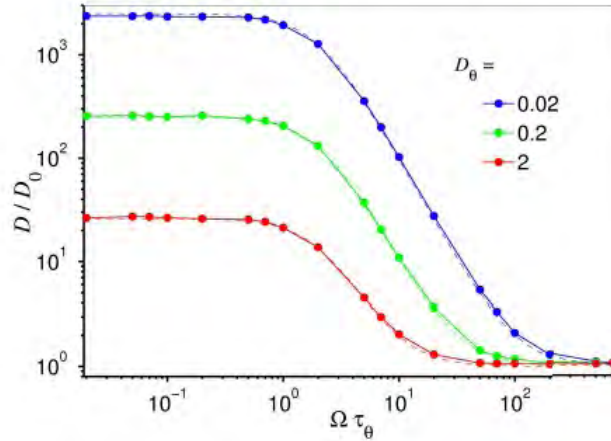


Figura 2.13: Gráfica presentada por Ao, et. alt. [5] en la que se observa la curva teórica 2.3.15 y los datos obtenidos mediante simulaciones numéricas

Finalizada esta parte, los autores continúan su estudio pero ahora sobre el caso en el que las partículas están confinadas. Para este sistema, los autores estudian los caso de nadadores brownianos con quiralidad ($\Omega \neq 0$) y sin quiralidad ($\Omega = 0$) confinados en un canal con fronteras senoidales.

¹⁷Los razonamiento que llevan a los autores a esta expresión están brevemente expuestos en el artículo. Indican, a su vez, que una explicación más extensa se puede encontrar en la tesis doctoral de Xue Ao.

Para el caso sin quiralidad, los autores estudian los efectos de la autopropulsión en la difusión y su relación con el radio del canal. Los autores encontraron que cuando los efectos de autopropulsión son pequeños, el ancho del canal y su geometría se vuelven factores relevantes en la difusión. Estos efectos se manifiestan en una difusión efectiva (que en su artículo los autores la nombran *difusión del canal* y denotan como D_{ch}) que decrece conforme el ancho mínimo del canal se vuelve más pequeño. Por otro lado, cuando los efectos de autopropulsión son mayores, el ancho mínimo del canal deja de ser un factor determinante en la difusión efectiva del sistema. Ambos efectos se pueden apreciar en la figura 2.14 (recuperada de [5])

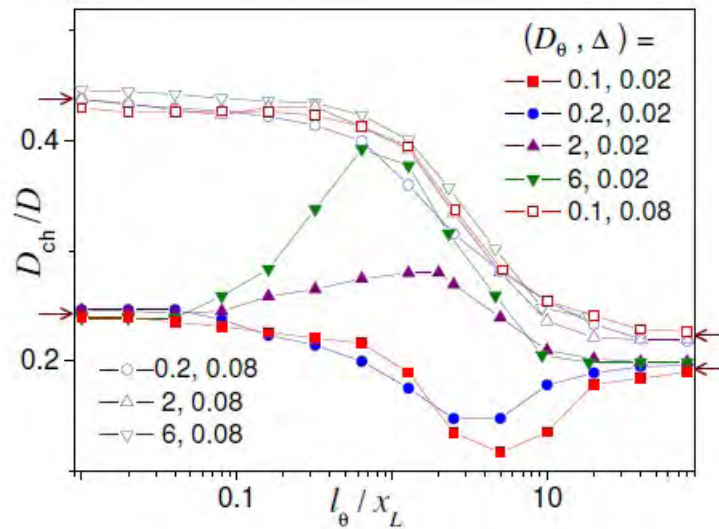


Figura 2.14: Resultados numéricos obtenidos por Ao, et. alt. [5]. Se muestra la relación entre la difusión efectiva de distintos sistemas de partículas brownianas no quirales y su camino libre medio normalizado por el periodo del canal (x_L). En su artículo, Ao, et alt. toman $x_L = 1$.

Para el caso con quiralidad, los autores reportan que para valores de $|\Omega|$ grandes los efectos de la difusión angular (D_θ) se vuelven irrelevantes para la difusión del canal pues en todos los casos hay una convergencia a un mismo valor. Más aún, el valor de Ω está relacionado con el tiempo de convergencia a este valor final de la difusión del canal.

Por último, los autores concluyen diciendo que su trabajo tiene el objetivo de complementar la literatura reciente sobre este tema. Además, comentan que sus resultados sugieren la posibilidad de desarrollar nuevas técnicas de control y manipulación de *micronadadores* artificiales.

2.4. Comentarios finales al capítulo II

El objetivo de este capítulo fue el de conocer y entender la difusión de partículas brownianas confinadas en una cierta región del espacio. De entre todo lo que hemos expuesto, los puntos que considero más relevantes son los siguientes:

- La autopropulsión se manifiesta, en general, en una tendencia de las partículas a explorar las fronteras de su confinamiento. Por otro lado, las partículas brownianas usuales exploran el espacio accesible de manera homogénea, es decir, sin privilegiar alguna región de su espacio accesible.
- Las expresiones 2.3.2, 2.3.3 y 2.3.12 nos indican que la difusión efectiva de partículas brownianas confinadas en canales siempre es menor a la difusión de partículas libres, sin importar si se trata de partículas autopropulsados o no. Esto nos indica que los canales *retardan* el movimiento de las partículas brownianas, salvo para el caso de canales rectos (es decir, para el caso en el que $w'(x) = 0$).
- La geometría del canal es relevante para la difusión efectiva. Los resultados de Sandoval y Dagdug [2] y Ao, Ghosh, et. alt. [5], nos muestran cómo diferentes geometrías generan diferentes difusiones efectivas. Más aún, para una misma forma, el variar distintos parámetros como la longitud de las cavidades o el radio mínimo del canal tiene efectos en la difusión. Aún así, del artículo de Ao, Ghosh, et. alt. [5] pudimos observar que no todos los parámetros tiene efectos sobre la difusión.

Estos tres puntos engloban los efectos que un confinamiento en forma de canal tiene sobre la difusión de partículas brownianas, tanto usuales y autopropulsadas, sin embargo, aún hay elementos que podemos seguir explorando. En particular, nos interesa estudiar la difusión en canales que tengan una estructura más complicada que la de los expuestos en este capítulo. Así pues, demos por terminado este capítulo y empecemos nuestro estudio de la difusión en *canales rugosos*.

Capítulo 3

Movimiento browniano en canales rugosos

Hemos adquirido una idea bastante amplia de los efectos que tiene el confinamiento sobre las partículas brownianas activas y pasivas. Una constante en los trabajos que revisamos a lo largo del capítulo dos, es el interés por estudiar el movimiento browniano cuando el confinamiento tiene la forma de un canal periódico pues este tipo de sistemas modela los fenómenos que ocurren a través de membranas y permite desarrollar técnicas para la manipulación del transporte de estas partículas a partir de modificaciones sobre los parámetros del canal.

La practicidad de los resultados que se pueden obtener a partir de estudiar estos sistemas hace deseable que los modelos utilizados sean lo más realistas posibles para que los resultados se asemejen lo más posible a lo que pueda observarse en un laboratorio. Se pueden hacer hipótesis sobre la geometría de los nadadores y cómo influye en las colisiones con la frontera, o considerar que el medio en el que están inmersas las partículas fluye a lo largo del canal, de la misma forma en que fluye el plasma sanguíneo a través de las arterias y las venas del cuerpo. En esta tesis, el elemento adicional que consideraremos es una hipótesis sobre la forma misma del canal: supondremos que nuestro agente browniano está confinado en un canal *rugoso*.

En este capítulo expondremos el sistema que deseamos estudiar. En un sentido práctico, este nuevo sistema no es muy distinto a los que ya hemos expuesto en el capítulo II y nuestra forma de abordarlo tampoco será muy diferente pues usaremos, de nueva cuenta, simulaciones numéricas. Aún así, hace falta que precisemos a qué nos estamos refiriendo cuando hablamos de *canales rugosos*. Una vez que hayamos cumplido con detallar nuestro sistema, presentaremos los resultados que nuestras simulaciones arrojaron, así como un análisis de los

mismos. Sin más, empecemos precisando lo que a lo largo del capítulo llamaremos *rugosidad*.

3.1. Nuestra definición de *rugosidad*

Todos tenemos una definición intuitiva de lo que es la *rugosidad*. Una hoja de papel lija, que decimos es *rugosa* o *rasposa* se siente distinta a un vaso de vidrio, que decimos es *liso*. Esta diferencia que sentimos al tacto se debe a que los cuerpos sólidos poseen una estructura superficial. La estructura del papel lija es fácilmente apreciable pues podemos ver a simple vista los muchos granos de los que está hecha y que generan una sensación rasposa. El vaso, por otro lado, también tiene estructura pero a diferencia de la lija, el relieve que conforma su superficie es muy pequeño, de hecho, es tan pequeño que es imperceptible al tacto y a la vista. Nuestra noción de rugosidad está relacionada, entonces, con la estructura topológica de una superficie.

Aprovechando nuestro concepto intuitivo y empírico de rugosidad, dada una función $f(x)$, podemos intentar dar una definición cuantitativa de su rugosidad. Tomemos, por ejemplo, una función diferenciable, acotada y definida en un intervalo¹ $[a, b]$. Podemos conocer la longitud de la curva que describe esta función $[L(f)]$ a partir de la integral

$$L(f) := \int_a^b \sqrt{1 + [f'(x)]^2} dx \quad (3.1.1)$$

Pensemos ahora en una función $g(x)$ diferenciable definida en $[a, b]$, acotado de la misma manera que $f(x)$ pero tal que $L(f) < L(g)$. Como ambas funciones tienen las mismas cotas, esta desigualdad se cumple si la curva de g está más *doblada* que la curva de f . Pensemos por un momento en dos cuerdas de distinta longitud que debemos guardar en cajas de las mismas dimensiones. Para lograr esto deberemos doblar ambas cuerdas para intentar compactarlas y hacerlas entrar en la caja pero es razonable pensar que la cuerda más larga necesitará más dobleces. Lo mismo ocurre para nuestras funciones, la curva de g debe tener más dobleces que la curva de f y si pudiéramos tocar estas curvas por encima, sentiríamos que la curva de g es más rugosa que la curva de f . Así, podemos definir la rugosidad de una curva f en el intervalo $[a, b]$ como:

$$rug(f) := \frac{1}{b-a} \int_a^b \sqrt{1 + [f'(x)]^2} dx, \quad (3.1.2)$$

¹Para lo que haremos en esta sección es irrelevante si la función está definida en un intervalo cerrado o en uno abierto, sin embargo, como deseamos definir la rugosidad de un canal físico, es natural pensar que las funciones que lo describen están bien definidas en los extremos.

donde hemos dividido entre la longitud del intervalo para que ésta no afecta el valor numérico de $rug(f)$.

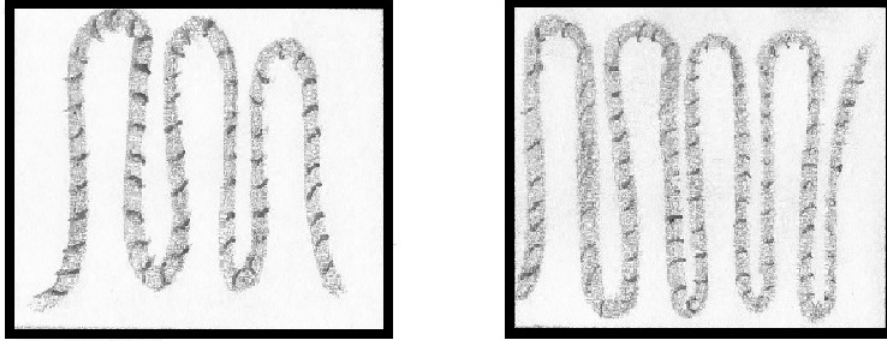


Figura 3.1: Esquema de dos cuerdas de distintas longitudes guardadas en cajas de un mismo tamaño.

Personalmente, me gusta relacionar la rugosidad de una curva con la cantidad de veces que su pendiente cambió en un intervalo y qué tan abruptos son estos cambios. Si una función tiende a tener picos (o estructuras cercanas a picos, para no poner en duda la diferenciabilidad de las curvas) debería ser más rugosa al tacto que una curva que tenga subidas y bajadas muy suaves. Así, podemos definir a la rugosidad de una función f en el intervalo $[a, b]$ como la raíz cuadrada del promedio del cambio cuadrático de la pendiente de la curva (lo tomamos cuadrático para evitar que se pueda anular por los cambios de signo) por unidad de longitud de la curva:

$$Rug(f) := \frac{\sqrt{\frac{1}{b-a} \int_a^b [f''(x)]^2 dx}}{\int_a^b \sqrt{1 + [f'(x)]^2} dx}, \quad (3.1.3)$$

(tomamos la raíz cuadrada del numerador para evitar que el valor numérico de $Rug(f)$ crezca muy rápido).

Tomemos como ejemplo $f(x) = c$, con c alguna constante. Una rápida inspección nos lleva a que $rug(f) = 1$ y $Rug(f) = 0$. Si tomamos a $g(x) = \text{sen}(x)$ en el intervalo $[0, 3\pi]$, $rug(g) \approx 1.2$, mientras que $Rug(g) \approx 0.06$. En ambos casos, aunque a partir de valores numéricos diferentes, podemos concluir lo que esperábamos, la función seno es más rugosa que una función constante.

La definición cuantitativa de rugosidad que hemos presentado puede tener problemas de interpretación. Si tomamos, por ejemplo, $f(x) = x^2$ en el intervalo $[0, 1]$, obtenemos que $rug(f) \approx 1.5$ y $Rug(f) \approx 1.3$. Si imaginamos que tocamos una superficie con la forma de una

parábola, esperaríamos sentir una superficie lisa, sin embargo, nuestra definición nos indica que esta superficie es más rugosa que la función constante o la función seno. En efecto, no es suficiente considerar el valor de las funciones *rug* o *Rug* para determinar si una superficie es rugosa según nuestra definición intuitiva. Por ello, es importante conocer la gráfica de la función que nos interesa y determinar si su forma se parece a algo que pudiéramos calificar como *rugoso*, si la función pasa esta prueba cualitativa, entonces podemos asignarle un valor a su rugosidad.

Para bien o para mal, determinar si una curva puede ser considerada rugosa o no es un proceso subjetivo. Sin embargo, confío en que las experiencias cotidianas que todos compartimos sean suficientes para que estemos de acuerdo en que los canales que presentaremos ahora, pueden ser descritos como *rugosos* en comparación a los canales que discutimos en el capítulo anterior.

3.2. Los canales rugosos de nuestro modelo

Ya hemos dicho que la rugosidad de una superficie depende de la estructura geométrica que poseé. Entre *más estructura* tenga una superficie, ésta será más rugosa. Así, si queremos modelar canales rugosos, necesitamos que tengan más estructura que los canales que discutimos en el capítulo anterior. Para ello, modelaremos nuestros canales rugosos basándonos en un función conocida como la *función de Weierstrass*.

Karl Theodor Wilhelm Weierstrass (1815-1897) fue un prominente matemático alemán. Durante el siglo XIX, los matemáticos creían que cualquier función continua era diferenciable salvo, tal vez, en un conjunto discreto de puntos [31]. En 1872, Weierstrass publicó un artículo en el que presentó una función definida sobre todo \mathbb{R} , continua en todo su dominio pero no diferenciable en ningún punto. A esta función se le conoce como la *función de Weierstrass* y está dada por la siguiente expresión analítica:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a^n \text{Cos}(b^n \pi x), \quad (3.2.1)$$

donde $0 < a < 1$ y b es un entero tal que $ab > 1 + \frac{3}{2}\pi$.

La gráfica de esta función tiene la siguiente forma:

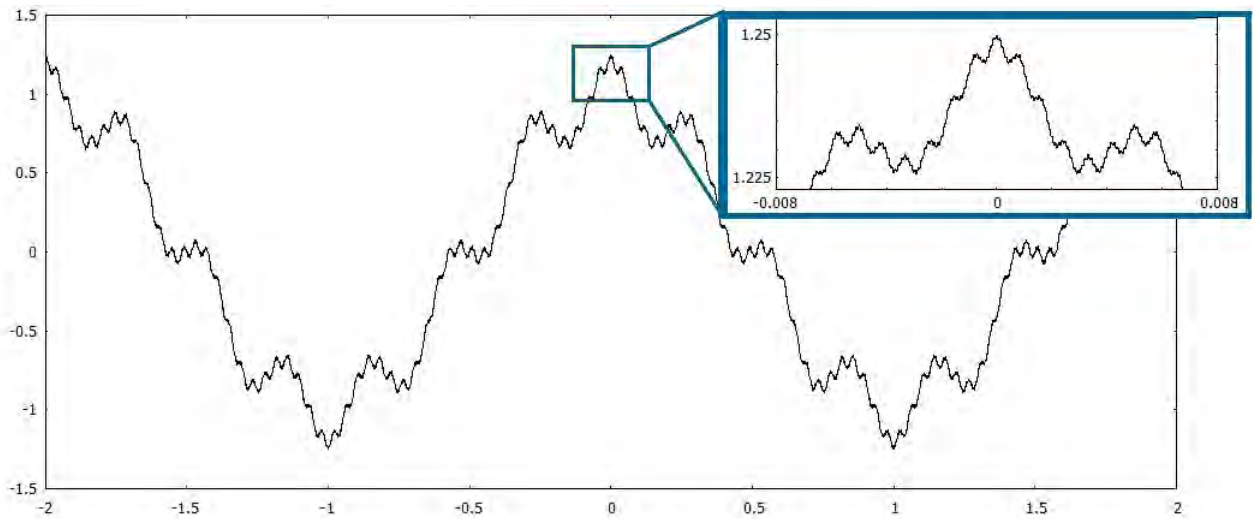


Figura 3.2: Gráfica de la función de Weierstrass. Se aprecia en el recuadro azul la autosimilaridad de esta función.

Una de las propiedades de esta curva es que es *autosimilar*. Esto es, si aumentamos con una lupa un pedazo de la gráfica de esta función, lo que veríamos es una curva muy parecida a aquella que veíamos antes de hacer el aumento. Esta propiedad es independiente de cuánto aumentemos la gráfica con nuestra lupa, la función de Weierstrass es autosimilar en cualquier escala. La autosimilaridad es la propiedad que provoca que esta función no sea diferenciable, pues por más pequeño que tomemos el límite Δx , el límite de $\Delta f(x)$ no converge. Esta propiedad proviene de la extensión que tiene la suma en la expresión 3.2.1. Si en lugar de considerar la suma de un número infinito de términos consideramos, por ejemplo, sólo la suma de los primeros dos términos (figura 3.3) es claro que la autosimilaridad a cualquier escala de longitud desaparece, tan es así, que esta nueva función sí es diferenciable en todo punto.

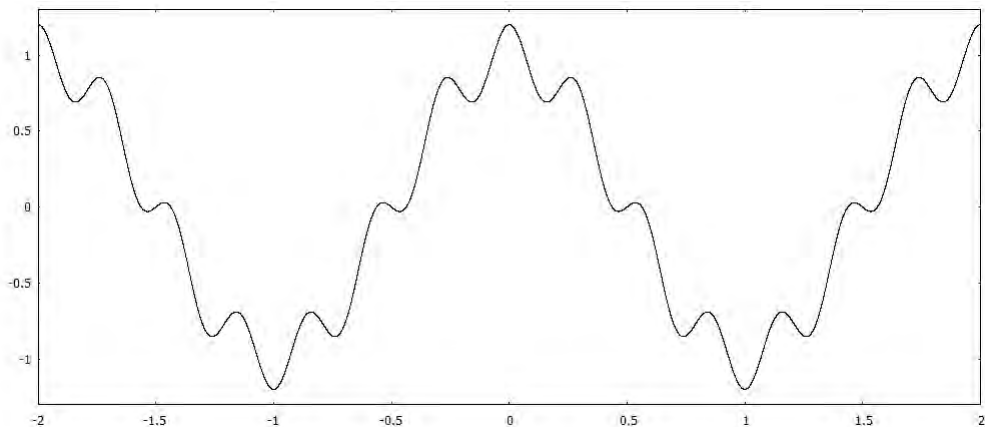


Figura 3.3: Gráfica de los primeros dos términos de la función de Weierstrass con $a = 0.3$ $b = 7$.

Por construcción, cada uno de los términos de la suma en 3.2.1 le da más estructura a la suma de los términos anteriores. Si coincidimos, y espero que así sea, en que la función de Weierstrass es un claro ejemplo de una función que podemos considerar como rugosa, podemos decir que cada sumando aumenta la rugosidad de la suma de los términos anteriores. Adicionando que la función de Weierstrass es periódica y acotada, tenemos un excelente candidato para canal rugoso. Más aún la misma función sugiere un método sistemático para aumentar la rugosidad poco a poco. Así, podemos considerar inicialmente un canal con perfil $\text{Cos}(\pi x)$ (que es un canal muy parecido al expuesto en el artículo de Ao, Ghosh, et. alt. [5]) para después considerar uno más rugoso con perfil $\text{Cos}(x) + a\text{Cos}(b\pi x)$ y así sucesivamente.

En particular, tomaremos a los parámetros a y b como:

$$a = 0.3,$$

$$b = 7,$$

adicionalmente, omitiremos el factor π dentro del argumento de la función coseno

La razón de esta elección responde a un capricho personal más que a cualquier otra cosa. Al ignorar el factor π dentro de la función coseno simplemente estamos haciendo que nuestro canal tenga periodo 2π en lugar de periodo 2 como propuso Weierstrass. Escoger b como un entero impar nos permite obtener un radio del canal mínimo cada medio periodo, como se muestra en la figura 3.4. Tomar a b como 7 y a a como 0.3 es un mero gusto estético y aunque una rápida inspección permite ver que el producto ab no cumple la desigualdad que expusimos después de presentar la expresión 3.2.1, es irrelevante pues no nos interesa reproducir la función de Weierstrass, sólo la hemos invocado porque su construcción da lugar a curva que podemos utilizar como un canal rugoso.

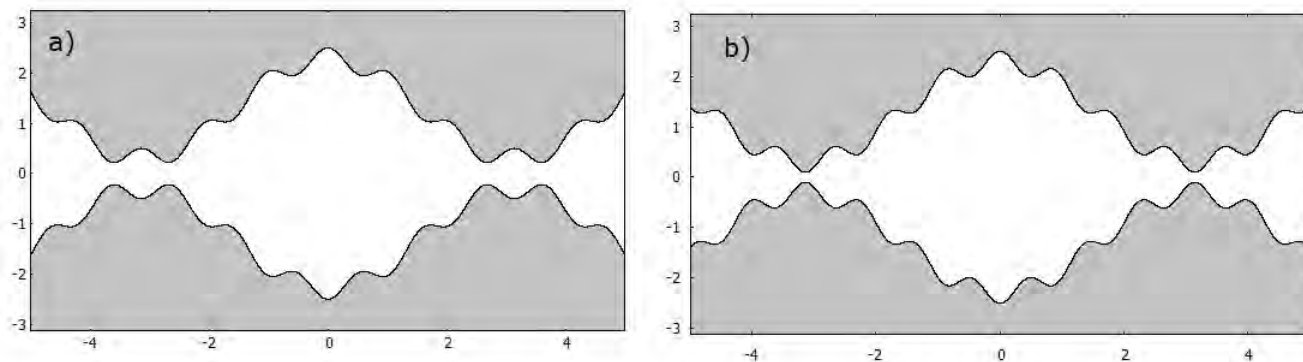


Figura 3.4: Detalle de un canal rugoso construido a partir de la función de Weierstrass utilizando b par (figura a) y b impar (figura b). Se puede observar que para el valor de π en el eje de las abscisas, se obtiene una abertura mínima en el caso de b impar

Nosotros utilizaremos y analizaremos la difusión de una partícula browniana activa confinada en tres canales diferentes cuyos radios estarán dados por las funciones

$$\begin{aligned} f_1(x) &= \text{Cos}(x) + \left(1 + \frac{\Delta}{2}\right), \\ f_2(x) &= \text{Cos}(x) + 0.3\text{Cos}(7x) + \left(1.3 + \frac{\Delta}{2}\right), \\ f_3(x) &= \text{Cos}(x) + 0.3\text{Cos}(7x) + 0.09\text{Cos}(49x) + \left(1.39 + \frac{\Delta}{2}\right), \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

donde Δ es el valor mínimo que adquiere el radio en el canal medido desde el eje X . A esta abertura le llamaremos *brecha*. En la figura 3.5 se muestra un segmento de los tres canales.

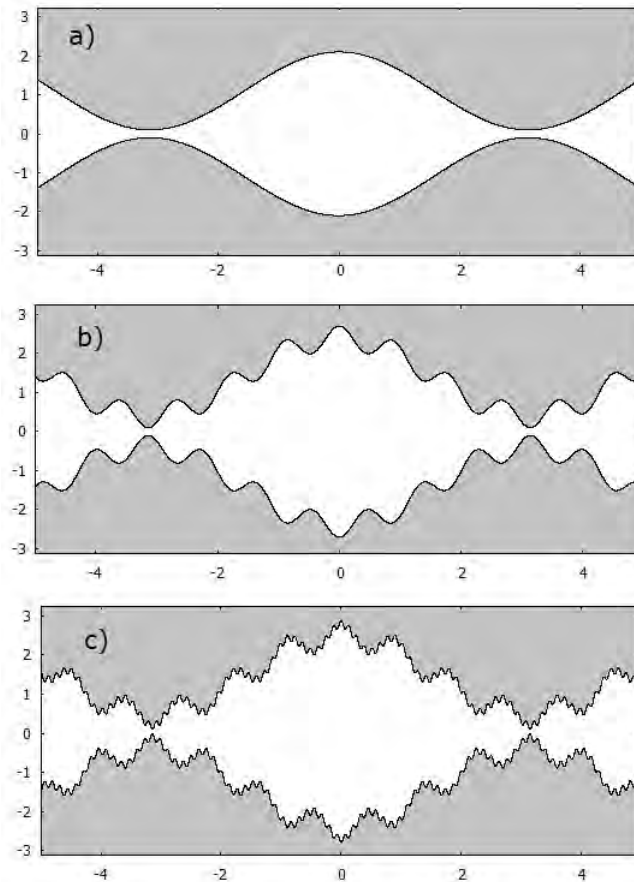


Figura 3.5: Esquema de los canales construidos a partir de las funciones $f_1(x) = \text{Cos}(x)$ (imagen a), $f_2(x) = \text{Cos}(x) + 0.3\text{Cos}(7x)$ (imagen b) y $f_3(x) = \text{Cos}(x) + 0.3\text{Cos}(7x) + 0.09\text{Cos}(49x)$ (imagen c).

Parece claro que cada una de estas últimas funciones es más rugosa que la anterior. Sin embargo, podemos utilizar a las funciones rug y Rug , que definimos en las expresiones 3.1.2 y 3.1.3, y comparar cuantitativamente cómo cambia la rugosidad entre cada curva. Como estas curvas son periódicas, es razonable caracterizar su rugosidad evaluando las funciones rug y Rug sobre un periodo. Así, resolviendo numéricamente las integrales adecuadas, obtenemos:

$$\begin{aligned} rug(f_1) &\approx 1.2160 & Rug(f_1) &\approx 9.2548 \times 10^{-2} \\ rug(f_2) &\approx 1.8105 & Rug(f_2) &\approx 9.1583 \times 10^{-1} \\ rug(f_3) &\approx 3.2570 & Rug(f_3) &\approx 7.4807, \end{aligned} \tag{3.2.3}$$

donde hemos utilizado para la integración el intervalo $[0, 2\pi]$.²

Nuestras sospechas fueron correctas. Conforme aumentamos el número de términos que estamos sumando, la rugosidad aumenta. Así, podemos usar a las funciones $f_1(x)$, $f_2(x)$ y $f_3(x)$ para representar los canales rugosos del sistema que nos interesa estudiar.

Respecto a las características del sistema que nos interesa estudiar no hay mucho que agregar a lo que ya hemos expuesto en el capítulo II. Consideraremos tres sistemas distintos, cada uno compuesto por una partícula browniana activa confinada en un canal rugosos cuyo radio está dado por alguna de las funciones en 3.2.2. Supondremos que los bordes de los canales son rígidos, que no hay fricción entre ellos y la partícula y que no hay efectos de capilaridad entre el medio y el canal. Al igual que el capítulo dos, supondremos que nuestro nadador se puede mover en dos dimensiones y que sus ecuaciones de movimiento son las ecuaciones de Langevín con autopropulsión en el límite sobreamortiguado. Al igual que en la simulación de agentes brownianos confinados en un círculo, utilizaremos la versión discreta y normalizada de las ecuaciones de movimientos, es decir:

$$\begin{aligned} \bar{x}_i &= \bar{x}_{i-1} + \Delta\bar{t}\text{Cos}(\bar{\phi}_i) + \sqrt{2D\Delta\bar{t}}w_{xi} \\ \bar{y}_i &= \bar{y}_{i-1} + \Delta\bar{t}\text{Sen}(\bar{\phi}_i) + \sqrt{2D\Delta\bar{t}}w_{yi} \\ \bar{\phi}_i &= \bar{\phi}_{i-1} + \sqrt{2\Delta\bar{t}}w_{\phi_i}, \end{aligned} \tag{3.2.4}$$

²La función rug , tal y como la definimos, arroja el mismo resultado sin importar cuántos periodos tomemos. Por otro lado, la función Rug es sensible al número de periodos que consideremos. Sería conveniente en este caso incorporar un factor adicional para cancelar esta dependencia; sin embargo, en su lugar, es más sencillo hacer la integración sobre un periodo.

donde la línea horizontal arriba de las variables indica que son variables adimensionalizadas; w_{xi} , w_{yi} y $w_{\phi i}$ son números aleatorios con distribución gaussiana con media cero y desviación estándar uno y $D \equiv D_B D_\Omega / v_o^2$.

Como ya hemos expuesto, estudiaremos la difusión en estos sistemas a partir de simulaciones numéricas. Aunque la estructura del código utilizado para estas simulaciones es la misma que el utilizado para el caso de confinamiento circular, vale la pena clarificar algunos elementos importantes relacionados con los canales que utilizaremos. Incluyo, en el apéndice D, el código del programa utilizado para realizar estas simulaciones, el cual tiene por nombre “canal_ensamble.c”.

Descripción del programa “canal_ensamble.c”

Primeramente se establecen los parámetros del canal (amplitud, frecuencia y número de términos que se suman) así como otros parámetros del sistema (tiempo total de observación, valor de $\Delta \bar{t}$, número de partículas que conformarán el ensamble (denotado por K) y condiciones iniciales). Una vez que todos los parámetros están definidos se puede iniciar el programa. Éste empieza integrando las ecuaciones de Langevin (ecuaciones 3.2.4) para actualizar la posición de la partícula. Nuevamente, se utiliza el método de Box-Müller para generar los números aleatorios necesarios. Posteriormente se evalúa si la posición actualizada quedó dentro o fuera del canal. Si ésta quedó dentro, se considera su nueva posición como válida, pero si quedó fuera, debemos implementar las condiciones a la frontera adecuadas para que la partícula rebote y no se escape. Estas condiciones son muy similares a las que utilizamos en el caso del círculo, a saber: calculamos el punto de intersección entre la curva que describe la frontera del canal y la recta que contiene a la posición actualizada (x_{i+1}, y_{i+1}) y la posición anterior (x_i, y_i) , calculamos la ecuación de la recta tangente a la frontera en el punto de intersección que encontramos en el paso anterior y reflejamos la posición actualizada en esta recta.

Hay varios detalles que vale la pena aclarar antes de continuar. Primeramente, no es posible calcular analíticamente el punto (o los puntos) de intersección entre una recta y una curva dada por alguna de las funciones en 3.2.2. En su lugar, calculamos este punto a partir de un método numérico conocido como *método de bisección*. En general no es posible saber si nuestra recta intersecta en un único punto a la frontera. Para el caso en el que haya varios puntos de intersección, ¿cómo podemos garantizar que a partir de nuestro método hayamos calculado el punto correcto(es decir, punto donde ocurrió la colisión)? Para poder responder esta pregunta necesitamos entender cómo opera el método numérico que usaremos.

El método de bisección se utiliza para encontrar la raíz de una función $F(x)$. Supongamos que x_o es la raíz de $F(x)$, es decir, $F(x_o) = 0$, y que conocemos dos puntos a, b tales que $x_o \in [a, b]$ y que $F(a) \cdot F(b) < 0$. Sea m el punto medio entre a y b . Si $F(a) \cdot F(m) < 0$, entonces $x_o \in [a, m]$ y si $F(a) \cdot F(m) > 0$, entonces $x_o \in [m, b]$. Una vez encontrado el intervalo que contiene a x_o , podemos renombrar a m como a y repetir de nuevo el proceso que acabamos de describir. Aplicando varias veces este algoritmo, encontraremos una m tal que $F(m)$ sea nula, al menos hasta donde la precisión de nuestras variables nos permita, por lo que podemos considerar que esta m es aproximadamente igual a la raíz que buscamos.

En nuestro caso, aplicaremos el método de bisección sobre una función de la forma

$$F(x) = Mx + B - f_i(x), \quad (3.2.5)$$

donde $f_i(x)$ es alguna de las funciones en 3.2.2 y $Mx + B$ es la ecuación de la recta que contiene a (x_{i+1}, y_{i+1}) y a (x_i, y_i) .

Justamente, por construcción, podemos asegurar que $F(x_i) \cdot F(x_{i+1}) < 0$. Así, podemos poner en marcha el método de bisección para encontrar el punto en el que nuestra partícula browniana colisiona con el canal. Sabemos, además, que este punto debe ser el correcto pues el mismo algoritmo que estamos utilizando obliga a que la raíz que buscamos esté en el intervalo entre nuestros dos puntos iniciales. Un detalle adicional, que debemos mencionar, es la posibilidad de obtener múltiples intersecciones entre el segmento de recta que nos interesa y el canal, o el caso en el que el punto (x_{i+1}, y_{i+1}) quede dentro del canal pero parte del segmento no, como se muestra en la figura (3.6). Estos casos representan un problema porque el método de bisección no nos permite distinguirlos. Para evitarlos utilizaremos un paso de integración (es decir, un valor de Δt) suficientemente pequeño al momento de correr la simulación. Al usar un paso de integración pequeños podemos garantizar que los desplazamientos serán pequeños en su mayoría, evitando así los casos que nos causan problemas.

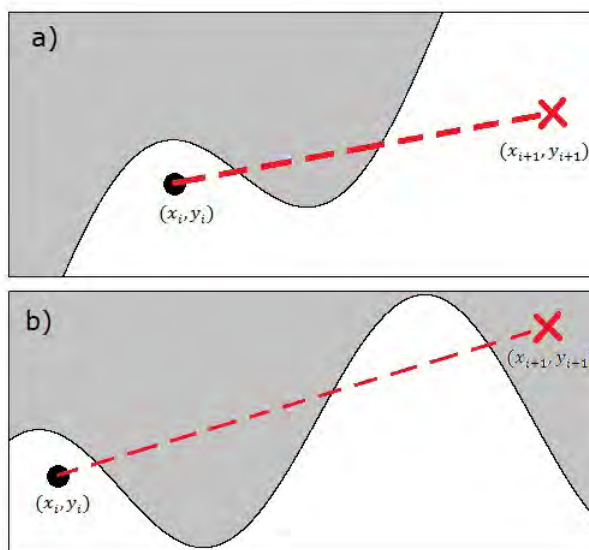


Figura 3.6: Esquema de las situaciones que no podemos resolver utilizando el método de bisección. a) Cuando la posición actualizada está dentro del canal pero parte de su trayectoria no. b) Cuando la posición actualizada está fuera del canal pero la trayectoria atraviesa la frontera múltiples veces.

Otras situaciones que pueden representar un problema ocurren cuando la posición final requiere de varios rebotes para poder volver a caer dentro del canal. Sin embargo, este problema se puede solucionar fácilmente incorporando un ciclo `do-while` en el programa (el cual está indicado en el código del programa anexo en el apéndice D). Una última situación que podría generar errores en los resultados es cuando, cerca de la brecha, una partícula rebote en una frontera y su posición final quede fuera del canal pero atravesando la otra frontera. Para corregir este caso, limitamos los valores de la brecha y del coeficiente D a un intervalo en el que garantizamos que esto no sucediera.

Una vez aplicadas las condiciones a la frontera, podemos calcular la posición promedio del ensamble de partículas, el desplazamiento cuadrático medio del ensamble y la difusión del sistema en ese instante. La forma de hacer estos cálculos es exactamente la misma que utilizamos en el caso del confinamiento circular que expusimos en las expresiones 2.2.4, 2.2.5 y 2.2.6, a saber:

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle_t &= \frac{\sum_{j=1}^K x_t^j}{K}, \\
 \langle \Delta x^2 \rangle_t &= \frac{\sum_{j=1}^K (x_t^j - \langle x \rangle_t)^2}{K}, \\
 \text{Difusión}_t &= \frac{\langle x^2 \rangle_t}{2t},
 \end{aligned} \tag{3.2.6}$$

donde hemos utilizado la misma notación que en el capítulo dos. Este proceso se repite hasta que todo el tiempo de observación, T , se haya agotado.

Ahora que hemos clarificado la forma en que opera el programa que utilizamos, podemos pasar a la revisión de los resultados que obtuvimos a partir de las simulaciones realizadas.

3.3. Resultados obtenidos con el programa “canal_ensamble.c” y su discusión

El sistema que deseamos estudiar posee varios parámetros que podemos variar, sin embargo, en esta tesis nos ocuparemos sólo de algunos. Respecto al movimiento de nuestro nadador, podemos variar el valor del coeficiente D , el cual está definido como:

$$D \equiv \frac{D_B D_\Omega}{v_o^2}, \quad (3.3.1)$$

y su valor determina la relevancia de los efectos de la autopropulsión³. Respecto al canal, podemos variar varios parámetros geométricos como el radio mínimo (al que hemos llamado *brecha* y denotado como Δ en la sección anterior), el radio máximo y el ancho de cada celda (llamaremos *celdas* a los espacios que hay entre cada radio mínimo del canal).

Como ya hemos dicho, construiremos nuestros canales a partir de las funciones $f_1(x)$, $f_2(x)$ y $f_3(x)$ que definimos en 3.2.2, a partir de las cuales, sólo podemos variar la brecha de los canales. En realidad, al variar Δ también estamos variando el radio máximo de los canales, sin embargo, si modificamos la amplitud de las funciones $f_i(x)$, $i = 1, 2, 3$, también modificaremos el valor de su rugosidad que calculamos en 3.2.3. Es decir, estamos cambiando la estructura del canal. Para evitar esto y mantener esta estructura como una constante en nuestro estudio, tendremos que aceptar que al cambiar el valor de la brecha, también cambia el valor del radio máximo.

Las simulaciones que se realizaron buscan describir la relación que existe entre la difusión efectiva y el valor de la brecha, así como los efectos de la rugosidad. Para ello, los valores de D utilizados durante las simulaciones fueron $\{0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1\}$. Por otro lado, los valores de Δ utilizados fueron $\{0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1.0\}$ (recordemos que nuestra unidad de longitud es v_o/D_Ω). La elección de los valores para la brecha proviene de un detalle técnico: Para brechas menores, aparecen errores al simular las condiciones a la frontera para

³Recordemos que este coeficiente apareció al normalizar las ecuaciones de Langevin y es el único parámetro del movimiento que deseamos estudiar.

3.3. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA “CANAL_ENSAMBLE.C” Y SU DISCUSIÓN

calcular las trayectorias de las partículas. En la figura 3.7 se muestra el caso particular de una simulación en la que $D = 0.1$ y $\Delta = 0.01$.

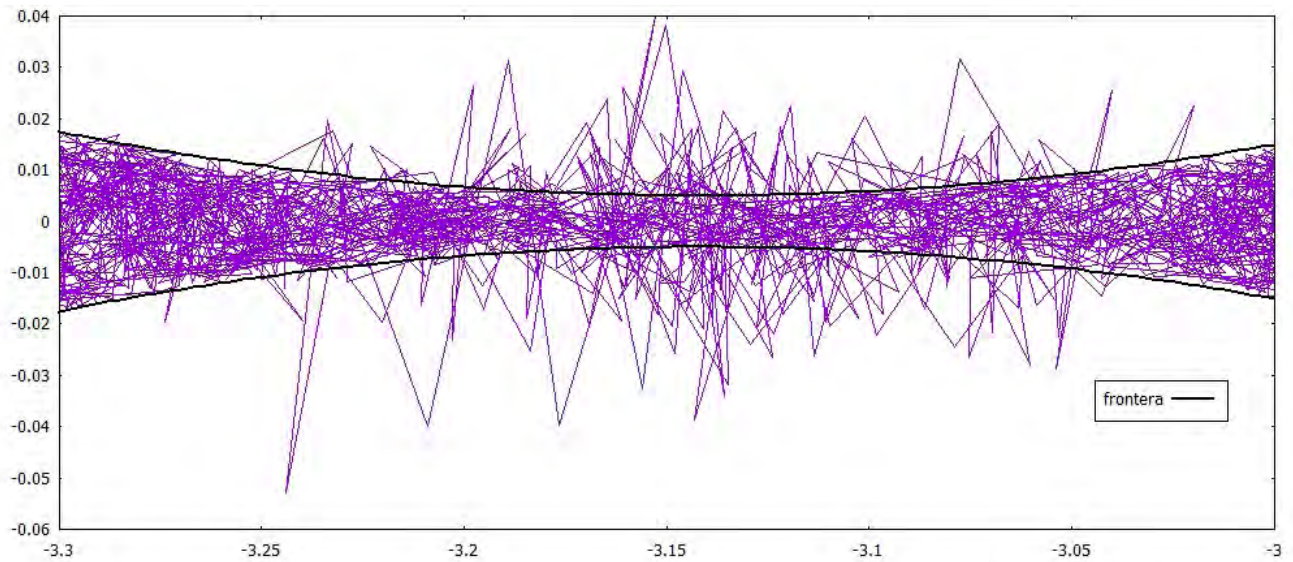
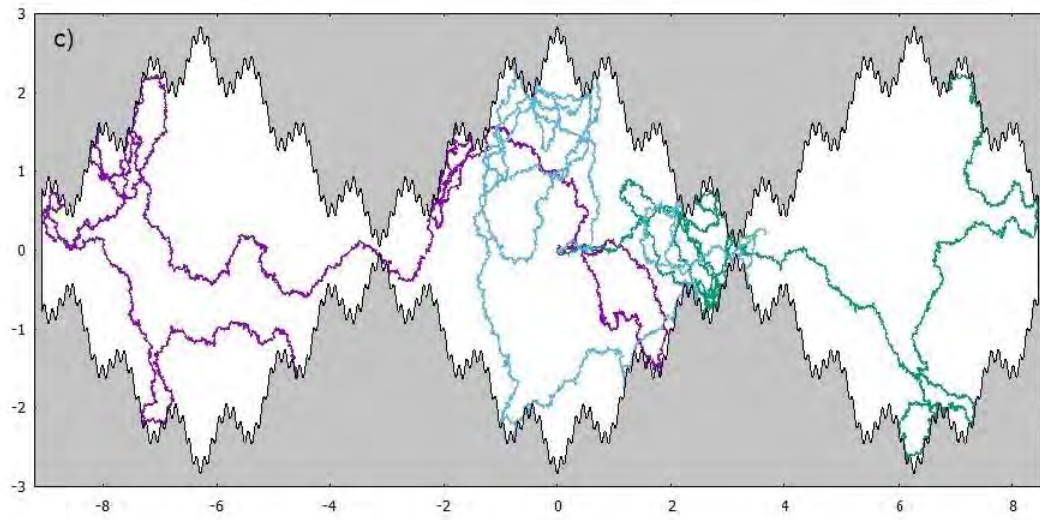
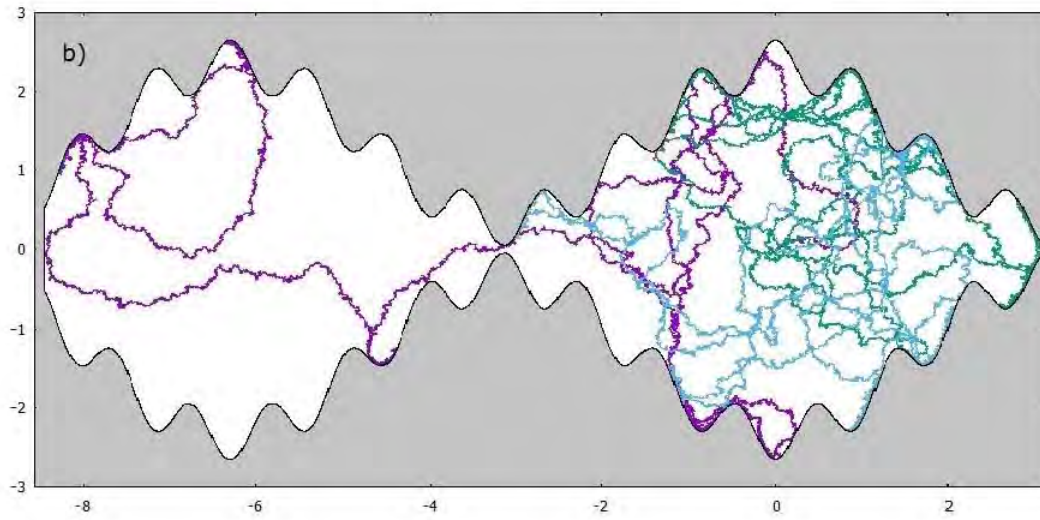
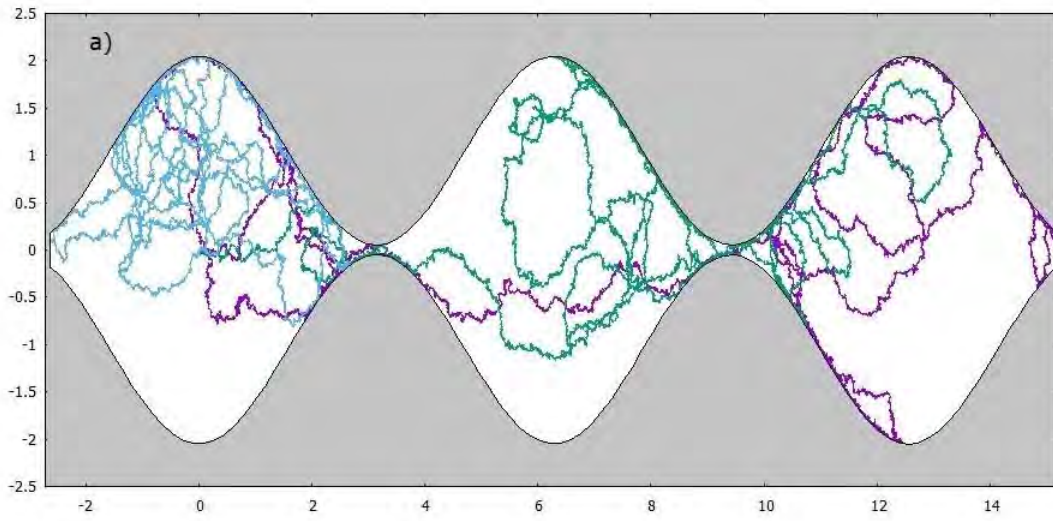


Figura 3.7: Detalle de la trayectoria simulada para un sistema con parámetros $D = 0.1$ y $\Delta = 0.01$. Se aprecia que el programa no simula adecuadamente las condiciones a la frontera.

Se puede apreciar claramente que la trayectoria de la partícula pasa por afuera del canal en el que debe permanecer confinada. Esta situación altera la física del sistema que deseamos estudiar, por lo que los resultados que pudiéramos obtener a partir de estas simulaciones no tendrían validez. Los valores de Δ y B que hemos escogido, tiene la virtud de presentar las situaciones que se ven en la figura 3.7. Esto lo podemos asegurar pues se verificó que el número de posiciones tomadas como válidas y que estuvieran por afuera del canal, fuera cero. Por último, se estableció como posición inicial de las partículas el punto $(0, 0)$ y para la k –ésima su dirección inicial se estableció como $2\pi k/K$.

En la figura 3.8 se muestran tres trayectorias, obtenidas a partir de las simulaciones realizadas con el programa “canal_ensamble.c”, para los tres canales utilizados. Se puede observar que los nadadores vuelven a presentar un comportamiento similar al que observamos en el capítulo II, a saber, pasan un periodo de tiempo importante explorando las fronteras.



3.3. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA “CANAL_ENSAMBLE.C” Y SU DISCUSIÓN

Figura 3.8: Tres trayectorias calculadas (en morado, verde y azul) de partículas brownianas activas confinadas en los distintos canales utilizados. Los parámetros utilizados fueron $D = 0.01$, $\Delta = 0.1$, con un tiempo de observación total de 60 unidades.

En la figura 3.9 y 3.10 se muestra, respectivamente, la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio y su difusión correspondiente, calculados a partir de las expresiones 3.2.6, para un ensemble 5000 de partículas y para los tres distintos canales. Adicionalmente, en la gráfica que aparece en la figura 3.9 se incluyen tres rectas que sirven como guías para describir al desplazamiento cuadrático medio del ensemble.

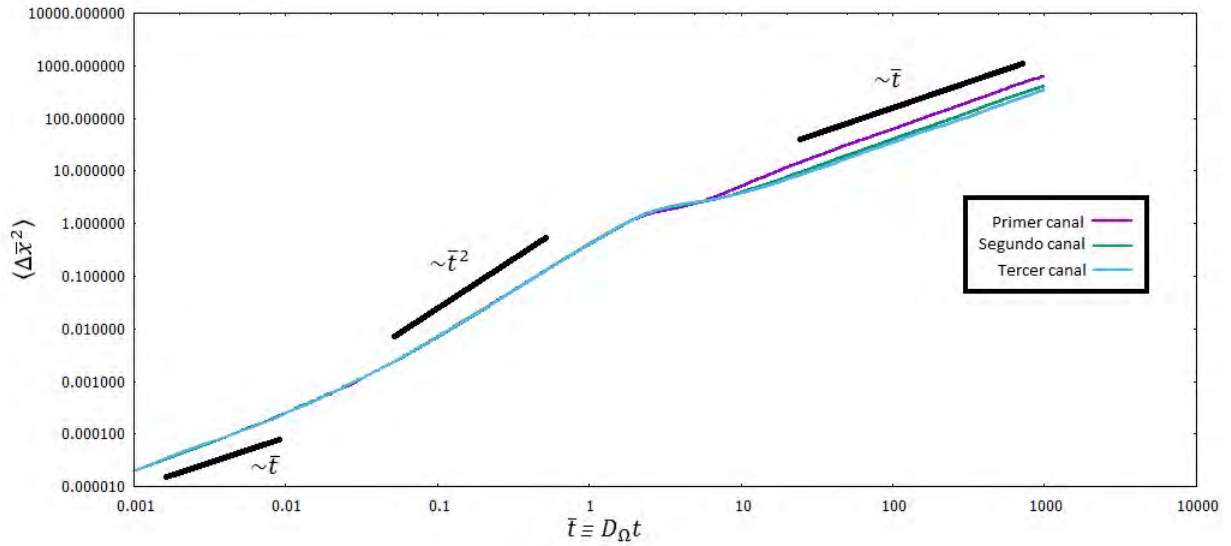


Figura 3.9: Gráfica de la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de un ensemble de 5000 partículas brownianas activas ($D = 0.01$), confinadas en el primer canal (cuyo radio está dado por $f_1(x)$), segundo canal ($f_2(x)$) y tercer canal ($f_3(x)$), con brecha $\Delta = 0.1$.

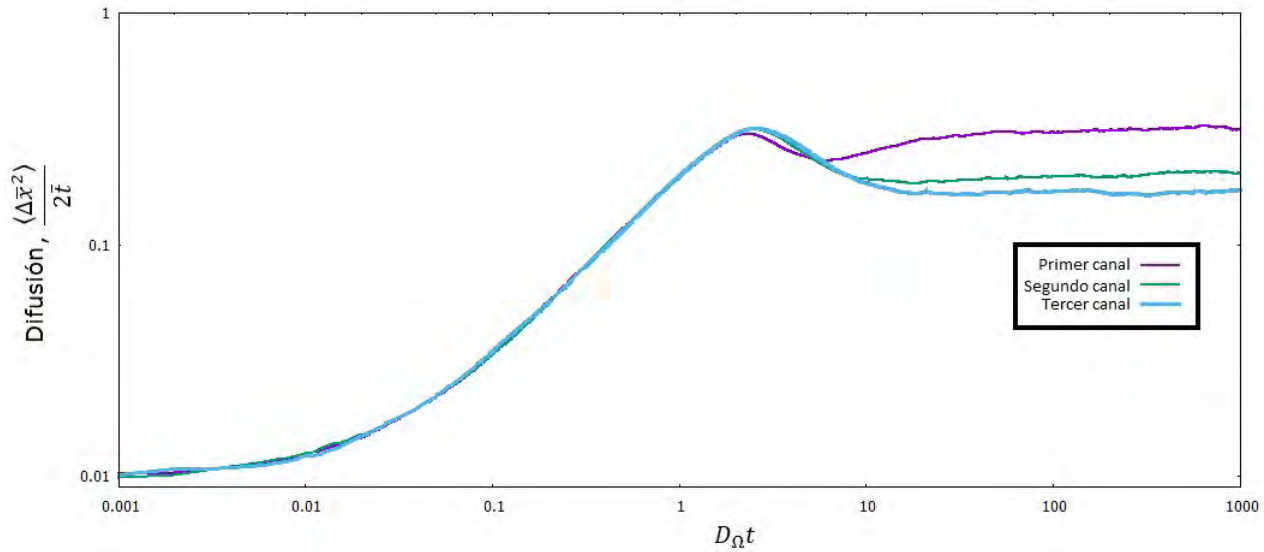


Figura 3.10: Gráfica de la evolución temporal de la difusión de un ensemble de 5000 partículas brownianas activas ($D = 0.01$), confinadas en el primer canal (cuyo radio está dado por $f_1(x)$), segundo canal ($f_2(x)$) y tercer canal ($f_3(x)$), con brecha $\Delta = 0.1$.

La primera recta guía que aparece en la figura 3.9, representa a una función que depende linealmente del tiempo. Podemos observar que un primer segmento de las tres curvas que aparecen en esta gráfica, tiene una pendiente ligeramente mayor a 1. Sabemos que, para $\langle \Delta x^2 \rangle$, una dependencia lineal en el tiempo está asociada con un comportamiento difusivo. Este es el mismo comportamiento que siguen los agentes activos cuando están se mueven sin confinamiento a tiempos cortos (como se mostró en la expresión 1.6.8). Este resultado no debe sorprendernos pues, a tiempos cortos y dadas las condiciones iniciales que hemos establecido, las partículas no se percatado aún de su confinamiento. La segunda recta guía representa a una función que depende cuadráticamente del tiempo. Nuevamente, hay un segmento de las tres curvas que tiene una pendiente muy cercana a dos, es decir, en este intervalo de tiempo el ensemble tiene un comportamiento muy cercano al balístico. Esta observación es, una vez más, consistente con el comportamiento de un ensemble de partículas sin confinamiento. Finalmente, la tercera recta vuelve a representar a una función que depende linealmente del tiempo. Podemos observar que las tres curvas parecen tender a un comportamiento difusivo a tiempos largos, de la misma manera que ocurría con las partículas libres.

La novedad de la gráfica en la figura 3.9 es la brecha temporal, llamada *tiempo característico*, que une al régimen balístico con el régimen difusivo a tiempos largos. Este segmento de las curvas parece ser una recta pero con una pendiente considerablemente menor que 1. Cuando el desplazamiento cuadrático medio presenta un comportamiento que no podemos catalogar como difusivo o balístico, usualmente se dice que presenta *difusión anómala*. El

3.3. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA “CANAL_ENSAMBLE.C” Y SU DISCUSIÓN

que la pendiente de este segmento sea menor que 1, nos indica que las partículas se están alejando de su posición promedio más lentamente que el régimen difusivo, es decir, algo en nuestro sistema alentó a los nadadores. El elemento al que es más razonable adjudicarle este fenómeno, es el confinamiento.

Como mencionamos anteriormente, las curvas de la figura 3.9 no presentan un régimen balístico perfectamente definido, pues el segmento que más se asemeja a este régimen tiene una pendiente ligeramente menor a la esperada. Una posible explicación a este fenómeno es que a tiempos no muy cortos, algunas partículas del ensamble ya han llegado a las fronteras y el efecto que éstas tiene sobre el movimiento de los nadadores, disminuye el desplazamiento promedio del ensamble. Poco a poco más y más partículas llegan a las fronteras hasta que son suficientes como para hacer que $\langle \Delta x^2 \rangle$ presente un régimen de difusión anómala.

A tiempos largos, como también ya se dijo, el sistema tiende a un comportamiento difusivo. La figura 3.10 nos muestra que uno de los efectos de la rugosidad del canal es modificar el valor de la difusión efectiva, sin embargo, la rugosidad no modifica el hecho de que el sistema tiende a un régimen difusivo. Uno podría esperar que entre mayor la rugosidad, mayores son los efectos del régimen de difusión anómala pero, el que a tiempos largos las partículas se comporten difusivamente, incluso en canales rugosos, no es evidente por si mismo. Sin embargo así es como ocurre, las partículas logran *superar* su confinamiento y llegan a la misma situación que si estuvieran libres, al menos para los tiempos observados. Esto representa una ventaja para nuestro análisis, pues podemos utilizar la difusión para describir el comportamiento *efectivo* de nuestro sistema, es decir, el comportamiento al que tiende nuestro sistema una vez que se han manifestado todos los efectos del confinamiento.

En la figura 3.11 se muestra la relación de la difusión efectiva obtenida y el valor de la brecha del canal, para los distintos valores de D y los distintos canales. Lo primero que podemos observar son los efectos que tiene la rugosidad en la difusión de nuestros agentes activos. Al aumentar la rugosidad del canal, la difusión efectiva de las partículas disminuye para cualquier valor de D . La segunda cosa que podemos observar es el valor de la difusión efectiva para cada valor de D y para cada canal. En los tres casos se puede observar que las partículas con $D = 0.1$ (color morado) tienen una difusión efectiva mayor a la del resto, seguidas por las partículas con $D = 0.05$ (color rojo), y para los tres casos restantes, parece que los sistema convergen a un mismo valor de difusión efectiva. Una tercera observación es la relación entre la difusión efectiva y el valor de la brecha. En todos los casos la difusión efectiva aumenta con la brecha.

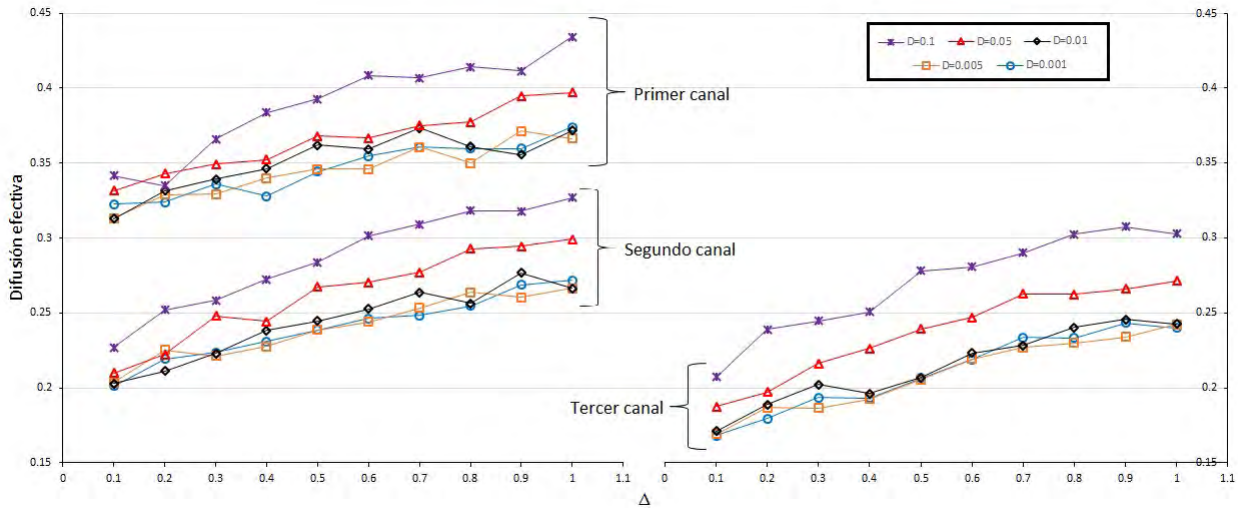


Figura 3.11: Gráficas de la relación entre la difusión efectiva (en unidades $D_B D_\Omega / v_o 2$) y la brecha del canal (en unidades v_o / D_Ω) para los distintos canales (el primer canal corresponde a $f_1(x)$, el segundo a $f_2(x)$ y el tercero a $f_3(x)$) y los distintos valores de D .

Para interpretar los resultados que se muestran en la figura 3.11, debemos recordar que la autopropulsión hace que las partículas brownianas activas confinadas tiendan a explorar la frontera. Más aún, entre mayores sean los efectos de autopropulsión (que en nuestro caso adimensional, es equivalente a disminuir el valor del coeficiente D), las partículas pasan más tiempo en las fronteras. Al aumentar la rugosidad de los canales, aumentamos la longitud de las fronteras (como se puede deducir de la definición de la función *rug* y de los valores calculados que presentamos en la expresión 3.2.3), dándole a los nadadores más espacio para explorar antes de que puedan cambiar de celda. Esto hace que su difusión efectiva sea menor. Esto justifica nuestra primera observación sobre los efectos que tiene la rugosidad sobre partículas con un mismo valor de D , aunque aún podemos decir más. Podemos observar que la diferencia entre la difusión efectiva del primer y segundo canal es mayor a la diferencia de la difusión efectiva entre el segundo y el tercer canal. Esto sugiere que, incluso para partículas puntuales, podría existir un número finito de términos de la función de Weierstrass relevantes para la difusión.

El segundo aspecto que observamos, tiene que ver con la relación entre el valor de la difusión y el valor del coeficiente D . Las partículas para las cuales $D = 0.1$, son aquellas en las que los efectos de autopropulsión no son tan relevantes (al menos respecto al resto de los casos). Esto implica que, dentro de todas las partículas estudiadas, éstas pasan menos tiempo explorando la frontera y más tiempo explorando el interior del canal. Esta característica les permite pasar de celda en celda más rápidamente que el resto de las partículas, por lo que su difusión

3.3. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL PROGRAMA “CANAL_ENSAMBLE.C” Y SU DISCUSIÓN

efectiva es mayor. Por otro lado, las curvas de los casos en los que $D = 0.01, 0.05, 0.001$, parecen están superpuestas. Esto nos indica que existe un límite para los efectos de la autopropulsión, a partir del cual, ya no ocurren cambios apreciables en el valor de la difusión efectiva⁴. Ambos comportamientos podrían estar relacionados con el tamaño de la brecha. Al parecer, las brechas que hemos escogido son lo suficientemente grandes como para que las partículas con poca actividad puedan encontrar y atravesar esta región en poco tiempo, es decir, sin necesidad de explorar toda el área de la celda en la que se encuentran. Por otro lado, las partículas activas “pierden” mucho tiempo explorando las fronteras y tardan en acercarse y atravesar la brecha. La convergencia de la difusión efectiva de los casos con D pequeña, implica que estas partículas tardan el mismo tiempo, aproximadamente, en atravesar la brecha.

Como comentario a las observaciones del párrafo anterior, uno podría suponer que si la brecha es muy pequeña se observará que los resultados aparecen en orden inverso, es decir, que la difusión efectiva de las partículas con $D = 0.1$ sea menor que la difusión efectiva de las partículas con $D = 0.001$. Esto debe ocurrir porque si la brecha es muy pequeña, es poco probable que las partículas que exploran la celda le “atinen” y la atraviesen. En su lugar, deberán explorar toda la celda antes de poder encontrar la brecha. En cambio, una partícula que pasa la mayor parte del tiempo explorando las fronteras, se acercara a la brecha en un tiempo menor que su hermana menos activa y por lo tanto se difundirá a través del canal con mayor facilidad, o sea dicho, tendrá un coeficiente de difusión mayor.

Finalmente, la relación entre la brecha y la difusión efectiva es sencilla de interpretar. Al aumentar la brecha, aumentamos la región por la que las partículas puede pasar de celda en celda. Así, entre más grande sea la brecha, les es más fácil a las partículas moverse fácilmente por todo el canal. Esto se traduce como una difusión efectiva más grande. Podemos suponer, y nos es difícil aceptar esta idea, que si seguimos aumentando la brecha, observaremos el mismo comportamiento creciente para la difusión efectiva, pero debe estar acotada por el valor de la difusión efectiva del caso sin confinamiento alguno.

Hasta este punto hemos expuesto y discutido los efectos que tiene un confinamiento con forma de canal rugoso, en la difusión de partículas brownianas activas. En particular hemos trabajado con un conjunto de valores particulares para el coeficiente D y la brecha Δ , así como con tres canales distintos, cada uno más rugoso que el anterior. Así pues hemos cumplido

⁴No hay que perder de vista que estas curvas muy rara vez serán iguales punto a punto. Las oscilaciones que se aprecian en todas las curvas de la figura 3.11 se deben a las fluctuaciones estadísticas del fenómeno y de nuestro procedimiento para obtener datos. Aún así, aunque estas curvas no son reproducibles punto a punto, en cada simulación sí podemos reproducir su comportamiento y obtener valores numéricos para la difusión efectiva muy cercanos a los valores que aquí hemos presentamos.

con el objetivo de esta tesis, por lo que podemos dar por terminado este capítulo para dar paso a las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 4

Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros

Recordemos que nuestro objetivo era el de estudiar la difusión de partículas brownianas activas confinadas en un canal rugoso. Desde hace varios años la difusión de partículas brownianas en canales ha capturado la atención de diversos grupos de trabajo [1, 4–6], pues a partir de estudiar estos sistemas, se pueden implementar técnicas para manipular el transporte de nanodispositivos o estudiar algunos procesos celulares. La motivación de estudiar este tipo de fenómenos en canales rugosos, fue aportar un modelo más cercano a los sistemas reales que se buscan modelar.

Para llevar a cabo este estudio, tuvimos que precisar cada uno de los elementos que conforman al sistema que deseamos estudiar así como el método para abordarlo (estudiar partículas brownianas activas confinadas en canales rugosos analíticamente representa un problema muy difícil así que, en su lugar, nos propusimos a resolver este problema numéricamente). Para ello, optamos por clarificar cada una de las palabras que conforman el enunciado del problema. Así, esta tesis se dividió en tres capítulos en los que abordamos diversos temas sobre la teoría de difusión hasta llegar a nuestro problema objetivo. Para tener presente cada uno de los aspectos tratados en esta tesis, hagamos una recapitulación:

Capítulo 1:

- Iniciamos abordando el fenómeno de difusión. A través de un recuento histórico presentamos un resumen de los trabajos experimentales de Thomas Graham y el trabajo teórico y experimental de Adolf Fick, los cuales buscaban describir el fenómeno de la difusión de las substancias.

- Presentamos el trabajo de Albert Einstein, quien, a partir de suponer que los fluidos están conformados por átomos y moléculas en movimiento, derivó los resultados teóricos de Fick y además nos da una definición de la *difusión* de una sustancia en términos de una cantidad medible, el desplazamiento cuadrático medio. Al movimiento que describen estas moléculas se le conoce como *movimiento browniano*. El trabajo de Einstein, acompañado por comprobaciones experimentales hechas por Jean Perrin, sirvió para extinguir la duda que existía en la comunidad científica de principios del siglo XIX, sobre la realidad física de los átomos. Pocos años después, aparece el trabajo de Langevin, quien, combinando ideas probabilistas y sobre la mecánica newtoniana, presenta una ecuación de movimiento para partículas brownianas y a partir de ella logra derivar los resultados a los que Einstein llegó en su momento.
- Para poder utilizar la ecuación de Langevin y resolver nuestro problema sobre partículas confinadas en canales rugosos, presentamos un breve resumen sobre procesos estocásticos (en particular sobre el *proceso de Wiener*). Este paréntesis matemático es importante pues la ecuación de Langevin no es un ecuación diferencial usual ya que involucra variables estocásticas.
- Una vez entendidas las matemáticas necesarias, pasamos a darle una forma adecuada a la ecuación de Langevin para que describa la física que nos interesa. Primeramente, expusimos el *límite sobreamortiguado* de estas ecuaciones. Este límite es aplicable a partículas pequeñas moviéndose lentamente en un fluido en equilibrio y consiste en ignorar la inercia de la partícula. A partir de la ecuación de Langevin en este límite, pudimos construir las ecuaciones de movimiento para partículas brownianas *activas* (partículas que, además de describir un movimiento browniano, poseen un mecanismo intrínseco de autopropulsión, es decir, se pueden mover por sí mismas). En particular, y a lo largo del resto de la tesis, consideramos que la autopropulsión ocurría con rapidez constante.
- Evaluamos el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio a diferentes tiempos. pudimos reconocer dos regímenes: el régimen difusivo y el balístico. Al hacer tender el tiempo a infinito, el sistema se estabiliza en el régimen difusivo, esto nos permite determinar el coeficiente de difusión efectiva del sistema.

Capítulo 2:

- Dado que utilizamos métodos numéricos para poder resolver las ecuaciones de Langevin en el sistema que nos interesa estudiar, necesitamos discretizar estas ecuaciones. El capítulo 2 inicia mostrando la discretización de las ecuaciones de Langevin en el límite

sobreamortiguado a partir del método de diferencias finitas. Estas ecuaciones presentan tres parámetros: el coeficiente de difusión traslacional, el coeficiente de difusión rotacional y la rapidez de la autopropulsión. Para no tener que preocuparnos por las unidades en las que expresamos el tiempo y la distancia, adimensionalizamos las ecuaciones de Langevin. Una consecuencia de este proceso fue el reducir el número de parámetro que aparecía, en lugar de tres parámetros distintos, pudimos agruparlos en uno solo.

- Antes de abordar el problema de partículas confinadas en un canal, expusimos la diferencia entre partículas brownianas usuales y autopropulsadas. Para ello, consideramos el caso en el que éstas se encontraban confinadas en una región circular. A través de el programa de computadora “circulo_ensamble.c”, simulamos un ensamble de partículas brownianas confinadas en una región circular con fronteras rígidas, lisas y que no presentaban efectos de capilaridad. Los resultados que obtuvimos a partir de estas simulaciones, muestran que las partículas brownianas activas tienden a pasar más tiempo cerca de las fronteras, mientras que las partículas brownianas usuales tienden a explorar todo el espacio accesible.
- Presentamos diversos trabajos de varios autores y grupos de investigadores en los que se estudia la difusión de partículas confinadas en canales. Esto nos permitió conocer el tipo de investigación que se ha hecho al respecto de este tema. A su vez, nos permite conocer la complejidad y la importancia de este tipo de sistemas.

Capítulo 3:

- Presentamos los sistemas que estudiamos. Para ello, primeramente definimos cuantitativamente la *rugosidad* de una curva. Posteriormente expusimos la forma en que construimos los canales rugosos. Éstos fueron construidos basándonos en la *función de Weierstrass* por lo que tuvieron una forma periódica y estuvieron caracterizados por varios parámetros, sin embargo, nosotros sólo modificamos dos: la rugosidad y el radio mínimo. Dado que no es trivial simular correctamente las condiciones a la frontera, nos restringimos a estudiar tres canales diferentes.
- Expusimos los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas con el programa “canal_ensamble.c”, con el cual, simulamos un ensamble de partículas brownianas activas confinadas en canales rugosos. A partir de estos resultados podemos observar que la difusión efectiva de los ensambles considerados disminuye conforme se aumenta la rugosidad y aumenta conforme aumenta la brecha del canal. Dado que hemos podido caracterizar los efectos de la rugosidad en la difusión de partículas brownianas, podemos dar por alcanzado el objetivo que motivó esta tesis.

Queda claro que aún queda mucho por explorar sobre este tipo de sistemas. Aumentar los valores de los radios mínimos utilizados o de los parámetros que caracterizan a las partículas son ejemplos de casos que pueden estudiarse sin hacer grandes modificaciones al programa que se ha presentado. Sin embargo, estos no son los únicos elementos que se pueden explorar. Por ello, me permito presentar algunas sugerencias para ampliar la investigación que aquí se ha presentado.

4.1. Sugerencias para trabajos futuros

- Mejorar el programa “canal_ensamble.c” para poder explorar los efectos de brechas menores que 0.1. Para las brechas que aquí hemos estudiado, obtuvimos que la difusión efectiva del ensamble para el cual $D = 0.1$ es siempre mayor que la difusión efectiva de ensambles de partículas con D menor. Dos preguntas que sería interesante responder son si esta desigualdad se invierte para brechas menores y si, para tiempos largos y brechas pequeñas, el sistema tiende a un régimen difusivo. A su vez, mejorar el programa permitirá explorar canales más rugosos que los aquí hemos presentado, los cuales se pueden construir agregando más términos a la suma con la que definimos el borde de los canales.
- En todas las simulaciones hemos trabajado calculando promedios sobre el ensamble de partículas. Se podrían estudiar los mismos sistemas que aquí hemos presentado pero realizando promedios temporales, es decir, considerar una única partícula y calcular su posición promedio y su desplazamiento cuadrático medio. De esta forma, tanto en el problema del círculo como el de los canales, se puede buscar si existe algún intervalo del tiempo en el que ocurra un rompimiento de ergodicidad.
- Por facilidad, hemos considerado que nuestras partículas brownianas son puntuales. Se podrían estudiar estos mismos sistemas pero utilizando partículas esféricas con radio finito. Se podría investigar, dado un radio para las partículas, cuál es la rugosidad límite a la que son sensibles.
- Dado que nuestros canales son periódicos, se puede medir el tiempo promedio que le toma a una partículas cambiar de celda. A este tiempo se le conoce como *tiempo de escape*. Una vez encontrado, podemos modelar a nuestra partícula confinada en un canal periódico como un caminante aleatorio discreto en una dimensión cuya probabilidad de cambiar de posición al tiempo t depende del tiempo de escape. Se puede estudiar este sistema y comparar los resultados obtenidos con los que aquí se han reportado.

- Se pueden construir canales rugosos sin la necesidad de basarse en la función de Weierstrass. Una forma sistemática y sencilla de hacerlo es partiendo de curvas fractales como la *curva Koch* o la *curva Takagi*. Otra forma de hacerlo es sumando senos y cosenos al gusto y crear un canal que no necesariamente tenga una estructura periódica tan obvia. Incluso se podría intentar simular alguna estructura natural como una caverna o una costa.
- Aprovechando que ya conocemos como aplicar de forma exacta las condiciones de frontera en caso de un confinamiento circular, podemos construir un canal rugosos utilizando segmentos de un círculos.
- Como hemos señalado, la actividad de las partículas brownianas se manifiestan en una tendencia a permanecer en la frontera. Se puede estudiar si la rugosidad afecta el tiempo que una partícula pasa en la frontera. En términos de un estudio sobre ensambles, se puede estudiar la densidad de partículas cerca de la frontera a cada instante, es decir, se puede determinar si la rugosidad provee a las fronteras de una *atracción efectiva*.

Es momento de dar por terminada esta tesis. Lo que sigue es presentar los apéndices prometidos a lo largo del texto y las referencias utilizadas. Sólo me queda dar gracias por la atención que se le ha dado a este texto y esperar que su lectura haya sido tan agradable como para mí fue su escritura.

Apéndice A

Solución fundamental de la ecuación de calor

Consideremos una función $u(x, t)$, con $x \in \mathbb{R}^n$ y $t \in \mathbb{R}$, que cumple la siguiente ecuación diferencial con su respectiva condición inicial:

$$\begin{aligned}u_t - \Delta u &= 0 \\u(x, 0) &= g(x)\end{aligned}\tag{A.0.1}$$

Donde hemos hecho el cambio de variable $x/\sqrt{D} \longleftrightarrow x$ (no confundir esta notación con la de límite) para no tener que escribir la constante a cada paso y los subíndices representan derivación respecto a esa variable. A A.0.1 se le conoce como el problema global de Cauchy para la ecuación de calor, donde $u_t - \Delta u = 0$ es la ecuación de calor.

Consideremos una función v tal que una solución particular de la ecuación de calor es de la forma

$$u(x, t) = \frac{1}{t^\alpha} v\left(\frac{x}{t^\beta}\right)\tag{A.0.2}$$

Con α y β constantes y $t > 0$.

Sea $y \equiv x/t^\beta$. Entonces, como esta expresión debe satisfacer la ecuación de calor, obtenemos que:

$$-\frac{\alpha}{t^{\alpha+1}}v - \frac{\beta}{t^{\alpha+1}}(y \cdot \nabla v) - \frac{1}{t^\alpha t^{2\beta}}\Delta v = 0$$

Tomando en particular $\beta = \frac{1}{2}$ obtenemos:

$$\alpha v + \frac{1}{2}(y \cdot \nabla v) + \Delta v = 0 \quad (\text{A.0.3})$$

La elección del sistema coordenado que nos permite caracterizar al vector x es totalmente arbitraria. Además, si suponemos que estamos buscando una forma de modelar cómo se distribuye el calor de un cuerpo en el espacio, no hemos supuesto que existe algo que rompa la isotropía del espacio. Por lo tanto, v debe tener simetría radial, es decir, debe existir una función Ψ tal que:

$$v = \Psi(r) \quad (\text{A.0.4})$$

Donde $r \equiv |y| = \sqrt{\sum_{j=1}^n y_j^2}$.

Observando que

$$v_{y_j y_j} = \frac{1}{r} \Psi'(r) - \frac{y_j^2}{r^3} \Psi'(r) + \frac{y_j^2}{r^2} \Psi''(r), \quad (\text{A.0.5})$$

y escogiendo $\alpha = n/2$, podemos reescribir a A.0.3 como:

$$\begin{aligned} \frac{n}{2} \psi + \frac{1}{2} r \Psi' + \Psi'' + \frac{n-1}{r} \Psi' &= 0 \\ \text{Si y sólo si} \\ r^{n-1} \left(\frac{n}{2} \Psi + \frac{1}{2} r \Psi' + \Psi'' + \frac{n-1}{r} \Psi' \right) &= 0 \\ \left(\frac{1}{2} n r^{n-1} \Psi + \frac{1}{2} r^n \Psi' \right) + (r^{n-1} \Psi'' + (n-1) r^{n-2} \Psi') &= 0 \\ \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{2} r^n \Psi \right) + \frac{d}{dr} (r^{n-1} \Psi') &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.0.6})$$

Entonces:

$$\frac{1}{2} r^n \Psi + r^{n-1} \Psi' = \text{constante} \quad (\text{A.0.7})$$

En particular, tomemos $\text{constante} = 0$. Entonces:

$$\Psi(r) = a e^{-r^2/4} \quad (\text{A.0.8})$$

Recordando la relación entre v y Ψ , la relación entre u y v y los valores que escogimos para α y β , obtenemos:

$$u(x, t) = \frac{a}{t^{n/2}} e^{-|x|^2/4t} \quad (\text{A.0.9})$$

Definimos, entonces, a la *solución fundamental de la ecuación de calor* como:

$$\Phi(x, t) = \begin{cases} \frac{1}{(4\pi t)^{n/2}} e^{-|x|^2/4t}, & \text{si } t > 0 \\ \delta(x), & \text{si } t = 0 \end{cases} \quad (\text{A.0.10})$$

Donde la elección de a a sido tal que la integral de Φ sobre todo el espacio sea igual a 1.

Casi hemos acabado, lo que sigue es demostrar que

$$u(x, t) := \int_{\mathbb{R}^n} \Phi(x - y, t) g(y) dy \quad (\text{A.0.11})$$

satisface la ecuación de calor y que tomando el límite $(x, t) \rightarrow (x, 0)$, $u(x, t)$ tiende a $g(x)$. Es importante no confundir la y de esta expresión con la utilizada anteriormente como argumento de la función v .

Lo primero es muy sencillo de demostrar pues, dado que y es independiente de t y de x :

$$u_t - \Delta_x u = \int_{\mathbb{R}^n} (\partial_t - \Delta_x) \Phi(x - y, t) g(y) dy \quad (\text{A.0.12})$$

Pero ya hemos visto que Φ es solución de la ecuación de calor, por lo tanto $(\partial_t - \Delta_x) \Phi(x - y, t) = 0$ y, por tanto, la integral en A.0.12 también es cero. Así pues, la función u definida en A.0.11 es una solución de la ecuación de calor.

Al tomar el límite cuando t tiende a cero, $\Phi(x - y, t)$ tiene a la delta de Dirac. Por lo que obtenemos el límite que estábamos buscando.

Apéndice B

Integrales gaussianas

Consideremos la siguiente integral

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-ax^2} dx \quad (\text{B.0.1})$$

Donde a es una constante positiva.

Resolver esta integral es muy sencillo. Debemos elevarla al cuadrado y hacer un cambio de variable a coordenadas polares, es decir:

$$\begin{aligned} \left(\int_{\mathbb{R}} e^{-ax^2} dx \right)^2 &= \int_{\mathbb{R}^2} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy \\ &= \int_{\mathbb{R}^+} \int_0^{2\pi} e^{-ar^2} r d\theta dr \\ &= \frac{\pi}{a} \end{aligned} \quad (\text{B.0.2})$$

Observando además que la expresión B.0.1 es la integral de una función par, llegamos a que:

$$\int_{\mathbb{R}^+} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{B.0.3})$$

Por otro lado, otra integral que podemos resolver casi de forma inmediata es:

$$\int_{\mathbb{R}^+} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \quad (\text{B.0.4})$$

Con estas dos integrales en mente, podemos definir a la *integral gaussiana de orden n* como:

$$I(n) = \int_{\mathbb{R}^+} x^n e^{-ax^2} dx \quad (\text{B.0.5})$$

Para resolver este tipo de integrales debemos observar que

$$\begin{aligned} I(n) &= -\frac{\partial}{\partial a} \int_{\mathbb{R}^+} x^{n-2} e^{-ax^2} dx \\ &= -\frac{\partial}{\partial a} I(n-2) \end{aligned} \tag{B.0.6}$$

Por identificación, la integral B.0.3 es una integral gaussiana de orden cero mientras que B.0.4 es la integral gaussiana de orden 1.

En particular, la integral gaussiana de orden dos es:

$$\begin{aligned} I(2) &= \int_{\mathbb{R}^+} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{\partial}{\partial a} I(0) \\ &= -\frac{\partial}{\partial a} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4(a)^{3/2}} \end{aligned} \tag{B.0.7}$$

Apéndice C

Programa `circulo_ensamble.c`

```
/*Este programa simula un ensamble de K nadadores brownianos
confinados en un círculo, con I coeficientes D
y con J radios distintos.*/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>

#define I 4
#define J 3
#define K 5000

int main()
{
int i,j,k,pasos;
/*Estas variables sirven de apuntadores.*/

double x[K],y[K],phi[K],D[I],R[J];
/*Estos cinco arreglos representan la posición x & y
para cada una de las k partículas así como el valor del coeficiente D
y el radio R que estamos considerando.*/

double a,b,c,d,u,v,m,n,Wx,Wy,Wphi;
/*Estas variables permiten el calculo
```


de los números aleatorios necesarios.*/

```
double T,t,dt,coef;
```

```
/*dt representan el paso que se utiliza para la integración
de las ecuaciones de movimiento, t es la suma de los intervalos
de tiempo que ya se han calculado y T representa
el tiempo total de observación. La variable coef es
el coeficiente que aparece en las ecuaciones de movimiento
y que surge despues de la adimensionalizacion.*/
```

```
double A,B,C,M,O,X1,Y1,X2,Y2,theta,xii,yii,pi,qi,xi,yi,p,q,coef;
```

```
/*Estas variables permiten el caclulo de las condiciones a la frontera.*/
```

```
double sumax=0,media=0,dcmx,DifEfectiva,deltax2,deltax4,curtosis;
```

```
/*Estas variables se utilizan para calcular los momentos estadísticos
necesarios así como la difusion efectiva del sistema.*/
```

```
char nombre1[I][J],nombre2[I][J],nombre3[I][J];
```

```
FILE *arch1[I][J],*arch2[I][J],*arch3[I][J];
```

```
/*Estas variables se utilizan para la generación
de los archivos de datos necesarios.*/
```

```
printf ("Cuantas unidades de tiempo
```

```
quieres que contenga el intervalo a observar?\n");
```

```
scanf ("%f",&T);
```

```
printf ("Cual quieres que sea el valor del intervalo dt?\n");
```

```
scanf ("%f",&dt);
```

```
printf ("Cuales van a ser los valores de D?\n");
```

```
for(i=0;i<I;i++){
```

```
scanf ("%f",&D[i]);
```

```
}
```

```
printf ("Cuales van a ser los valores del radio?\n");
```

```
for(j=0;j<J;j++){
```

```
scanf ("%f",&R[j]);
```

```
}
```

```
srand (time(NULL));
```

```

for(i=0; i<I; i++){
    for(j=0; j<J; j++){
        sprintf(nombre1,"dcmD%dR%d.dat",i,j);
        sprintf(nombre2,"difusionD%dR%d.dat",i,j);
        sprintf(nombre3,"curtosisD%dR%d.dat",i,j);
        arch1[i][j]=fopen (nombre1,"a");
        arch2[i][j]=fopen (nombre2,"a");
        arch3[i][j]=fopen (nombre3,"a");
    }
}

for(i=0;i<I;i++){
    for(j=0;j<J;j++){
        coef=sqrt(2*D[i]*dt);
        for(k=0;k<K;k++){
            x[k]=0.0;
            y[k]=0.0;
            phi[k]=2*3.141592*k/K;
        }
    }
}

pasos=0;

for (t=0;t<T;){
    for(k=0;k<K;k++){
        do{
            a=rand()%RAND_MAX;
            u=a/RAND_MAX;
            b=rand()%RAND_MAX;
            v=b/RAND_MAX;
            c=rand()%RAND_MAX;
            m=c/RAND_MAX;
            d=rand()%RAND_MAX;
            n=d/RAND_MAX;
        }while(u==0 || m==0);

        Wx=sqrt(-2*log(u))*cos(2*3.141592*v);
        Wy=sqrt(-2*log(u))*sin(2*3.141592*v);
    }
}

```

```

        Wphi=sqrt(-2*log(m))*cos(2*3.141592*n);
/*A partir del método de Box-Muller se generan
tres números aleatorios con distribución gaussiana*/

        phi[k]=phi[k]+Wphi*sqrt(2*dt);
        p=(Wx*coef)+(dt*cos(phi[k]));
        q=(Wy*coef)+(dt*sin(phi[k]));
        xi=x[k];
        yi=y[k];
/*Esta es la integración de las ecuaciones
de movimiento y la actualización de las posiciones*/

        M=q/p;
        O=yi-(xi*q/p);
        A=1+pow(M,2);
/*Observemos que A siempre es positivo*/
        B=2*O*M;
        C=(O*O)-pow(R[j],2);
        X1=(-B)+(sqrt(B*B-(4*A*C)))/(2*A);
/*Como A siempre es positivo, X1>X2 siempre*/
        X2=(-B)-(sqrt(B*B-(4*A*C)))/(2*A);
        Y1=(M*X1)+O;
        Y2=(M*X2)+O;
/*Este es el calculo de la interseccion de la recta
que contiene el desplazamiento de la particula
con el círculo que describe el confinamiento*/

/*Aqui inician las condiciones a la frontera*/
        if(X2<xi+p && xi+p<X1){/*Si esto pasa,
x+p está en el segmento de recta entre X1 y X2,
es decir, esta dentro del circulo*/
                x[k]=xi+p;
                y[k]=yi+q;
                xii=xi;
                yii=yi;
                pi=p;
                qi=q;

```

```

}

if((xi+p)>X1){/*Si esto pasa,
el punto donde debemos calcular las condiciones
a la frontera es la solucion X1*/
    if(Y1>0){
        theta=atan(-X1/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1));
        y[k]=((xi+p)*sin(2*theta))-
((yi+q-(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1)))*cos(2*theta))+
(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1));
        x[k]=((xi+p)*cos(2*theta))+
((yi+q-(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1)))*sin(2*theta));
        xii=X1;
        yii=Y1;
        pi=x[k]-xii;
        qi=y[k]-yii;
    }
    if(Y1<0){
        theta=atan(X1/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1));
        y[k]=((xi+p)*sin(2*theta))-
((yi+q+(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1)))*cos(2*theta))-
(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1));
        x[k]=((xi+p)*cos(2*theta))+
((yi+q+(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X1*X1)))*sin(2*theta));
        xii=X1;
        yii=Y1;
        pi=x[k]-xii;
        qi=y[k]-yii;
    }
}

if((xi+p)<X2){/*Si esto pasa,
el punto donde debemos calcular
las condiciones a la frontera
es la solución X2*/
    if(Y2>0){
        theta=atan(-X2/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2));

```

```

        y[k]=((xi+p)*sin(2*theta))-
        ((yi+q-(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2)))*cos(2*theta))+
        (R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2));
        x[k]=((xi+p)*cos(2*theta))+
        ((yi+q-(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2)))*sin(2*theta));
        xii=X2;
        yii=Y2;
        pi=x[k]-xii;
        qi=y[k]-yii;
    }
    if(Y2<0){
        theta=atan(X2/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2));
        y[k]=((xi+p)*sin(2*theta))-
        ((yi+q+(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2)))*cos(2*theta))-
        (R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2));
        x[k]=((xi+p)*cos(2*theta))+
        ((yi+q+(R[j]*R[j]/sqrt(R[j]*R[j]-X2*X2)))*sin(2*theta));
        xii=X2;
        yii=Y2;
        pi=x[k]-xii;
        qi=y[k]-yii;
    }
}
xi=xii;
yi=yii;
p=pi;
q=qi;
M=q/p;
O=yi-(xi*q/p);
A=1+(M*M);
B=2*O*M;
C=(O*O)-(R[j]*R[j]);
X1=(-B)+(sqrt(B*B-(4*A*C)))/(2*A);
X2=(-B)-(sqrt(B*B-(4*A*C)))/(2*A);
Y1=(M*X1)+O;
Y2=(M*X2)+O;
}while(!(X2<xi+p && xi+p<X1));

```

```

    }
    t=t+dt;
    for(k=0;k<K;k++){
        sumax=sumax+x[k];
    }
    media=sumax/K;
    sumax=0;

    for(k=0;k<K;k++){
        deltax2=deltax2+pow(x[k]-media,2);
        deltax4=deltax4+pow(x[k]-media,4);
    }
    dcmx=deltax2/K;

    DifEfectiva=dcmx/(2*t);
    curtosis=deltax4*K/pow(deltax2,2);
    deltax2=0;
    deltax4=0;

    if(t<=5.0){
        fprintf(arch1[i][j],"%f, %f\n",t,dcmx);
        fprintf(arch2[i][j],"%f, %f\n",t,DifEfectiva);
        //fprintf(arch3[i][j],"%f, %f\n",t,curtosis);
    }
    else{
        if(pasos%1000==0){
            fprintf(arch1[i][j],"%f, %f\n",t,dcmx);
            fprintf(arch2[i][j],"%f, %f\n",t,DifEfectiva);
            //fprintf(arch3[i][j],"%f, %f\n",t,curtosis);
        }
    }
}
}
}
for(i=0; i<I; i++){
    for(j=0; j<J; j++){
        fclose (arch1[i][j]);
    }
}
}

```

```
        fclose (arch2[i][j]);  
        fclose (arch3[i][j]);  
    }  
}  
}
```

Apéndice D

Programa canal_ensamble.c

```
/*Este programa simula un ensamble de K nadadores brownianos
confinados en un canal rugosos que se puede construir
dandole valores a los parametros A, B, C y D.
A su vez, se puede determinar el valor de J brechas
distintas y el programa simula cada caso las simulaciones.*/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <time.h>

#define J 10 /*Numero de brechas a simular*/
#define K 5000 /*Numero de particulas que conforman en ensamble*/

#define A 0
#define B 7
#define C 0
#define D 49
/*Estos cuatro parámetros son los que determinan la rugosidad del canal.
A y C son los coeficientes que acompañan a las funciones coseno que
agregamos para aumentar la rugosidad.
Utilizamos A=0.3 y C=0.09. B y D son los coeficientes que
acompañan al argumento de las funciones coseno*/
```



```

#define E 1 /*amplitud del canal*/
#define F 1 /*frecuencia del canal*/

int main()
{
int contador,k,pasos,i,j;

double x[K],y[K],phi[K],Dif=0.01;
/*Estas variables representas las posiciones, la dirección
y el parametro D de las partículas.*/

double brecha[J]={0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0};
double constante[J],elevacion;
/*Estas variables establecen el radio mínimo del canal.*/

double a,b,c,d,u,v,m,n,Wx,Wy,Wphi;
/*Estas variables permiten el calculo de los números aleatorios necesarios.*/

double T=1000.0,t,dt=0.001,coef;
/*dt representan el paso que se utiliza para la integración
de las ecuaciones de movimiento, t es la suma de los intervalos
de tiempo que ya se han calculado y T representa el tiempo total de observación.
La variable coef es el coeficiente que aparece en las ecuaciones
de movimiento y que surge despues de la adimencionalizacion.*/

double pendiente,ordenada,M,O,X1,Y1,theta,xii,fxii,p,q,xi,yi,Y11,X11,yii;
/*Estas variables se utilizan para aplicar las condiciones a la frontera*/

double dcmx,sumax=0,media,deltax2=0,deltax4=0,curtosisx,DifEfectivax;
/*Estas variables se utilizan para calcular los momentos estadísticos
necesarios así como la difusion efectiva del sistema.*/

char nombre1[J],nombre2[J],nombre3[J];
FILE *arch1[J],*arch2[J],*arch3[J];
/*Estas variables se utilizan para
la generación de archivos de datos necesarios.*/

```

```

for(j=0;j<J;j++){
    constante[j]=(brecha[j]/2)+(1+A+C);
}
srand (time(NULL));

for(j=0;j<J;j++){
    sprintf(nombre1,"dcmB%d.dat",j);
    sprintf(nombre2,"DifEfectivaB%d.dat",j);
    sprintf(nombre3,"curtosisB%d.dat",j);
    arch1[j]=fopen (nombre1,"a");
    arch2[j]=fopen (nombre2,"a");
    arch3[j]=fopen (nombre3,"a");
}

for(j=0;j<J;j++){/*Este for va cambiando la amplitud de la brecha*/
    coef=sqrt(2*Dif*dt);
    elevacion=1+(brecha[j]/10);
    pasos=0;

    for(k=0; k<K; k++){
        x[k]=0;
        y[k]=0;
        phi [k]=k*2*3.141592/5000;
    }

    for(t=0.0;t<=T;){
        for(k=0;k<K;k++){
            SAFE:contador=0;

        do{

                a=rand();
                u=a/RAND_MAX;
                b=rand();
                v=b/RAND_MAX;

```

```

        c=rand();
        m=c/RAND_MAX;
        d=rand();
n=d/RAND_MAX;
        }while(u==0 || m==0);
        Wx=(sqrt(-2.0*log(u))*sin(2*3.141592*v));
        Wy=(sqrt(-2.0*log(u))*cos(2*3.141592*v));
        Wphi=sqrt(-2.0*log(m))*cos(2*3.141592*n);
/*A partir del método de Box-Muller se generan
tres números aleatorios con distribución gaussiana*/

        phi[k]=phi[k]+(Wphi*sqrt(2.0*dt));
        p=(Wx*coef)+(dt*cos(phi[k]));
        q=(Wy*coef)+(dt*sin(phi[k]));
        xi=x[k];
        yi=y[k];
/*Esta es la integración de las ecuaciones
de movimiento y la actualización de las posiciones*/

        M=q/p;
        O=yi-(xi*q/p);
        X1=xi+p;
        Y1=yi+q;
        X11=X1;
        Y11=Y1;
/*Aquí se calculan algunas cantidades útiles para
aplicar las condiciones a la frontera*/

/*Aquí inician las condiciones a la frontera*/
        if(Y11>E*((cos(X11*F)+(A*cos(B*X11))+
+(C*cos(D*X11)))+constante[j])){
            yi=(M*xi)+O-E*(cos(xi*F)+
-A*cos(B*xi)-C*cos(D*xi))-constante[j];
            Y1=(M*X1)+O-E*(cos(X1*F)+
-A*cos(B*X1)-C*cos(D*X1))-constante[j];
            do{/*Este do corrige el caso en que se necesiten
múltiples rebotes para que la posición final

```

```

quede dentro del canal*/
do{
    xii=(xi+X1)/2;
    fxii=(M*xii)+0-E*(cos(xii*F)+
    -A*cos(B*xii)-C*cos(D*xii))-constante[j];
    if(fxii*yi < 0){
        X1=xii;
        Y1=fxii;
    }
    else{
        xi=xii;
        yii=fxii;
    }
    yi=yii;
    contador=contador+1;
    if(contador > 100){
        goto SAFE;
    }
}
/*Puede ocurrir que el programa se atore en este do.
Para evitarlo, incorporamos este goto.*/
}while(abs(fxii) > 0.000001);
xi=xii;
yi=E*(cos(xi*F)+(A*cos(B*xi))+
+(C*cos(D*xi)))+constante[j];
X1=X11;
Y1=Y11;
pendiente=E*(-F*sin(xi*F)+
-(A*B*sin(B*xi))-(C*D*sin(D*xi)));
ordenada=yi-(xi*pendiente);
theta=atan(pendiente);
x[k]=(X1*cos(2.0*theta))+
+((Y1-ordenada)*sin(2.0*theta));
y[k]=(X1*sin(2.0*theta))+
-((Y1-ordenada)*cos(2.0*theta))+ordenada;
M=(yi-y[k])/(xi-x[k]);
0=y[k]-(M*x[k]);
X1=xi;

```

```

        xi=x[k];
        yi=(M*xi)+0+
        -E*(cos(xi*F)-A*cos(B*xi)-C*cos(D*xi))-constante[j];
    }while(y[k] > (cos(x[k])+(A*cos(B*x[k]))+
    +(C*cos(D*x[k]))+constante[j]));
}

else if(Y11 <
(E*(-cos(X11*F)-(A*cos(B*X11))-(C*cos(D*X11)))-constante[j])){
    yi=(M*xi)+0+
    +E*(cos(xi*F)+A*cos(B*xi)+C*cos(D*xi))+constante[j];
    Y1=(M*X1)+0+
    +E*(cos(X1*F)+A*cos(B*X1)+C*cos(D*X1))+constante[j];
    do{
        do{
            xii=(xi+X1)/2;
            fxii=(M*xii)+0+E*(cos(xii*F)+
            +A*cos(B*xii)+C*cos(D*xii))+constante[j];
            if(fxii*yi < 0){
                X1=xii;
                Y1=fxii;
            }
            else{
                xi=xii;
                yii=fxii;
            }
            yi=yii;
            contador=contador+1;
            if(contador > 100){
                goto SAFE;
            }
        }while(abs(fxii) > 0.000001);
        xi=xii;
        yi=E*(-cos(xi*F)-(A*cos(B*xi))+
        -(C*cos(D*xi)))-constante[j];
        X1=X11;
        Y1=Y11;
    }
}

```

```

pendiente=E*(F*sin(xi*F)+(A*B*sin(B*xi))+
+(C*D*sin(D*xi)));
ordenada=yi-(xi*pendiente);
theta=atan(pendiente);
x[k]=(X1*cos(2.0*theta))+
+((Y1-ordenada)*sin(2.0*theta));
y[k]=(X1*sin(2.0*theta))+
-((Y1-ordenada)*cos(2.0*theta))+ordenada;
M=(yi-y[k])/(xi-x[k]);
O=y[k]-(M*x[k]);
X1=xi;
xi=x[k];
yi=(M*xi)+O+E*(cos(xi*F)+
+A*cos(B*xi)+C*cos(D*xi))+constante[j];
}while(y[k] < (E*(-cos(x[k])-(A*cos(B*x[k]))+
-(C*cos(D*x[k])))-constante[j]));
}

else{
    x[k]=X1;
    y[k]=Y1;
}

}

pasos=pasos+1;

for(k=0; k<K; k++){
    sumax=sumax+x[k];
}
media=sumax/K;
sumax=0;

for(k=0; k<K; k++){
    deltax2=deltax2+pow(x[k]-media,2);
    deltax4=deltax4+pow(x[k]-media,4);
}
dcmx=deltax2/K;

```

```
DifEfectivax=dcmx/(2*t);
curtosix=deltax4*K/pow(deltax2,2);
deltax2=0;
deltax4=0;
t=t+dt;

if(t <= 150.0){
    fprintf (arch1[j],"%f, %f\n",t,dcmx);
    fprintf (arch2[j],"%f, %f\n",t,DifEfectivax);
    fprintf (arch3[j],"%f, %f\n",t,curtosix);
if(pasos%10000==0){
printf ("%f\n",t);
}
    }

    else if(t > 150.0){
        if(pasos%10000==0){
            fprintf (arch1[j],"%f, %f\n",t,dcmx);
            fprintf (arch2[j],"%f, %f\n",t,DifEfectivax);
            fprintf (arch3[j],"%f, %f\n",t,curtosix);
printf ("%f\n",t);
        }
    }
}

printf("Acabe B%d\n",j);
}
for(j=0; j<J; j++){
    fclose (arch1[j]);
    fclose (arch2[j]);
    fclose (arch3[j]);
}
}
```

Bibliografía

- [1] Hänggi, P., Marchesini, F. (2009) Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale. *Reviews of Modern Physics*, 82 (1).
- [2] Sandoval, M., Dagdug, L. (2014). Effective diffusion of confined active Brownian swimmers. *Physical Review E*, 90 (6).
- [3] Zwanzig, R. (1992). Diffusion Past an Entropy Barrier. *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (10).
- [4] Reguera, D., Rubí, J. M. (2001) Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E*, 64 (6).
- [5] Ao, X., Ghosh, P. K., Li, Y., Schmid, G., Hänggi, P., Marchesoni, F. (2014) Diffusion of Chiral Janus Particles in a Sinusoidal Channel. *EPL (Europhysics Letters)*, 106 (1).
- [6] Burada, S., Hänggi, P., Marchesoni, F., Schmid, G., Talkner, P. (2009) Diffusion in Confined Geometries. *ChemPhysChem*, 10 (1).
- [7] Philibert, J. (2005). One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, before and beyond. *Diffusion Fundamentals*, 2 (1).
- [8] Wisniak, J. (2013). Thomas Graham. II. Contributions to diffusion of gases and liquids, colloids, dialysis, and osmosis. *Educación Química*, 24 (1).
- [9] Fick, A. (1995). On liquid Diffusion. *Journal of Membrane Sciences*, 100 (1).
- [10] Biggus, J. Sketching the History of Statistical Mechanics and Thermodynamics. Recuperado de: <http://history.hyperjeff.net/statmech>
- [11] Flamm, D. (1997). History and outlook of statistical physics. Recuperado de: <http://xxx.lanl.gov/abs/physics/9803005>

- [12] Shugailin A. V. (1962). Cuestiones Filosóficas de la Física Moderna. Uruguay: Ediciones Pueblos Unidos.
- [13] Einstein, A. (1956). Investigations on the theory of Brownian Movement. Estados Unidos de América: Dover Publications, Inc.
- [14] Newburgh, R., Peidle, J., Rueckner, W. (2006). Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited. *American Journal of Physics*, 74 (6).
- [15] Perrin, J. (1916). Atoms (Hammick, D. *L.L.*, trad.). Estados Unidos de América: D. van Nostrand Company.
- [16] Wichmann, E. H. (1971). Física Cuántica (Fornaguera, R. O., trad). España: Editorial Reverté, S.A.
- [17] Lemons, D. S., Gythiel, A. (1997). Paul Langevin's 1908 paper 'On the theory of Brownian Motion'. *American Journal of Physics*. 65 (11).
- [18] Gardiner, C. W. (1983). Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Alemania: Springer-Verlag.
- [19] Brzezniak, Z., Zastawniak T. (1999). Basic Stochastic Processes. A Course Through Exercises. Inglaterra: Springer-Verlag.
- [20] Ross, S. M., (1996). Stochastic Processes. Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, Inc.
- [21] Reichl, L. E. (1998). A Modern Course in Statistical Physics. Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, Inc.
- [22] Purcell, E. M., (1977). Life at low Reynold number. *American Journal of Physics*, 45 (1).
- [23] Berg, H. C., (1993). Random Walks in Biology. Estados Unidos de América: Princeton University Press.
- [24] Ghosh, P. K., Misko, V. R., Marchesoni, F., Nori, F. (2013) Self-Propelled Janus Particles in a Ratchet: Numerical Simulation. *Physical Review Letters*, 110 (26).
- [25] Fily, Y., Marchetti, M. C. (2012) Athermal Phase Separation of Self-Propelled Particles with No Alignment. *Physical Review Letters*, 108 (23).
- [26] Sevilla, F. J., Sandoval, M. (2015). Smoluchowski Diffusion Equation for Active Brownian Swimmers. *Physical Review E*, 91 (5).

- [27] Dossetti, V., Sevilla, F. J. (2015). Emergence of collective motion in a model of interacting Brownian particles. *Physical Review Letter*, 115 (5).
- [28] Volpe, G., Gigan, S., Volpe, G. (2014). Simulation of active Brownian motion of a microswimmer. *Americal Journal of Physics*, 82 (7).
- [29] Volpe, Giorgio, Volpe, Giovanni. (2013). Simulation of a Brownian particle in an optical trap. *American Journal of Physics*, 81 (3).
- [30] Jacob, M. H. (1935). Diffusion Processes. Alemania: Springer-Verlag.
- [31] Weierstrass, K. (1872). On a continuous function of a real argument, for no value of which there exists a definite differential quotient (Florescu, L., Fennell, J., trad. 1993). Estados Unidos de América: Addison-Wesley Publishing Company