

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN
EN TUBOS DE GEOMETRÍA COMPLEJA**

Tesis que presenta:
Fís. Yoshua Chávez Bolaños
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Asesores:
Dr. Leonardo Dagdug Lima (UAM-I)
Dr. Marco Vinicio Vázquez González(UAM-I)



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Jurado Calificador:

Presidente:	Dr. Michel Picquart	UAM-I
Secretario:	Dr. Leonardo Dagdug Lima	UAM-I
Vocal:	Dr. Denis Boyer	UNAM

Agradecimientos

Agradezco a mi Madre por su apoyo incondicional e inspiración, que con su ejemplo me ha motivado a seguir siempre adelante. A mis hermanos, Agny y Heriberto, por acompañarme en la vida.

Agradezco también a mis asesores Leonardo Dagdug Lima y Marco Vinicio Vázquez por sus invaluable enseñanzas, su paciencia y apoyo a lo largo de todos estos años.

Agradezco además a la UAM-I por los recursos computacionales, por el lugar de trabajo y por la oportunidad de realizar mis estudios en su plantel. Finalmente, agradezco a CONACyT (No. de becario: 269180) por el apoyo económico brindado.

El deber en la ciencia

La ciencia sólo puede hacerse por amor, es decir, por verdadera pasión, porque nace desde el fondo del ser hacerla, sin buscar más que el beneficio de alimentar el alma de uno mismo. No estoy de acuerdo en que deba ser para beneficio de la humanidad, esa sólo sería una consecuencia pero no un objetivo primero. No estoy de acuerdo en que la ciencia deba tener si quiera deber alguno. El conocimiento es valioso por el simple hecho de ser conocimiento aunque no le sirva a la humanidad. De no ser así se crearía un conocimiento capitalista, o sea, valioso porque puede producir algo y la búsqueda de un conocimiento así no haría más que alejarnos de lo cierto y verdadero pues el universo no existe para que el hombre pueda producir. En otras palabras, la ciencia sólo busca entender al universo, busca qué es cierto y verdadero acerca de él. Pero para ello debe saber qué es algo cierto y verdadero y qué hace algo cierto y verdadero a algo cierto y verdadero y esta búsqueda sólo puede hacerse amando el camino que se lleva para encontrarla pues si no se ama el camino, uno podría desviarse del sendero ya que uno podría dejarse influenciar por objetivos diferentes a la búsqueda de lo cierto y verdadero; lo que nos lleva al principio, el objetivo de la ciencia no puede ser otro que el de alimentar el alma de uno mismo, es decir, el deber de la ciencia es con uno mismo pero el deber con uno mismo sólo es establecido por uno mismo ignorando cualquier razón o regla externa, uno no puede restringir con prejuicios lo que el alma necesita pues las pasiones del alma vienen desde lo más profundo del ser. Decir que la ciencia tiene un deber es restringirla pues la ciencia necesita ser un camino libre para poder abarcar las infinitas posibilidades donde pudiera encontrarse lo cierto y verdadero.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. El transporte de masa y su importancia	1
1.2. Mecanismos de transporte de masa	4
1.3. Ecuación de difusión	6
1.4. Movimiento de una partícula browniana	7
1.5. Introducción al MFPT	11
1.6. Estructura de este documento	12
2. Fundamentos y métodos	14
2.1. Difusión en sistemas confinados	14
2.2. Ecuación de difusión y reducción a una dimensión	15
2.3. Barreras entrópicas	17
2.4. Coeficientes de difusión	19
2.5. Ecuación de Szabo-Zwanzig	20
2.6. Teorema de Lifson y Jackson	23
2.7. Simulaciones numéricas	29
2.8. Casos de aplicaciones	30
2.8.1. Difusión en un canal esférico	31
2.8.2. Canal periódico de eslabón esférico	35
3. Difusión en geometrías confinadas	39
3.1. Difusión en un canal bicónico	39
3.2. Difusión en un canal elipsoidal	46
3.3. Canal bicónico vs. canal elipsoidal	52
3.4. Canal Periódico de Eslabón Elipsoidal	55
4. Conclusiones	64

A. La ecuación de Smoluchowski	70
B. Cálculo del MFPT para los canales con geometría esférica	74
B.1. Obtención de expresiones para τ	74
B.1.1. Fick-Jacobs	74
B.1.2. Zwanzig	75
B.1.3. Reguera y Rubí	76
B.2. Obtención de expresiones para D_{eff}	77
B.2.1. Fick-Jacobs	77
B.2.2. Zwanzig	78
B.2.3. Reguera y Rubí	79
C. Propiedades de $p(x, t x_0)$	81
D. Radio de la sección transversal	85
E. Límites	87
E.1. Límite en canal elipsoidal	87
E.1.1. Fick-Jacobs	88
E.1.2. Zwanzig	88
E.1.3. Reguera y Rubí	88
E.2. Límite en canal elipsoidal periódico	91
Índice de cuadros	92
Índice de figuras	96
Referencias bibliográficas	97

Capítulo 1

Introducción

1.1. El transporte de masa y su importancia en la naturaleza, la ciencia y la tecnología

Existe una gran variedad de fenómenos en los cuales el transporte de masa juega un papel fundamental para entender o manipular dichos fenómenos y sin duda alguna, un efectivo control de masa y de transporte de carga requiere de un profundo conocimiento del fenómeno de transporte de masa [10]. Un entendimiento detallado del movimiento de partículas a través de geometrías confinadas permitiría un mejor diseño y optimización de sistemas como: materiales nanoporosos, zeolitas así como una visión más amplia de las células biológicas, canales iónicos y bombas iónicas[9].

Zeolitas

Las zeolitas son cristales sólidos nanoporosos con estructuras bien definidas. Normalmente se presentan como minerales y pueden sintetizarse artificialmente para usos específicos. Contienen en su interior cavidades que en conjunto forman canales. Estos canales facilitan el movimiento de iones y moléculas hacia dentro y hacia afuera de la estructura ya que pueden funcionar como filtros para partículas de tamaños mayores que el ancho de los canales. Por estas características, pueden mejorar la eficiencia

de los procesos catalíticos además de que pueden ser usadas para separar partículas basados en el tamaño, forma y polaridad[10, 9]. Ver Figura 1.1.

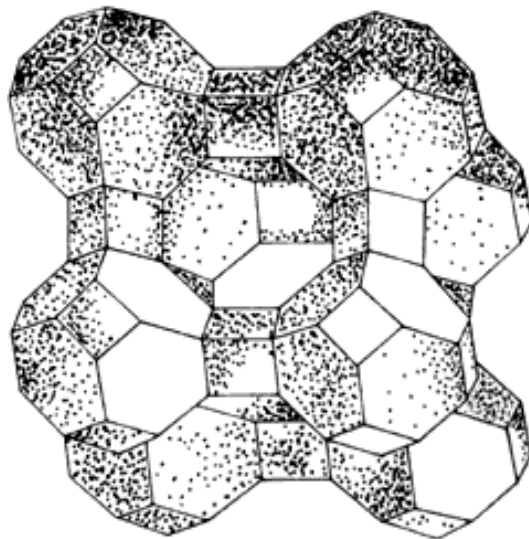


Figura 1.1: Estructura de una zeolita. Figura extraída del sitio electrónico <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/imgs/f11p29.gif>. Dentro de la estructura de la zeolita se forman canales dentro de los cuales las partículas pueden difundir.

Nanoporos

Los nanoporos son estructuras altamente confinadas con pequeñas aberturas. La forma de estas estructuras juega un papel importante en el comportamiento del flujo de iones que corren en su interior. En algunas situaciones actúan como puertas que regulan el transporte de iones o moléculas. Los nanoporos se encuentran en la naturaleza y pueden ser fabricados artificialmente[10].

Los nanoporos naturales regulan el transporte iónico en las células en presencia de gradientes electroquímicos.

Nanoporos artificiales se usan hoy en día para caracterizar el comportamiento de moléculas como ADN, ARN además de especies iónicas

como K^+ , Na^+ y Cl^- [10].

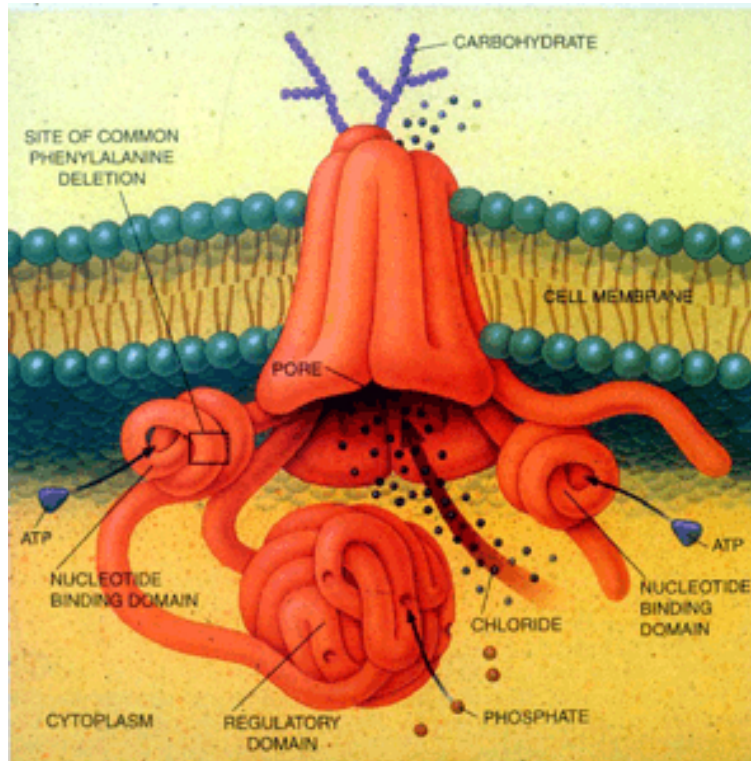


Figura 1.2: caricatura donde se ilustra cómo pasan las partículas a través de la célula por medio de los canales iónicos. ilustración tomada del sitio electrónico <http://medicina.med.up.pt/bcm/trabalhos/2005/O%20Meu%20Gene%20Favorito/images/CFTR-model.gif>.

Una característica común a todos estos sistemas es que el volumen al que puede acceder la partícula difusiva está restringido por barreras u obstáculos los cuales inducen a las partículas a dirigirse a ciertas regiones. Debido a la utilidad y aplicabilidad de estos sistemas, se ha vuelto una necesidad tener un profundo conocimiento de las características del transporte.

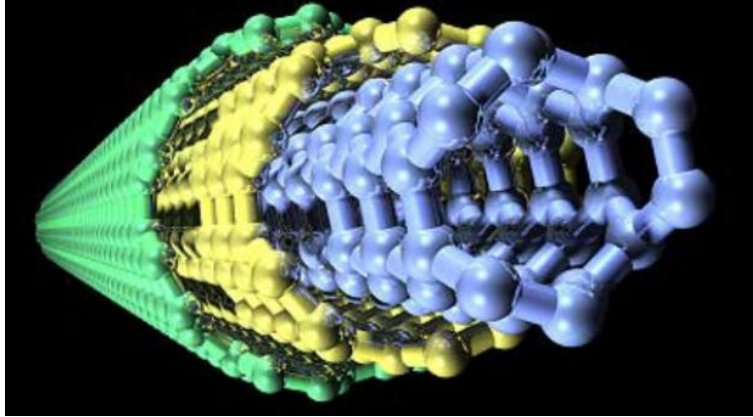


Figura 1.3: Figura tomada del sitio electrónico <http://www.urgente24.com/200619-nanotecnologia-contra-el-calentamiento-global>.

1.2. Mecanismos de transporte de masa

El transporte de masa se lleva a cabo a través de ciertos mecanismos en los cuales influyen el medio, las características de las partículas difusivas mismas así como la existencia de agentes externos. Los mecanismos que rigen el transporte de materia son:

Difusión

En física e ingeniería se le considera difusión cuando existe un gradiente de concentración o de temperatura entre dos especies distintas de sustancias las cuales tienden a homogeneizarse en el medio a causa de ello. Se considera la primera ley de Fick una expresión únicamente fenomenológica. En Física consideraremos a la difusión como el mecanismo en el cual se dispersa la materia debido a los impactos aleatorios que los átomos del medio ejercen sobre la partícula[15]. Esta idea de la difusión surge a partir de la conexión que se encontró existe con el movimiento browniano. El movimiento Browniano fue descrito de manera meticulosa en 1828 por Robert Brown[2, 3]. Éste observó que un grano de polen al ser dejado en

agua, se movía al azar en todas direcciones sin tener ninguna preferencia en la dirección a la cual hacerlo en un movimiento incesante. Brown no pudo encontrar qué era lo que causaba este fenómeno. No fue sino hasta principios del siglo *XX* que se establecieron las causas del movimiento browniano. Uno de los artífices fue Marian Von Smoluchowski que mediante teoría cinética explicó que la partícula browniana experimenta aproximadamente 10^{20} colisiones por segundo con las partículas que conforman el medio en el que está sumergida; cada golpe contribuye al desplazamiento de la partícula browniana y dicho desplazamiento va en proporción a la velocidad que tengan las partículas del fluido. Debido a que dicha velocidad no es única según lo establece la distribución de velocidades de Maxwell, no es un sólo choque neto el que siente la partícula en toda su superficie sino una infinidad de ellos los que causan su particular movimiento[14].

Otro de los pioneros fue Albert Einstein quien describió el movimiento browniano a partir de una idea muy simple: a través de la probabilidad de encontrar a la partícula en un cierto lugar a un cierto tiempo, Einstein pudo deducir la ecuación de difusión y con esto se unían dos fenómenos que hasta entonces se consideraban ajenos entre sí, el movimiento browniano y la difusión. Uno de los resultados más sobresalientes que arrojaron las ideas de Einstein [14], es la ecuación

$$\langle d^2 \rangle = 2D_0t \quad (1.1)$$

dicha expresión establece que lo importante en el movimiento browniano no es el promedio del desplazamiento $\langle d \rangle$ sino el promedio del cuadrado del desplazamiento $\langle d^2 \rangle$ pues este es lineal en el tiempo.

El movimiento browniano fue caracterizado primeramente con partículas que se movían libremente, es decir, que no experimentaban ninguna restricción en su movimiento. Cuando la partícula browniana se ve sujeta a confinamiento, su dispersión en el medio se verá controlada por la geometría del mismo con lo cual la difusión puede desviarse significativamente del caso de la partícula libre ya que los recipientes que

contienen a las partículas afectan la dinámica del movimiento browniano debido a que la forma del recipiente que crea el confinamiento y en particular la forma de dicho recipiente en la dirección del movimiento de las partículas, implica el número de estados accesibles a las partículas[9, 10], un efecto conocido como barrera entrópica.

Advección

Es la manera que se transporta la materia debido a potenciales que causan un movimiento macroscópico en el fluido. Debido a la naturaleza del movimiento del fluido, su descripción puede llevarse a cabo con ayuda de la hidrodinámica mediante las ecuaciones de Navier-Stokes para el caso estacionario

$$\begin{cases} 0 = \nabla^* p^* + \nabla^* \vec{v}^* \\ \nabla^* \cdot \vec{v}^* = 0 \end{cases}$$

donde el asterísco (*) representa variables adimensionales además de que estas ecuaciones se aplican bajo la hipótesis de que el número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho v l}{\mu}$$

con ρ la densidad de partículas, v la velocidad promedio de las partículas, l la longitud característica del sistema y μ la viscosidad, es mucho menor que uno; lo cual sucede para partículas dispersadas muy pequeñas, velocidades del fluido bajas o un medio muy viscoso. Si $Re \ll 1$, entonces la difusión determina el transporte de masa.

1.3. Ecuación de difusión

El estudio de la difusión se remonta al siglo XVI con pensadores que aportaron al avance en su entendimiento como Johann Dobereiner[24, 25], Thomas Graham[20, 21, 23] y Adolf Eugen Fick[26]. Éste último postuló que el flujo de partículas es directamente proporcional a las diferencias de las concentraciones $C(x, t)$. Matemáticamente se escribe

$$J = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

que se conoce como *primera ley de Fick*.

Fick tomó la ecuación de la conducción del calor encontrada por Fourier y la puso en términos del problema que le interesaba entender, esto es, la manera en que se dispersan las partículas en un medio. esto puede explicarse uniendo la primera ley de Fick con la ecuación de conservación de masa, ec. (A.7) en la página 71 en el apéndice A

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

llamada *segunda ley de Fick* o *ecuación de difusión*. En general para 3 dimensiones se puede escribir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C \quad (1.4)$$

La ecuación de difusión rige la dinámica con la que las partículas se dispersan en el fluido debido al simple hecho de estar inmersas en él, esto es, cuando no hay ningún campo externo aplicado en la partícula. Si uno resolviera esta ecuación dadas las condiciones de frontera e iniciales, podría conocer la concentración en cada punto a cualquier tiempo o en su defecto, la probabilidad de encontrar a la partícula en una cierta posición a un cierto tiempo.

1.4. Movimiento de una partícula browniana como un problema de probabilidades

En esta sección abordaremos el estudio del movimiento browniano de una partícula que se mueve en dos posibles sentidos. esencialmente seguimos el procedimiento descrito en las referencias[11]. Consideremos la partícula inmersa en un medio unidimensional como en la Figura 1.4. A cada paso, la partícula se mueve una unidad de distancia. La probabilidad $P_n(j)$ de que la partícula esté en la posición j al paso n vienen dada por la suma de las probabilidad de que esté en la posición $j - 1$ al $n - 1$ -ésimo paso y brinque, en este caso, una unidad en la dirección creciente de x , y la probabilidad de que esté en la posición $j + 1$ al $n - 1$ -ésimo paso y brinque

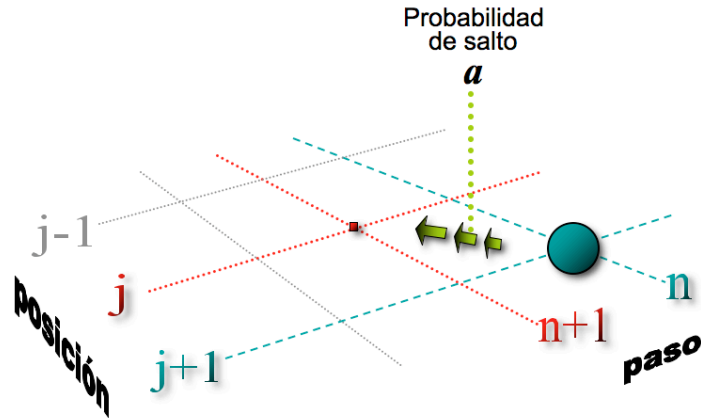


Figura 1.4: Esquema de la partícula browniana en el plano j vs. n . La partícula se encuentra en la posición $j+1$ luego de n pasos y brincaré en la dirección decreciente en j , una unidad, en el paso $n+1$ con una probabilidad de salto a .

una unidad en la dirección decreciente de j . Supongamos que A_1 es el conjunto de eventos que la partícula esté en la posición $j-1$ al $n-1$ -ésimo paso, que A_2 el conjunto de eventos que la partícula esté en la posición $j+1$ al $n-1$ -ésimo paso y que B es el evento "brincar en la dirección de j positiva o negativa". Esto nos permite escribir

$$P_n(j) = P(A_1 \cap B) + P(A_2 \cap B) \quad (1.5)$$

pero como los eventos A_i y B son eventos independientes, $P(A_i \cap B) = P(A_i)P(B)$. Con esto

$$P_n(j) = P(A_1)P(B) + P(A_2)P(B) \quad (1.6)$$

Ahora definamos que $P(B) = p$, con ello tenemos

$$P_n(j) = pP_{n-1}(j-1) + pP_{n-1}(j+1) \quad (1.7)$$

Como la probabilidad p de ir a la derecha o a la izquierda es la misma, $p = 1/2$. Por ello

$$P_n(j) = \frac{1}{2}P_{n-1}(j-1) + \frac{1}{2}P_{n-1}(j+1) \quad (1.8)$$

Ahora, en lugar de que la partícula esté en una recta donde sólo puede dar saltos discretos, supongamos que se encuentra en una recta continua. Es decir, en lugar de que la partícula esté en la posición j de la recta discreta, luego de dar n pasos, estará en la posición de la recta continua x al haber transcurrido un tiempo t . Consideraremos entonces que $n-1 \rightarrow t$, $n \rightarrow t + \Delta t$, $j \rightarrow x$ y $j \pm 1 \rightarrow x \pm \Delta x$. Habiendo establecido esto, la ecuación (1.8) se reescribe como

$$P(x, t + \Delta t) = \frac{1}{2} [P(x - \Delta x, t) + P(x + \Delta x, t)] \quad (1.9)$$

Haciendo un desarrollo en serie de Taylor para la función de probabilidad alrededor de t para la parte izquierda de la ecuación (1.9) y para la parte derecha de la misma ecuación, alrededor de x . Con esto, la ecuación (1.9) queda

$$\begin{aligned} P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \Delta t &= \frac{1}{2} \left[P(x, t) - \Delta x \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right. \\ &\quad \left. + P(x, t) + \Delta x \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right] \quad (1.10) \end{aligned}$$

Nótese que el término $P(x, t)$ se elimina de la ecuación (1.10) así como los términos lineales en Δx ya que son de signos opuestos. Por lo anterior la ecuación (1.10) queda

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.11)$$

Al hacer la hipótesis de que estamos en el continuo, los términos Δx y Δt tienden a cero por lo que debemos pedir que el término

$$\frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \rightarrow D_0 \quad (1.12)$$

siendo D_0 una constante. Con esto finalmente obtenemos

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.13)$$

que es la ecuación de difusión si la multiplicamos de ambos lados por el número de partículas N entre el volumen V ya que

$$c(x, t) = \frac{NP(x, t)}{V},$$

es decir,

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$$

El procedimiento anterior se hizo suponiendo que la partícula podía llegar a la posición j proveniente únicamente de los puntos a una distancia $\ell = 1$, es decir, de los puntos $j - 1$ y $j + 1$. Ahora supongamos que la partícula llega al punto j proveniente de cualquier punto, esto es, ℓ arbitraria[22, 11]. En este contexto, la ec. (1.7) en vez de ser una suma sobre las dos únicas posiciones de donde proviene la partícula, $j - 1$ y $j + 1$, se convertirá en una integral sobre todo el espacio

$$P(x, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} p(\ell) P(x - \ell, t) d\ell \quad (1.14)$$

donde p ya no es una constante, depende de la distancia ℓ .

Haciendo un desarrollo en serie de Taylor de las funciones $P(x, t + \Delta t)$ y $P(x - \ell, t)$ alrededor de t y x respectivamente, se obtiene

$$P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \Delta t = \int_{-\infty}^{\infty} p(\ell) \left[P(x, t) - \ell \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{\ell^2}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right] d\ell \quad (1.15)$$

donde la serie de Taylor fue considerada hasta primer grado en t y segundo en x . Reescribiendo la expresión (1.15)

$$\begin{aligned} P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \Delta t &= P(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} p(\ell) d\ell - \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \ell p(\ell) d\ell \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \ell^2 p(\ell) d\ell \end{aligned} \quad (1.16)$$

Nótese que

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(\ell) d\ell = 1 \quad (1.17)$$

y

$$\langle \ell^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \ell^2 p(\ell) d\ell \quad (1.18)$$

y si $p(\ell)$ es simétrico

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ell p(\ell) d\ell = 0 \quad (1.19)$$

Con esto, para el caso particular en que $p(\ell)$ es **simétrico** se tiene

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\langle \ell^2 \rangle}{2\Delta t} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.20)$$

que haciendo

$$\frac{\langle \ell^2 \rangle}{2\Delta t} \rightarrow D_0 \quad (1.21)$$

junto con

$$c(x, t) = \frac{NP(x, t)}{V},$$

obtenemos la ecuación de difusión

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$$

1.5. Introducción al tiempo medio de primer arribo (MFPT)

El tiempo medio de primer arribo o mean first-passage time (MFPT por sus siglas en inglés) es el tiempo promedio de que una partícula difusiva o un caminante al azar alcance por vez primera un sitio específico[22]. Un problema característico del MFPT es el *narrow escape time* (NET por sus siglas en inglés). El problema de la difusión en el problema del NET se remonta a Lord Rayleigh y ha tomado cierta relevancia debido a sus aplicaciones en la biología. El problema clásico del NET suele representarse como la difusión de una partícula browniana dentro de un recipiente en el cual hay un pequeño orificio por donde la partícula puede escapar. Las

espinas dendríticas pueden modelarse como un delgado cuello cilíndrico conectado a un recipiente lo cual nos lleva al problema del NET[18].

La pequeña ventana por donde salen las partículas en el problema del NET puede representar un pequeño blanco u objetivo donde llegan las partículas en una membrana celular tal como canales protéicos, los cuales son blancos para iones; un tubo delgado en una espina neuronal, la cual es blanco de iones de calcio; el movimiento difusivo de un receptor sobre una membrana sináptica.

El papel fisiológico de la cavidad normalmente funge como regulador del flujo. El NET depende fuertemente de las propiedades geométricas de la ventana de salida por lo que su cálculo requiere de diferentes aproximaciones analíticas [18].

1.6. Estructura de este documento

Esta tesis está dividida en tres partes. El capítulo 1 se hizo una breve introducción a los mecanismos de transporte de masa, se introduce de manera breve la ecuación de difusión y la deducción de esta a través del concepto probabilidad. El Capítulo 2 tiene la finalidad de introducir al lector a los fundamentos y herramientas del que se hace uso para abordar la difusión en los sistemas confinados. Se definen conceptos reelevantes como el de tiempo medio de primer arribo, barreras entrópicas, se discute la reducción a una dimensión de la ecuación de difusión en tres dimensiones, se introducen los coeficientes de difusión efectiva y se deduce el teorema de Lifson-Jackson. Además se expone un ejemplo concreto de cómo unir todo lo anterior para atacar el problema de la difusión en un canal esférico y un canal periódico de eslabón esférico y con ello poder determinar el rango de validez de los coeficientes de difusión efectiva propuestos en la literatura. En el capítulo 3 se presenta el rango de validez de los coeficientes de difusión efectiva para el caso de un canal bicónico y un canal elipsoidal. Mediante simulaciones numéricas se hará la validación de dichos coeficientes de difusión.

De la misma manera, se hará una validación de los coeficientes de difusión efectiva para el caso del canal periódico de eslabón elipsoidal calculando el tiempo medio de primer arribo e introduciendo en la expresión analítica las expresiones de los coeficientes de difusión efectiva respectivos y se hará una comparación de los tiempos medios de primer arribo encontrados analíticamente y los encontrados por simulaciones numéricas computacionales.

Cabe resaltar que lo que se presenta en el capítulo 3 son resultados originales. Se ha publicado un artículo acerca del contenido en la sección 3.1 referente al tiempo medio de escape en un canal bicónico[19]. Los resultados de las secciones 3.2 y 3.4 nunca han sido reportados en la literatura.

Capítulo 2

Fundamentos y métodos

2.1. Difusión en sistemas confinados

Luego del establecimiento de la relación entre difusión y movimiento browniano, las leyes de Fick fueron puestas a prueba en contextos más diversos y aunque la ecuación de difusión describe correctamente el fenómeno, es válida para el caso en el que no hay potenciales externos ni ninguna clase de constricción en su movimiento y cuando sucede así, requiere de ciertos términos de corrección. Fick encontró además la expresión que describe la difusión cuando el sistema está confinado y el área transversal a través de la cual difunden las partículas varía [8]

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

donde A es el área de la sección transversal que atraviesan las partículas al difundir. Como puede verse, la ecuación (2.1) tiene términos de derivadas parciales. Situación similar se encuentra en el caso de algún potencial externo que actúe sobre la partícula browniana (Apendice A).

La ecuación de difusión al estar escrita en términos de ecuaciones en derivadas parciales, las condiciones iniciales y de frontera juegan un papel fundamental en la solución por lo que la difusión al ser confinada acarrea gran dificultad debido a que a veces las fronteras del sistema que definen la

región donde se lleva a cabo la difusión son complicadas, lo que implica que las expresiones matemáticas se vuelven complejas de resolver llegando en muchos casos a ser imposible encontrar dicha solución[8]. Como alternativa se han atacado los problemas no tradicionales mediante métodos numéricos dejando un poco de lado la búsqueda de soluciones analíticas. Sin embargo, debido a la importancia de encontrar soluciones analíticas, se han hecho esfuerzos para poder elucidar cosas en este sentido. Una de las líneas de investigación más fuertes es tratar de encontrar una ecuación que describa el problema original y que dependa de variables unidimensionales.

2.2. Ecuación de difusión y reducción a una dimensión

Como ya se ha mencionado, debido a la dificultad para obtener soluciones analíticas a la ecuación de difusión, se han buscado métodos alternativos, en particular, métodos que arrojen resultados analíticos para dar un mejor entendimiento de la difusión. Una de estas líneas de investigación consiste en reducir mediante proyecciones unidimensionales de la densidad de partículas la dimensión de la ecuación de difusión.

El primero en hacer esto fue Merkel H. Jacobs[27]. Éste atacó el problema suponiendo que había simetría cilíndrica alrededor de uno de los ejes, digamos x . El radio $r(x)$ del área de la sección transversal $A(x) = \pi r(x)^2$ es dependiente de la posición. Además se establece una nueva función

$$c(x, t) = \int_{A(x)} C(x, y, z, t) dS \quad (2.2)$$

que es la concentración líneal, es decir, $c(x, t)dx$ es el número de partículas en la región entre x y $x + dx$.

La integral se efectúa sobre toda el área A transversal al eje x . Al suponer que la concentración es homogénea en el plano transversal, se puede escribir $C(x, y, z, t) = c(x, t)/A(x)$. Sustituyendo esto en la primera ley de Fick la cual establece que el flujo es proporcional al cambio en la

concentración de $C(x, y, z, t)$

$$J(x, t) = -D_0 \frac{\partial c(x, t)}{\partial x A(x)} \quad (2.3)$$

Por definición de flujo de corriente

$$I_{ent} = -D_0 A(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x A(x)} \quad (2.4)$$

I_{ent} es la corriente que entra a la región infinitesimal en el punto (x, t) . La corriente que sale de dicha región infinitesimal en el punto $x + dx$ viene dada por la expansión en serie de Taylor de la corriente alrededor del punto de entrada

$$I_{sal} = -D_0 \left[A(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x A(x)} + \frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x A(x)} dx + \dots \right] \quad (2.5)$$

Nos quedaremos sólo hasta primer orden en las derivadas. Igualando el término $I_{ent} - I_{sal}$ al cambio en el tiempo del número de partículas en la región diferencial obtenemos ¹

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x A(x)} \right] \quad (2.6)$$

que se conoce como *Ecuación de Fick-Jacobs*.

A pesar de que la ecuación de Fick-Jacobs era relativamente menos complicada de resolver que la ec. 1.4, sus predicciones no eran precisas por lo que se buscó la forma de modificarla con el objetivo de que sus resultados reprodujeran de manera más fiel lo que en los experimentos se encontraba.

El primero en hacer esto fue Robert Zwanzig quien postuló que *todas las correcciones a la ecuación de Fick-Jacobs podrían agruparse en un coeficiente de difusión dependiente de la posición*, lo que matemáticamente se expresa

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D(x) A(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x A(x)} \quad (2.7)$$

A esta ecuación se le suele llamar *ecuación de Fick-Jacobs generalizada*[6, 8].

¹ $\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) dx = I_{ent} - I_{sal}$

donde $c(x, t) dx$ es el número de partículas en el área transversal

2.3. Barreras entrópicas

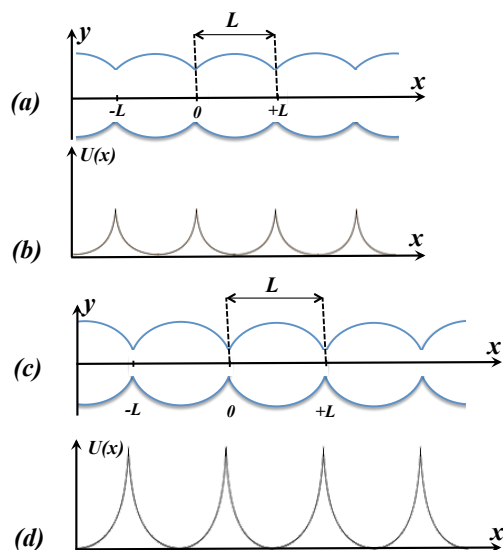


Figura 2.1: El potencial entrópico $U(x)$ como función de la posición x . Los paneles (a) y (c) muestran esquemas de canales con aberturas de interconexión progresivamente menores; mientras que los paneles (b) y (d) representan los potenciales entrópicos correspondientes. Dada la periodicidad del canal, cualquier punto en el interior de éste puede ser considerado el punto de inicio de una caminata browniana. L es la longitud de una celda o *eslabón* del canal periódico.

Los sistemas confinados al restringir el volumen accesible a las partículas difusivas afectan la entropía del sistema ya que alteran los estados accesibles para las partículas. Por lo anterior, dicho confinamiento controlará la dirección de movimiento de las partículas brownianas promoviendo la transferencia de masa y energía a ciertas regiones[9, 14]. A estas fuerzas (o potenciales) de transporte se les llama *barreras entrópicas* [16]. Algunos ejemplos de barreras entrópicas se muestran en la Figura 2.1. El potencial entrópico es un concepto introducido por Zwanzig el cual asocia la forma del canal a un potencial físico que depende del área

transversal $A(x)$ del canal en cuestion.

Tomemos la ecuación de Smoluchowki (ver apéndice A), la cual al resolverla, expresa la concentración lineal por unidad de longitud de una partícula difusiva bajo la acción de un campo externo.

$$\frac{\partial}{\partial t}c(x, t) = \frac{\partial}{\partial x}D(x)e^{-\beta U(x)}\frac{\partial}{\partial x}e^{\beta U(x)}c(x, t) \quad (2.8)$$

Comparémosla con la ecuación de Fick-Jacobs generalizada, ecuación (2.2). Lo que nos dice que

$$A(x) = \alpha e^{-\beta U(x)} \quad (2.9)$$

donde α es una constante unitaria con unidades de área. El término α puede considerarse que está implícito en la expresión (2.8) y es necesario para compaginar las unidades entre ambos lados de la ec. (2.9). Por lo anterior, podemos considerar que el potencial $U(x)$ está directamente relacionado con la forma de la región de confinamiento

$$U(x) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{A(x)}{\alpha} \right] \quad (2.10)$$

con $\beta = (k_{\beta}T)^{-1}$, k_{β} la constante de boltzmann y T la temperatura absoluta.

Debido a que lo que podemos medir son diferencias de potencial, hagamos

$$U(x) - U(x_i) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{A(x)}{\alpha} \right] + \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{A(x_i)}{\alpha} \right] \quad (2.11)$$

tomemos el sistema que cumpla $U(x_i) = 0$ con lo que podremos escribir

$$U(x) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{A(x)}{A(x_i)} \right] \quad (2.12)$$

que expresa la forma y dependencia del *potencial entrópico* $U(x)$. Se le da el nombre de potencial entrópico en analogía a la expresión de la mecánica estadística que relaciona a la entropía S con el número de estados accesibles W .

$$S = k_{\beta} \ln W \quad (2.13)$$

2.4. Coeficientes de difusión

Como ya se planteó, las modificaciones necesarias a la ecuación de Fick-Jacobs pueden ser puestas en términos de un coeficiente de difusión dependiente de la posición $D(x)$. Tras esto, Zwanzig propuso algunos coeficientes de difusión. Además de Zwanzig, también gente como Reguera y Rubí o Kalinay y Percus propusieron sus propios coeficientes de difusión debido a que se encontró que los coeficientes propuestos por Zwanzig no se ajustaban debidamente a los resultados obtenidos mediante simulaciones numéricas [8, 28, 29, 30].

- Los coeficientes de difusión encontrados por Zwanzig tras imponer correcciones por la curvatura del canal son

En 2 dimensiones[28]

$$D_{eff}^{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{12}w'(x)^2} \quad (2.14)$$

donde $2w(x)$ es el ancho del canal.

En 3 dimensiones[28]

$$D_{eff}^{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{2}r'(x)^2} \quad (2.15)$$

donde $r(x)$ es el radio del área transversal del tubo.

- Los coeficientes propuestos por Reguera y Rubí son

en 2 dimensiones[29]

$$D_{eff}^{RR}(x) = \frac{D_0}{[1 + \frac{1}{4}w'(x)^2]^{1/3}} \quad (2.16)$$

En 3 dimensiones[29]

$$D_{eff}^{RR}(x) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + r'(x)^2}} \quad (2.17)$$

- Los coeficientes encontrados por Kalinay y Percus mediante un método de proyección son

en 2 dimensiones[30]

$$D_{eff}^{KP}(x) = \frac{2D_0}{w'(x)} \arctan \left[\frac{1}{2} w'(x) \right] \quad (2.18)$$

En 3 dimensiones[30]

$$D_{eff}^{KP}(x) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + r'(x)^2}} \quad (2.19)$$

Cabe resaltar que los coeficientes de Kalinay y Percus se obtienen mediante un método matemático que tenía como objetivo el recuperar los coeficientes de Reguera y Rubí.

Los coeficientes de Kalinay y Percus así como los de Reguera y Rubí son los que mejor encajan con los resultados de las simulaciones numéricas para geometrías simétricas. Sin embargo, los coeficientes más apropiados para geometrías asimétricas han sido obtenidos más recientemente siguiendo el método que Kalinay y Percus usaron [8].

2.5. Tiempo medio de primer arribo (MFPT): Ecuación de Szabo-Zwanzig

El tiempo medio de primer arribo, como se vió en la sección 1.5, es el tiempo promedio de que una partícula difusiva o un caminante al azar alcance por vez primera un sitio específico. Para encontrar la expresión del tiempo medio de primer arribo τ establezcamos el contexto.

Sea la probabilidad de que una partícula se encuentre en la posición x al tiempo t cuando inicialmente se encontraba en la posición x_0 . Denotemosla como $p(x, t|x_0)$. Por otro lado, la probabilidad $S(t|x_0)$ de que la partícula se encuentre dentro de la región al tiempo t se denotará por

$$S(t|x_0) = \int_0^L p(x, t|x_0) dx \quad (2.20)$$

Además, definamos la densidad de probabilidad $s(t|x_0)$ de que la partícula llegue por primera vez a cierta región, en nuestro caso, la región sería la pared absorbente. La relación entre $S(t|x_0)$ y $s(t|x_0)$ viene dada por la expresión

$$S(t|x_0) = \int_t^\infty s(\tau|x_0)d\tau \quad (2.21)$$

cuya expresión puede interpretarse como que la probabilidad $S(t|x_0)$ de que la partícula esté en el canal deba ser igual a la suma de las probabilidades $s(t|x_0)dt$ de que la partícula llegue por primera vez a una región fuera del canal a tiempos T tales que $T \geq t$.

Tomemos la expresión 2.21 y derivemosla de ambos lados con respecto a t y usando la regla de Leibniz², obtenemos la relación³

$$-\frac{dS(t|x_0)}{dt} = s(t|x_0) \quad (2.25)$$

Ahora definamos el tiempo medio de primer arribo

$$\tau = \langle t(x_0) \rangle \equiv \int_0^\infty ts(t|x_0)dt = - \int_0^\infty t \frac{dS(t|x_0)}{dt} dt \quad (2.26)$$

Integrando por partes y considerando que la función $S(t|x_0)$ tiende a cero en el límite cuando el tiempo tiende a infinito, se obtiene

$$\tau = \int_0^\infty S(t|x_0)dt \quad (2.27)$$

²Regla de Leibniz

$$\frac{d}{dx} \int_{u(x)}^{v(x)} f(x, t)dt = f(x, v(x)) \frac{dv}{dx} - f(x, u(x)) \frac{du}{dx} + \int_{u(x)}^{v(x)} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} dt \quad (2.22)$$

³Tomemos la expresión 2.21 y derivemos con respecto a t ambos lados de la ecuación

$$\frac{dS(t|x_0)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_t^\infty s(\tau|x_0)d\tau \quad (2.23)$$

Usando la regla de Leibniz

$$\frac{dS(t|x_0)}{dt} = \lim_{a \rightarrow \infty} s(\tau|x_0) \frac{da}{dt} - s(\tau = t|x_0) \frac{dt}{dt} + \int_t^\infty \frac{\partial s(\tau|x_0)}{\partial t} d\tau \quad (2.24)$$

con $a = cte$. Como el límite superior es constante, el primer término del lado derecho de la ecuación 2.24 es cero. Además, en el tercer término de lado derecho, el argumento de la integral también es cero. Con esto se obtiene la expresión 2.25

Por otro lado, tomemos la ecuación (A.23), que es la ecuación de Smoluchowski

$$\frac{\partial p(x, t|x_0)}{\partial t} = \mathcal{L}(x)p(x, t|x_0) \quad (2.28)$$

Permutemos x y x_0

$$\frac{\partial p(x_0, t|x)}{\partial t} = \mathcal{L}(x_0)p(x_0, t|x) \quad (2.29)$$

Utilizando la condición de balance detallado, ecuación (C.18)

$$p(x, t|x_0)e^{-\beta U(x_0)} = p(x_0, t|x)e^{-\beta U(x)} \quad (2.30)$$

obtenemos

$$\frac{\partial p(x, t|x_0)}{\partial t} = e^{\beta U(x_0)} \mathcal{L}(x_0) e^{-\beta U(x_0)} p(x, t|x_0) = \mathcal{L}^\dagger(x_0) p(x, t|x_0) \quad (2.31)$$

Integremos la expresión anterior en el intervalo $0 \leq x \leq L$

$$\int_0^L \frac{\partial p(x, t|x_0)}{\partial t} dx = \int_0^L \mathcal{L}^\dagger(x_0) p(x, t|x_0) dx \quad (2.32)$$

reescribiendo

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^L p(x, t|x_0) dx = \mathcal{L}^\dagger(x_0) \int_0^L p(x, t|x_0) dx \quad (2.33)$$

por la definición (2.20), podemos escribir

$$\frac{\partial}{\partial t} S(t|x_0) = \mathcal{L}^\dagger(x_0) S(t|x_0) \quad (2.34)$$

Integrando en $0 \leq t \leq \infty$

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} S(t|x_0) dt = \mathcal{L}^\dagger(x_0) \int_0^\infty S(t|x_0) dt \quad (2.35)$$

El lado izquierdo de la ecuación anterior es la diferencia de la función $S(t|x_0)$ evaluada en los puntos 0 e ∞ lo cual da 0 y 1 respectivamente⁴.

Además apliquemos la definición de τ , ec. (2.27) y obtenemos

$$-1 = \mathcal{L}^\dagger(x_0) \tau \quad (2.36)$$

4

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} S(t|x_0) dt = S(\infty|x_0) - S(0|x_0) = -1$$

donde $S(\infty|x_0) = 0$ ya que se pide que la partícula eventualmente debe salir del canal en un tiempo finito.

que finalmente se puede reescribir como

$$D e^{\beta U(x_0)} \frac{d}{dx_0} e^{-\beta U(x_0)} \frac{d\tau}{dx_0} = -1, \quad (2.37)$$

generalizando este resultado

$$e^{\beta U(x_0)} \frac{d}{dx_0} e^{-\beta U(x_0)} D(x_0) \frac{d\tau}{dx_0} = -1 \quad (2.38)$$

que es la ecuación de *Szabo-Zwanzig* para los tiempos medios de primer arribo y será resuelta para calcular los tiempos de primer arribo en tubos de distintas geometrías[16, 17].

2.6. Teorema de Lifson y Jackson

El teorema de Lifson-Jackson establece la difusión efectiva D_{eff} para canales periódicos, es decir, para canales con infinitos eslabones de cualquier geometría conectados entre sí[4, 5, 7]. En canales reales, sirve para hacer una buena estimación del comportamiento de la difusión efectiva en canales periódicos “muy largos”, es decir, en donde el ancho del canal sea pequeño comparado con su longitud, también llamados *canales corrugados*. En este trabajo deduciremos este teorema de la siguiente manera, distinta a cómo fue hecho en el artículo original de 1962 de Lifson-Jackson [13].

Supongamos que el coeficiente de difusión efectiva tiene la misma estructura que el coeficiente de difusión de bulto[Ver ec. (1.12)], es decir

$$D_{eff} = \frac{L^2}{2\tau}, \quad (2.39)$$

donde L es la longitud de cada eslabón del canal y τ es el tiempo medio de primer arribo que tarda la partícula en salir del eslabón del canal periódico en el que comienza su desplazamiento. Véase la Figura 2.2.

Debido a la periodicidad del canal, se tendrá que $U(x + nL) = U(x)$ y $D(x + nL) = D(x)$, con n un número entero. Además pediremos que la probabilidad $p(x, t|x_0)$ cumpla

$$p(x, 0|x_0) = \delta(x - x_0) \quad (2.40)$$

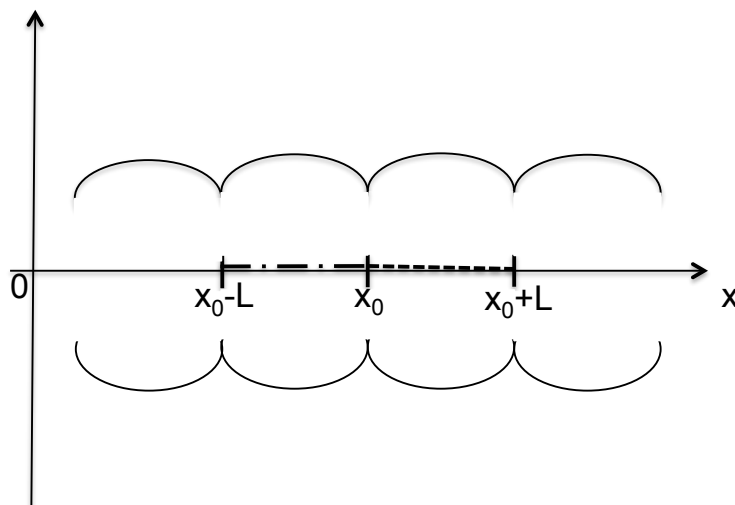


Figura 2.2: Canal periódico. Cada eslabón en el canal se repetirá infinitas veces. La longitud de cada eslabón es L . La forma del eslabón puede ser cualquiera.

es decir, suponemos que la partícula comienza su movimiento en x_0 .

Pediremos también que en $x_0 \pm L$ haya una pared absorbente

$$p(x, t|x_0)|_{x=x_0 \pm L} = 0 \quad (2.41)$$

Habiendo establecido lo anterior, retomemos la expresión (2.20) que se definió en la sección anterior para la probabilidad de supervivencia $S(t|x_0)$ en términos de la probabilidad de ocupación $p(x, t|x_0)$

$$S(t|x_0) = \int_{x_0}^{x_0+L} p(x, t|x_0) dx,$$

que debido a la periodicidad se puede escribir como

$$S(t|x_0) = \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0+L} p(x, t|x_0) dx \quad (2.42)$$

además la expresión (2.27) para el tiempo medio de primer arribo era

$$\tau = \int_0^{\infty} S(t|x_0) dt \quad (2.43)$$

introduciendo (2.42) en (2.43)

$$\tau = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_{x_0-L}^{x_0+L} p(x, t|x_0) dx dt \quad (2.44)$$

intercambiando el orden de integración

$$\tau = \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0+L} \int_0^\infty p(x, t|x_0) dt dx \quad (2.45)$$

definamos

$$k(x|x_0) \equiv \int_0^\infty p(x, t|x_0) dt \quad (2.46)$$

y así tenemos

$$\tau = \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0+L} k(x|x_0) dx \quad (2.47)$$

Para encontrar $k(x|x_0)$ tomemos la ecuación de Smoluchouski (ver apéndice A)

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x)} p(x, t) \quad (2.48)$$

Integramos en el intervalo $0 < t < \infty$ y hacemos uso de la regla de Leibniz⁵ para llegar

$$p(x, t|x_0) \Big|_{t=0}^{t=\infty} = \frac{d}{dx} \int_0^\infty D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x)} p(x, t|x_0) dt \quad (2.50)$$

usando nuevamente la regla de Leibniz

$$p(x, t = \infty|x_0) - p(x, 0|x_0) = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} \int_0^\infty p(x, t|x_0) dt \quad (2.51)$$

considerando que la función de probabilidad debe ser cero para tiempo muy largos, el primer término del lado izquierdo es cero. Además

⁵Regla de Leibniz

$$\frac{d}{dx} \int_{u(x)}^{v(x)} f(x, t) dt = f(x, v(x)) \frac{dv}{dx} - f(x, u(x)) \frac{du}{dx} + \int_{u(x)}^{v(x)} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} dt \quad (2.49)$$

considerando la expresión (2.40) y la definición de $k(x|x_0)$ llegamos a la expresión deseada.

$$\delta(x - x_0) = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (2.52)$$

Ahora, consideraremos dos regiones y un punto: $x_0 - L \leq x < x_0$, x_0 y $x_0 < x \leq x_0 + L$ para resolver la ecuación (2.52).

Para la primer región que va de $x_0 - L \leq x < x_0$, tenemos la ecuación

$$0 = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (2.53)$$

Integremos en x

$$D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) = j_- \quad (2.54)$$

donde a la constante de integración se le llamó j_- (ver ecuación (A.21)).

Integrando nuevamente desde $x_0 - L$ a un punto arbitrario x de la primer región

$$e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \Big|_{x_0-L}^x = j_- \int_{x_0-L}^x \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \quad (2.55)$$

usando la condición de pared absorbente $k(x_0 - L|x_0) = 0$ ⁶ podemos escribir finalmente

$$k_-(x|x_0) = j_- e^{-\beta U(x)} \int_{x_0-L}^x \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \quad (2.56)$$

Ahora hagamos lo mismo para la tercer región $x_0 < x \leq x_0 + L$. Tenemos que en esta región la ecuación que debemos resolver es

$$0 = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (2.57)$$

Procediendo de manera análoga al caso de la primer región pero con la diferencia de que integraremos en la región $x_0 < x \leq x_0 + L$ de un punto arbitrario x en esta región a $x_0 + L$, se obtiene

$$k_+(x|x_0) = j_+ e^{-\beta U(x)} \int_x^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \quad (2.58)$$

⁶Tomemos la condición de pared absorbente $p(x, t|x_0)|_{x=x_0 \pm L} = 0$ e integremos de cero a infinito para obtener $k(x_0 \pm L|x_0) = 0$

Ahora tomemos la segunda región cuya ecuación es

$$\delta(x - x_0) = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (2.59)$$

integrando en x en el intervalo $x_0 - \delta < x < x_0 + \delta$ haciendo después que δ tienda a cero

$$-1 = D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k_+(x|x_0) - D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k_-(x|x_0) \quad (2.60)$$

pero por la ecuación (A.21) esta ecuación puede ser escrita en términos de los flujos de cada región

$$1 = j_+ + j_- \quad (2.61)$$

Por otro lado, cabe resaltar que como

$$k_-(x_0|x_0) = k_+(x_0|x_0) \quad (2.62)$$

entonces

$$j_+ = j_- \quad (2.63)$$

juntando las condiciones dadas por las ecuaciones (2.61) y (2.63), se obtiene que

$$j_+ = j_- = \frac{1}{2} \quad (2.64)$$

Con todo lo anterior, procedamos a calcular τ según la ecuación (2.47).

$$2\tau = \int_{x_0-L}^{x_0+L} k(x|x_0) dx = \int_{x_0-L}^{x_0} k_-(x|x_0) dx + \int_{x_0}^{x_0+L} k_+(x|x_0) dx \quad (2.65)$$

Introduciendo el valor de $k_{\pm}(x|x_0)$ encontrado se llega a la expresión

$$\begin{aligned} 2\tau &= \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} \left[\int_{x_0-L}^x \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \right] dx \\ &+ \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} \left[\int_x^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \right] dx \end{aligned} \quad (2.66)$$

Ahora consideremos que

$$F(x) = \int \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (2.67)$$

donde $F(x)$ es igual a alguna función antiderivada del argumento de la integral por lo que usando el teorema fundamental del cálculo se obtiene

$$\begin{aligned} 2\tau &= \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} [F(x) - F(x_0 - L)] dx \\ &+ \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} [F(x_0 + L) - F(x)] dx \end{aligned} \quad (2.68)$$

Distribuyendo la integral en cada término sumado dentro de las integrales

$$\begin{aligned} 2\tau &= \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} F(x) dx - \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} F(x_0 - L) dx \\ &+ \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} F(x_0 + L) dx - \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} F(x) dx \end{aligned}$$

Nótese que la resta del primer y cuarto término del lado derecho de la expresión es cero pues ambas se evalúan sobre un eslabón completo, por ello

$$2\tau = -\frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} F(x_0 - L) dx + \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} F(x_0 + L) dx \quad (2.69)$$

que puede ser reescrita como

$$2\tau = -\frac{1}{2} F(x_0 - L) \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} dx + \frac{1}{2} F(x_0 + L) \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \quad (2.70)$$

Observe nuevamente que ambas integrales van sobre todo un eslabón completo por lo que tienen el mismo valor. Por lo anterior, se factorizará la integral obteniendo

$$2\tau = \frac{1}{2} [F(x_0 + L) - F(x_0 - L)] \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \quad (2.71)$$

Esta expresión puede ser reescrita como

$$2\tau = \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \int_{x_0-L}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (2.72)$$

pero

$$\int_{x_0-L}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx = 2 \int_{x_0}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (2.73)$$

por lo que finalmente llegamos a

$$2\tau = \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \int_{x_0}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (2.74)$$

Escribiendo este resultado en la expresión (2.39) para el coeficiente de difusión efectiva D_{eff}

$$D_{eff} = \frac{L^2}{\int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \int_{x_0}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx} \quad (2.75)$$

Introduzcamos la definición de valor promedio

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} f(x) dx, \quad (2.76)$$

se llega a la expresión final

$$D_{eff} = \frac{1}{\langle e^{-\beta U(x)} \rangle \langle \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} \rangle} \quad (2.77)$$

que es el teorema de *Lifson-Jackson* considerando que se tiene un coeficiente de difusión efectivo dependiente de la posición. Con esto se obtiene el coeficiente de difusión efectivo para canales periódicos más general.

2.7. Simulaciones numéricas de caminatas aleatorias

Una caminata aleatoria está constituida por una sucesión de desplazamientos que obedecen alguna función de distribución probabilística. También es llamada caminante aleatorio. Un desplazamiento individual recto de una posición individual $r_0^{\vec{}}$ ocurre en un intervalo de Δt unidades de tiempo. Así la duración total de la caminata es, en función del número n de desplazamientos, o pasos, efectuados es $t = n\Delta t$.

Para representar adecuadamente las características esenciales de su movimiento se requiere de un algoritmo computacional capaz de generar números reales pseudoaleatorios que sirvan al propósito de simular el

azaroso vaivén de las posiciones de una partícula browniana, sujetandose además a las condiciones de frontera particulares del problema que pretende modelarse. Para ello se necesita de un motor que genere números aleatorios (o por lo menos lo más aleatorios posibles y por ello se les denomina pseudoaleatorios) especificando la geometría del problema, la interacción entre las partículas, los algoritmos para calcular las posiciones del desplazamiento de las partículas así como los criterios de finalización de la caminata. El motor que generará los números pseudoaleatorios genera números con una distribución normal (o Gaussiana).

El vector para calcular la posición de la partícula browniana a cada paso durante su evolución partiendo de la posición inicial es

$$\vec{r}_0 = x_0\hat{e}_1 + y_0\hat{e}_2 + z_0\hat{e}_3 \quad (2.78)$$

La siguiente posición estará dada por

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_0 + \vec{r}_a \quad (2.79)$$

donde \vec{r}_a es un vector aleatorio cuyas componentes se obtienen al llamar al generador de números pseudoaleatorios para cada componente.

$$\vec{r}_a = N[0, \sqrt{2D_0\Delta t}]\hat{e}_1 + N[0, \sqrt{2D_0\Delta t}]\hat{e}_2 + N[0, \sqrt{2D_0\Delta t}]\hat{e}_3 \quad (2.80)$$

donde $N[0, \sqrt{2D_0\Delta t}]$ es la función que llama al generador de números aleatorios de distribución normal de promedio 0 y varianza $2D_0\Delta t$.

Mediante las ecuaciones (2.78) a la (2.80) podemos simular la evolución del desplazamiento del caminante aleatorio. Para un mayor detalle acerca de las simulaciones realizadas, vease las referencias [1, 4].

2.8. Casos de aplicaciones

En esta sección se plantea ejemplificar cómo se ha venido utilizando en la literatura todo lo expresado en las secciones anteriores.

2.8.1. Difusión en un canal esférico

Con la intención de ilustrar, se reproducirá lo hecho en la literatura acerca de la difusión en canales de geometría esférica[1]. Calcularemos el tiempo medio de primer arribo de una partícula que parte de algún punto dentro de un canal esférico (Figura 2.3) que difunde hasta llegar a alguna de las dos salidas de dicho canal. Introduciremos los coeficientes de difusión efectiva y calcularemos el tiempo medio de primer arribo para cada uno de ellos. Compararemos los resultados teóricos obtenidos con simulaciones computacionales para ver cuál de ellos es el que describe mejor la difusión. El radio del canal esférico es R , la longitud del canal es L , además el radio del área transversal de ambas salidas es a .

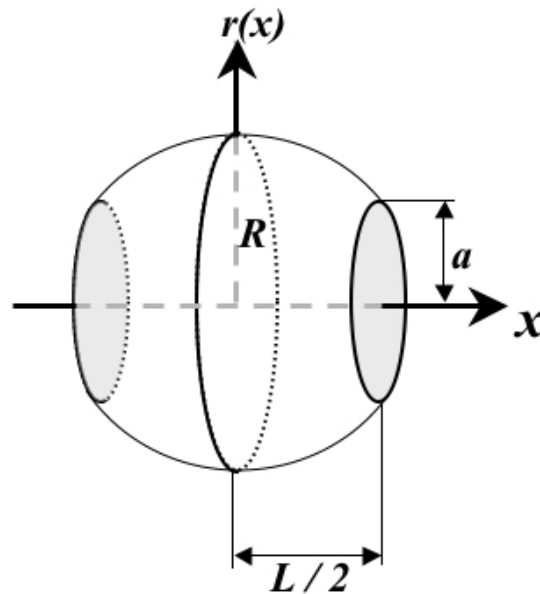


Figura 2.3: Canal esférico de radio R , longitud L y radio del área transversal de las entradas a .

Tomemos la ecuación de Szabo-Zwanzig, ec. (2.38)

$$e^{\beta U(x_0)} \frac{d}{dx_0} e^{-\beta U(x_0)} D(x_0) \frac{d\tau}{dx_0} = -1$$

donde el potencial entrópico viene dado por

$$U(x_0) = -k_\beta T \ln \left[\frac{A(x_0)}{A(x_0^i)} \right] \quad (2.81)$$

donde x_0^i es la posición a la cual $U(x_0^i) = 0$. Siendo $A(x_0) = \pi r(x_0)^2$.

Para la esfera se cumple que el radio de la sección transversal es

$$r(x_0) = \sqrt{R^2 - x_0^2} \quad (2.82)$$

Con lo que se obtiene la expresión

$$e^{-\beta U(x_0)} = \frac{R^2 - x_0^2}{R^2} \quad (2.83)$$

Para atacar el problema, se usará el método de las imágenes, esto es, se tomará la mitad de la esfera y se considerará que una de las paredes es reflejante y la otra pared es absorbente (Figura 2.4). Con esto, introduciremos esta expresión en la ecuación de Szabo-Zwanzig y después integraremos en x_0 .

$$\frac{R^2 - x_0^2}{R^2} D(x_0) \frac{d\tau}{dx_0} = -x_0 + \frac{x_0^3}{3R^2} + k_1 \quad (2.84)$$

Usando la condición de frontera de pared reflejante

$$\left. \frac{d\tau}{dx_0} \right|_{x_0=0} = 0 \quad (2.85)$$

se obtiene que $k_1 = 0$.

Por lo anterior escribimos la expresión

$$\frac{R^2 - x_0^2}{R^2} D(x_0) \frac{d\tau}{dx_0} = -x_0 + \frac{x_0^3}{3R^2} \quad (2.86)$$

que reescribimos como

$$\frac{d\tau}{dx_0} = -\frac{R^2}{D(x_0)} \frac{x_0}{R^2 - x_0^2} + \frac{1}{3D(x_0)} \frac{x_0^3}{R^2 - x_0^2} \quad (2.87)$$

que es la ecuación que usaremos para las distintas expresiones del coeficiente de difusión.

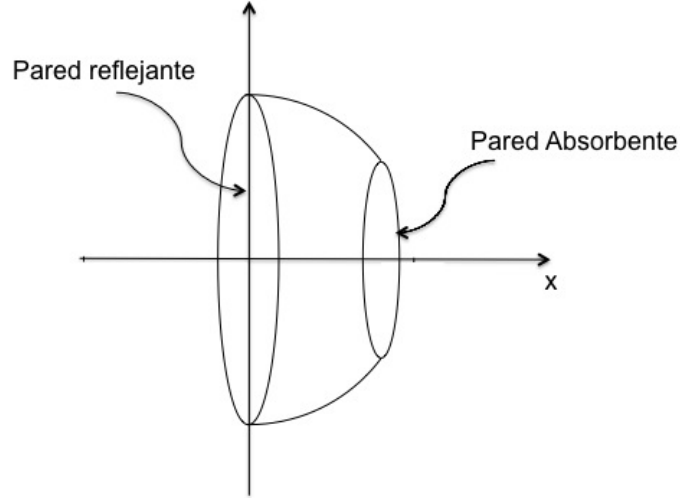


Figura 2.4: Método de las imágenes. Debido a la simetría del canal con respecto al eje x , se considera una pared absorbente en la entrada del canal circular de radio del área transversal a y una pared reflejante a la mitad del canal circular.

Fick-Jacobs

Consideremos que $D_{eff}^{FJ}(x_0) = D_0$. Con esto, la ecuación (2.87) nos permite calcular el tiempo medio de primer arribo para el caso de Fick-Jacobs (ver Apéndice B.1)

$$\tau = \frac{R^2}{3D_0} \ln(R^2 - x_0^2) + \frac{x_0^2}{6D_0} + \frac{L^2}{24D_0} - \frac{R^2}{3D_0} \ln\left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right) \quad (2.88)$$

Supongamos ahora que la partícula parte de $x_0 = 0$, además de que $R = 1$ junto con la condición

$$a = \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (2.89)$$

y con esto escribimos

$$\tau = \frac{1}{6D_0} [1 - a^2 - 4 \ln(a)] \quad (2.90)$$

La expresión (2.90) será utilizada para comparar los resultados teóricos con los datos de la simulación computacional.

Zwanzig

Consideremos

$$D_{eff}^{Zw}(x_0) = \frac{2(R^2 - x_0^2)}{2R^2 - x_0^2} D_0 \quad (2.91)$$

que al introducirlo en (2.87) se obtiene el tiempo medio de llegada para el caso de el coeficiente de difusión de Zwanzig (ver Apéndice B.1)

$$\begin{aligned} \tau = & -\frac{R^4}{6D_0(R^2 - x_0^2)} + \frac{R^2}{4D_0} \ln(R^2 - x_0^2) + \frac{1}{12D_0}(R^2 - x_0^2) + \\ & + \frac{R^4}{6D_0(R^2 - \frac{L^2}{4})} - \frac{R^2}{4D_0} \ln(R^2 - \frac{L^2}{4}) - \frac{1}{12D_0}(R^2 - \frac{L^2}{4}) \end{aligned}$$

Supongamos ahora que la partícula parte de $x_0 = 0$, además de que $R = 1$ junto con la condición dada por la ecuación (B.6)

$$a = \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}}$$

y con esto se puede obtener la expresión

$$\tau = \frac{1}{2D_0} \left[\frac{2 - a^2 - a^4}{6a^2} - \ln(a) \right] \quad (2.92)$$

La expresión (2.92) será utilizada para comparar con los datos de la simulación computacional.

Reguera y Rubí

Consideremos

$$D_{eff}^{RR}(x_0) = \frac{\sqrt{R^2 - x_0^2}}{R} D_0 \quad (2.93)$$

que al introducir en (2.87) obtenemos el tiempo de primer arribo para el coeficiente de Reguera y Rubí (ver Apéndice B.1)

$$\tau = \frac{R}{3D_0} \sqrt{R^2 - x_0^2} - \frac{2R^3}{3D_0} \frac{1}{\sqrt{R^2 - x_0^2}} - \frac{R}{3D_0} \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}} + \frac{2R^3}{3D_0} \frac{1}{\sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}}} \quad (2.94)$$

que usando la expresión (B.6)

$$a = \sqrt{R^2 + \frac{L^2}{4}},$$

se puede escribir si hacemos $R = 1$

$$\tau(a) = \frac{1}{3D_0} \left(\frac{2 - a - a^2}{a} \right) \quad (2.95)$$

En la referencia[1], las expresiones (2.90), (2.92) y (2.95) se visualizan junto con los datos experimentales. Gráfica 2.5

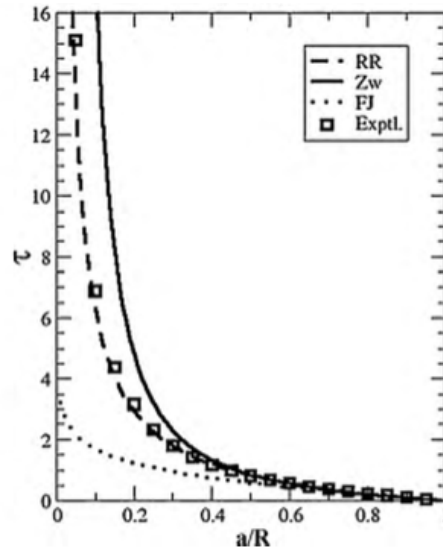


Figura 2.5: Gráfica tomada directamente de la referencia[1]. Comparación entre las expresiones teóricas para el tiempo medio de primer arribo y los resultados de la simulación numérica de Monte Carlo.

La gráfica 2.5 reporta que el coeficiente que mejor describe la difusión en un canal de geometría esférica es el coeficiente de difusión de Reguera y Rubí.

2.8.2. Canal periódico de eslabón esférico

En esta sección se presenta lo hecho en la referencia[4] acerca de la difusión en un tubo periódico conformado por eslabones esféricos donde se

realizaron simulaciones numéricas las cuales se compararán con las diferentes expresiones teóricas.

Consideremos un canal periódico de eslabón esférico como se ve en la figura 2.6.

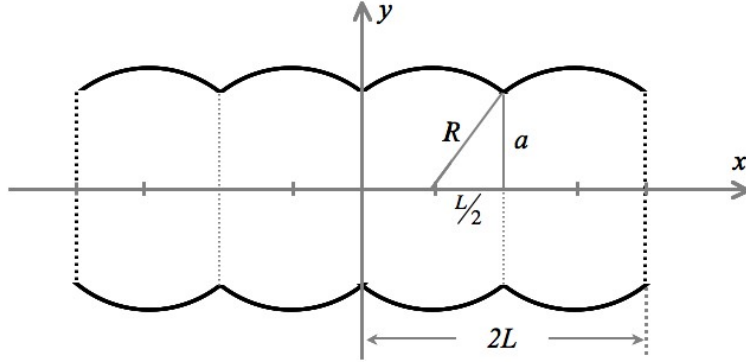


Figura 2.6: Vista transversal del canal de eslabón esférico infinito. Cada eslabón tiene un longitud L , un radio R y un radio del área de la sección transversal de entrada a .

Retomaremos las expresiones encontradas anteriormente para el caso de la difusión en una esfera. De la ecuación (2.82)

$$r(x) = \sqrt{R^2 - x^2}$$

y retomemos la expresión para la difusión efectiva en canales periodicos dada por la fórmula de Lifson-Jackson, ec. (2.77)

$$D_{eff} = \frac{1}{\langle e^{-\beta U(x)} \rangle \left\langle \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} \right\rangle}$$

que puede ser reescrita como

$$\frac{1}{D_{eff}} = \left\langle \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} \right\rangle \langle e^{-\beta U(x)} \rangle \quad (2.96)$$

que es la expresión que será usada para hacer los cálculos respectivos de cada sección considerando la ecuación (2.9).

Fick-Jacobs

Considerando $D(x) = D_0$, tomemos las expresiones (2.96) y (2.82), válidas para un canal esférico y haciendo los cálculos correspondientes se obtiene (ver Apéndice B.2)

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{FJ}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \quad (2.97)$$

que establece la expresión para el coeficiente de difusión efectiva para un canal periódico según Fick-Jacobs.

Zwanzig

Consideremos

$$D_{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{2} \frac{d}{dx} r(x)^2} \quad (2.98)$$

que junto con la ecuación (2.96) nos permite escribir (ver Apéndice B.2)

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \left(\frac{a^2}{R^2} \right)} \left[1 + \frac{3 \left(\frac{a^2}{R^2} \right)}{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \quad (2.99)$$

Reguera y Rubí

Consideremos

$$D_{eff}^{RR}(x) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + r'(x)^2}} \quad (2.100)$$

Con esto la ecuación de Lifson-Jackson se puede escribir como (ver Apéndice B.2)

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{RR}} = \frac{2 + \left(\frac{a}{R} \right)^2}{3 \left(\frac{a}{R} \right)} \quad (2.101)$$

Si se comparan las expresiones teóricas (2.97), (B.30) y (2.101) con los datos que se obtienen de las simulaciones computacionales se obtiene la gráfica 2.7.

En la gráfica se observa que el coeficiente de difusión efectivo que mejor representa la difusión en un canal periódico de eslabón esférico es el dado por Reguera y Rubí.

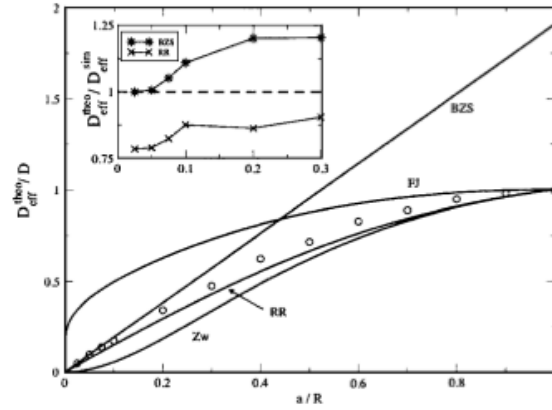


Figura 2.7: Gáfica obtenida directamente de la referencia [4]. Constantes de difusión efectivas encontradas numericamente (círculos) y las constantes predichas por las ecuaciones (2.97), (B.30) y (2.101) (curvas sólidas).

Capítulo 3

Difusión en geometrías de forma compleja

En este capítulo se obtienen expresiones para el cálculo de τ en función de los parámetros geométricos del sistema introduciendo los diferentes coeficientes de difusión efectiva D_{eff}^{FJ} , D_{eff}^{Zw} y D_{eff}^{RR} , Sección 2.4, para validar cuál de ellos es el que se ajusta mejor a las simulaciones numericas. Comenzaremos calculando una partícula que difunde en un bicono introduciendo los distintos coeficientes de difusión dados por Fick-Jacobs, Zwanzig Reguera y Rubí. Posteriormente se calculará el tiempo medio de primer arribo para una elipsoide.

3.1. Difusión en un canal bicónico

Consideremos un bicono como el de la figura 3.1. Vamos a considerar que la partícula empieza a difundir partiendo de cualquier parte del canal bicónico y en cuanto llega a uno de los extremos del bicono ($x_0 = L/2$), la partícula difusiva desaparece.

Tomemos la ecuación de Szabo-Zwanzig, ec. (2.38) para el tiempo de primer arribo

$$e^{\beta U(x_0)} \frac{d}{dx_0} e^{-\beta U(x_0)} D(x_0) \frac{d\tau}{dx_0} = -1$$

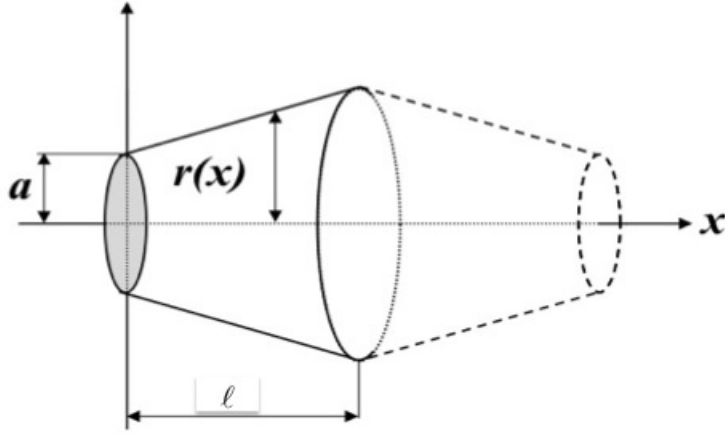


Figura 3.1: Bicono cuyo eje de simetría corre sobre el eje x . El radio del área de la entrada al canal es a y el largo del canal es $2\ell = L$.

donde el potencial entrópico viene dado por (2.12)

$$U(x) = -k_{\beta}T \ln \left[\frac{A(x)}{A(x_i)} \right]$$

recordando que x_i es la posición a la cual $U(x_i) = 0$. Además

$A(x) = \pi r^2(x)$, con

$$r(x) = \lambda x + a \quad (3.1)$$

donde λ es la pendiente de la recta que surge de proyectar al bicono en el plano $x - y$. Considerando esto obtenemos

$$e^{-\beta U(x_0)} = \frac{(\lambda x_0 + a)^2}{a^2} \quad (3.2)$$

y llegamos a la expresión

$$\frac{d\tau}{dx_0} = -\frac{\lambda x_0 + a}{3\lambda D(x_0)} + \frac{a^2}{(\lambda x_0 + a)^2 D(x_0)} k_1 \quad (3.3)$$

La idea para resolver esta ecuación diferencial consiste en considerar únicamente la mitad del bicono como se muestra en la figura 3.2 en donde consideraremos el lado del área menor como una pared absorbente y el

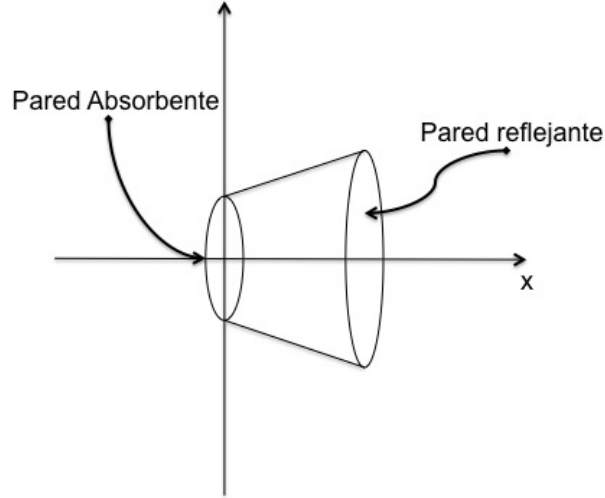


Figura 3.2: Para resolver la ecuación diferencial, se tomará la mitad del cono y por simetría se considerará que el área a la mitad del bicono sea una pared reflejante mientras que la otra mitad será una pared absorbente.

lado del área mayor como una pared reflejante. por esto, la condición a la frontera de pared reflejante

$$\left. \frac{d\tau}{dx_0} \right|_{x_0=L/2} = 0 \quad (3.4)$$

nos arroja el resultado

$$k_1 = \frac{1}{3\lambda a^2} (\lambda L + a)^3 \quad (3.5)$$

con lo que se llega a la expresión

$$\frac{d\tau}{dx_0} = -\frac{\lambda x_0 + a}{3\lambda D(x_0)} + \frac{1}{3\lambda D(x_0)} \frac{(\lambda L + a)^3}{(\lambda x_0 + a)^2} \quad (3.6)$$

Resolveremos esta ecuación diferencial para cada uno de los coeficientes de difusión propuestos por Fick-Jacobs, Zwanzig así como los propuestos por Reguera y Rubí. Las expresiones para los coeficientes de difusión $D(x_0)$ vienen dadas por:

Fick-Jacobs

$$D_{eff}^{FJ}(x_0) = D_0 \quad (3.7)$$

Zwanzig

$$D_{eff}^{Zw}(x_0) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{2}\lambda^2} \quad (3.8)$$

Reguera y Rubí

$$D_{eff}^{RR}(x_0) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \quad (3.9)$$

Nótese que en los tres casos los coeficientes de difusión son constantes por lo que escribiremos $D(x) = D_\lambda$ donde D_λ representará cualquiera de las 3 expresiones para los distintos coeficientes de difusión.

por lo que la ecuación (3.6) queda

$$\frac{d\tau}{dx_0} = -\frac{\lambda x_0 + a}{3\lambda D_\lambda} + \frac{1}{3\lambda D_\lambda} \frac{(\lambda\ell + a)^3}{(\lambda x_0 + a)^2} \quad (3.10)$$

Integrando en la variable x_0 se llega a

$$\tau = -\frac{1}{6\lambda^2 D_\lambda} (\lambda x_0 + a)^2 - \frac{(\lambda\ell + a)^3}{3\lambda^2 D_\lambda} \frac{1}{\lambda x_0 + a} + k_2 \quad (3.11)$$

Ahora utilicemos la siguiente condición a la frontera

$$\tau|_{x_0=0} = 0 \quad (3.12)$$

que expresa la condición de pared absorbente.

Así la constante de integración queda

$$k_2 = \frac{a^2}{6\lambda^2 D_\lambda} + \frac{(\lambda\ell + a)^3}{3a\lambda^2 D_\lambda} \quad (3.13)$$

Por lo que la expresión para el tiempo de primer arribo es

$$\tau = \frac{1}{6\lambda^2 D_\lambda} [a^2 - (\lambda x_0 + a)^2] + \frac{(\lambda\ell + a)^3}{3a\lambda D_\lambda} \left[\frac{x_0}{\lambda x_0 + a} \right] \quad (3.14)$$

Para quitar la dependencia en la posición inicial x_0 , promediaremos en esta coordenada

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L \tau(x_0) dx_0 \quad (3.15)$$

con lo que se llega a la expresión

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{6\lambda^2 D_\lambda \ell} \left[\frac{a^3 - b^3}{3\lambda} + \frac{\ell}{a} (a^3 + 2b^3) - \frac{2b^3}{\lambda} \ln \frac{b}{a} \right] \quad (3.16)$$

donde

$$b \equiv \ell\lambda + a$$

Visualización del comportamiento de los tiempos medios de primer arribo

Tomemos la expresión (3.16), sustituyendo cada uno de los coeficientes de difusión efectiva, ecs. (3.7), (3.8) y (3.9). Fijemos un valor del radio ($a = 0.35$) del área transversal de la pared absorbente y dejemos que λ varíe. Con esto obtenemos la Figura 3.3.

De la Figura 3.3 se observa que la expresión que se obtiene de los coeficientes de Reguera y Rubí son los que mejor aproximan los resultados de las simulaciones computacionales. Comparemos los resultados de las expresiones teóricas para otra longitud del radio del área transversal $a = 0.05$, ver Figura 3.4.

Cabe poner énfasis en que los datos de la simulación son mejor predichos por las expresiones dadas por los coeficientes de difusión efectiva de Reguera y Rubí de la misma manera que lo hace en lo reportado en la literatura[1].

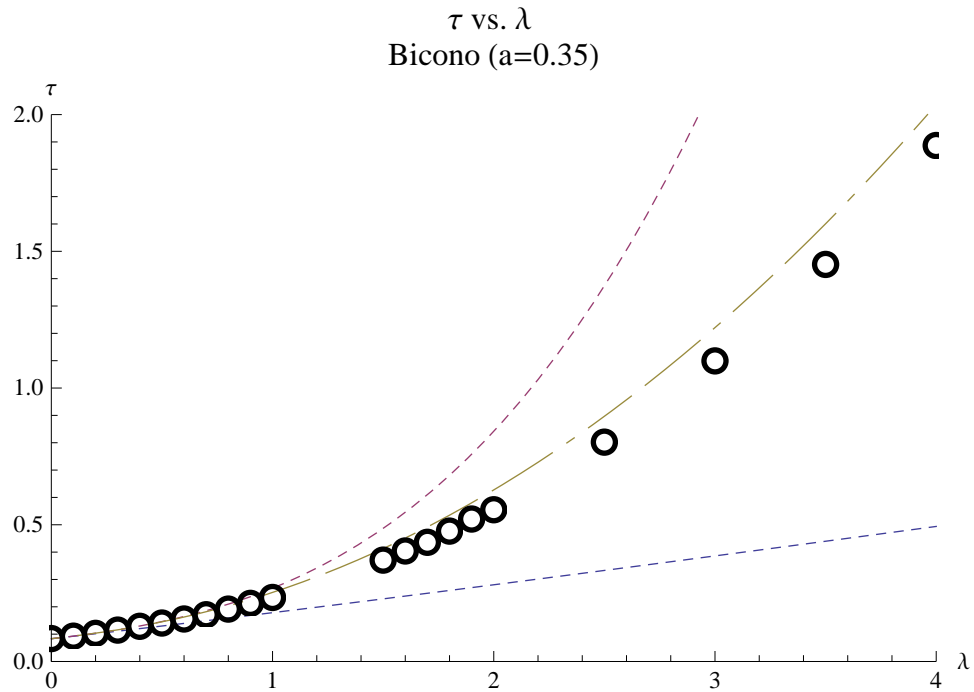


Figura 3.3: Gráfica de la expresión (3.16) para los diferentes valores de la difusión efectiva fijando el valor $a = 0.35$ junto con los valores de la simulación computacional. La gráfica que tiene el punteado no uniforme, es la expresión teórica que da con el coeficiente de Reguera y Rubí. Descrietas de arriba a abajo, las curvas de punteado continuo son las de Zwanzig y las de Fick-Jacobs respectivamente.

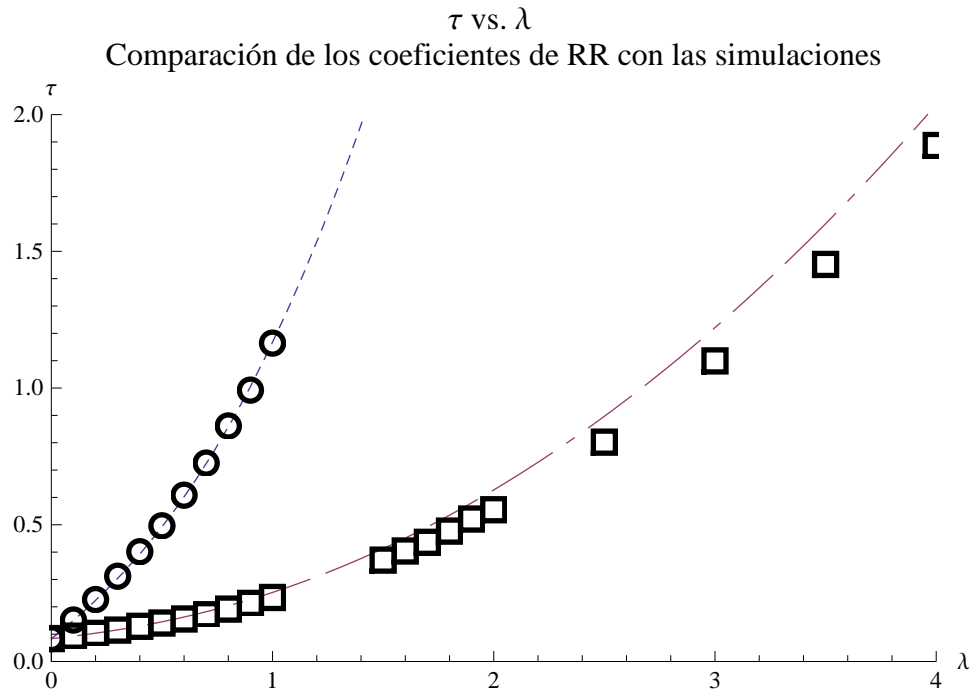


Figura 3.4: Gráfica de la expresión (3.16) para el coeficiente de difusión de Reguera y Rubí fijado para valores $a = 0.05$ y $a = 0.35$ junto con los valores de la simulación computacional. La curva de punteado continuo es hecha con un valor de $a = 0.05$ y la otra expresión teórica es para $a = 0.35$. Los datos de las simulaciones para el caso de $a = 0.05$ se representa por los círculos. El caso de $a = 0.35$ se representa por los cuadrados.

3.2. Difusión en un canal elipsoidal

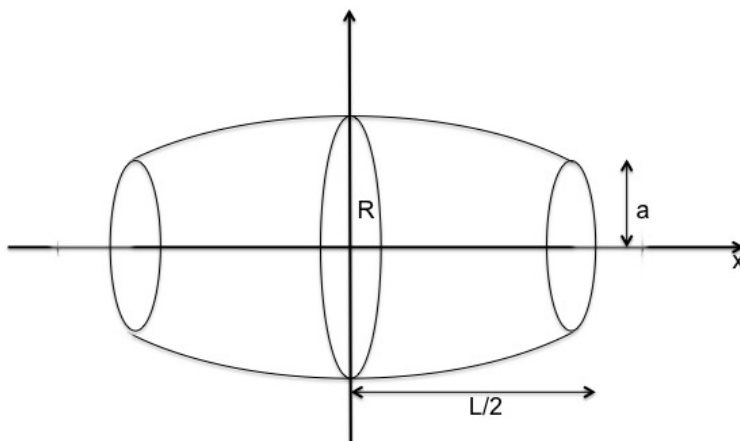


Figura 3.5: Canal de geometría elipsoidal de longitud L , lado menor R y radio del área transversal de la entrada al canal a .

Consideremos una partícula que difunde en un canal de forma elipsoidal como se ve en la Figura 3.5. El canal tiene una longitud de L , un eje menor de longitud R y un radio del área de salida de longitud a .

Tomemos la ecuación de Szabo-Zwanzig, ec (2.38)

$$e^{\beta U(x_0)} \frac{d}{dx_0} e^{-\beta U(x_0)} D(x_0) \frac{d\tau}{dx_0} = -1$$

donde el potencial entrópico viene dado por la ec. (2.12)

$$U(x_0) = -k_{\beta} T \ln \left[\frac{A(x_0)}{A(x_{0i})} \right]$$

Para el caso del elipsoide, el radio del área transversal viene dado por la expresión (ver ec. (D.7))

$$r(x_0) = \xi \sqrt{\gamma^2 - x_0^2} \quad (3.17)$$

donde

$$\xi^2 = 1 - \epsilon^2$$

y

$$\gamma^2 = \frac{R^2}{\xi^2}$$

donde ϵ es la excentricidad de la elipse que proyecta el elipsoide en el plano compuesto por el eje x con algún otro de los otros ejes.

Con esto obtenemos la expresión

$$e^{-\beta U(x_0)} = \frac{\gamma^2 - x_0^2}{\gamma^2} \quad (3.18)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de Szabo-Zwanzig e integrando en x_0 queda

$$\frac{\gamma^2 - x_0^2}{\gamma^2} D(x_0) \frac{d\tau}{dx_0} = -x_0 + \frac{x_0^3}{3\gamma^2} + k_1 \quad (3.19)$$

Para resolver el problema utilizaremos el método de las imágenes considerando medio elipsoide donde uno de los extremos será una pared reflejante y el otro una pared absorbente.

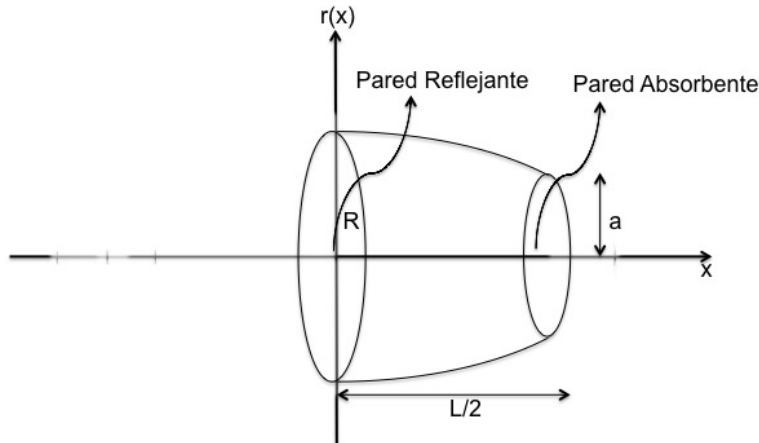


Figura 3.6: Para resolver nuestro problema, consideraremos un canal formado por media elipsoide del cual, una de las paredes será considerada reflejante y la otra absorbente.

Usando la condición de pared reflejante

$$\left. \frac{d\tau}{dx_0} \right|_{x_0=0} = 0 \quad (3.20)$$

se obtiene que $k_1 = 0$.

Así la ecuación (3.19) queda

$$\frac{d\tau}{dx_0} = \frac{1}{3D(x_0)} \frac{x_0^3}{\gamma^2 - x_0^2} - \frac{\gamma^2}{D(x_0)} \frac{x_0}{\gamma^2 - x_0^2} \quad (3.21)$$

que es la ecuación que usaremos para los distintos valores de los coeficientes de difusión de forma análoga a como se hizo en la Sección 3.1.

Fick-Jacobs

Considerando $D(x_0) = D_0$, la ecuación (3.21) queda

$$\frac{d\tau}{dx_0} = \frac{1}{3D_0} \frac{x_0^3}{\gamma^2 - x_0^2} - \frac{\gamma^2}{D_0} \frac{x_0}{\gamma^2 - x_0^2} \quad (3.22)$$

Integrando en x_0

$$\tau = \frac{\gamma^2}{6D_0} - \frac{x_0^2}{6D_0} + \frac{\gamma^2}{3D_0} \ln(\gamma^2 - x_0^2) + k_2 \quad (3.23)$$

Usando la condición de frontera de pared absorbente

$$\tau|_{x_0=L/2} = 0 \quad (3.24)$$

obtenemos

$$k_2 = -\frac{\gamma^2}{6D_0} + \frac{L^2}{24D_0} - \frac{\gamma^2}{3D_0} \ln\left(\gamma^2 - \frac{L^2}{4}\right) \quad (3.25)$$

así obtenemos la expresión para el tiempo del primer arribo del caso

Fick-Jacobs

$$\tau = -\frac{x_0^2}{6D_0} + \frac{\gamma^2}{3D_0} \ln(\gamma^2 - x_0^2) + \frac{L^2}{24D_0} - \frac{\gamma^2}{3D_0} \ln\left(\gamma^2 - \frac{L^2}{4}\right) \quad (3.26)$$

Ahora, supongamos que la partícula parte de $x_0 = 0$, además de que $R = 1$ junto con la condición

$$a = \xi \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (3.27)$$

con esto podemos escribir

$$\tau = \frac{1}{6\xi^2 D_0} [1 - a^2 - 4 \ln(a)] \quad (3.28)$$

Nótese que cuando $\epsilon \rightarrow 0$ se recuperan los resultados encontrados para la difusión en la esfera (ver Apéndice E.1).

Zwanzig

Consideremos

$$D_{Zw}(x_0) = \frac{2(\gamma^2 - x_0^2)}{2\gamma^2 - \alpha^2 x_0^2} D_0 \quad (3.29)$$

donde $\alpha^2 \equiv 1 + \epsilon^2$ Introduciendo esta expresión en (3.21) obtenemos

$$\frac{d\tau}{dx_0} = \frac{\gamma^2}{D_0} \left[\frac{1}{3} + \frac{\alpha^2}{2} \right] \frac{x_0^3}{(\gamma^2 - x_0^2)^2} - \frac{\alpha^2}{6D_0} \frac{x_0^5}{(\gamma^2 - x_0^2)^2} - \frac{\gamma^4}{D_0} \frac{x_0}{(\gamma^2 - x_0^2)^2} \quad (3.30)$$

Integrando en x_0

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\gamma^4}{2D_0(\gamma^2 - x_0^2)} \left[-\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\alpha^2 \right] + \frac{\gamma^2}{2D_0} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{6}\alpha^2 \right] \ln(\gamma^2 - x_0^2) \\ &+ \frac{\alpha^2}{12D_0}(\gamma^2 - x_0^2) + k_2 \end{aligned}$$

Usando la condición de frontera de pared absorbente

$$\tau|_{x_0=L/2} = 0 \quad (3.31)$$

se obtiene

$$\begin{aligned} k_2 &= -\frac{\gamma^4}{2D_0(\gamma^2 - x_0^2)} \left[-\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\alpha^2 \right] - \frac{\gamma^2}{2D_0} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{6}\alpha^2 \right] \ln(\gamma^2 - x_0^2) \\ &- \frac{\alpha^2}{12D_0}(\gamma^2 - x_0^2) \end{aligned}$$

Así, el tiempo medio de llegada para el caso de Zwanzig viene dado por

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\gamma^4}{6D_0(\gamma^2 - x_0^2)}[\alpha^2 - 2] + \frac{\gamma^2}{12D_0}[\alpha^2 + 2] \ln(\gamma^2 - x_0^2) \\ &+ \frac{\alpha^2}{12D_0}(\gamma^2 - x_0^2) - \frac{\gamma^4}{6D_0(\gamma^2 - \frac{L^2}{4})}[\alpha^2 - 2] \\ &- \frac{\gamma^2}{12D_0}[\alpha^2 + 2] \ln \left(\gamma^2 - \frac{L^2}{4} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Supongamos ahora que la partícula parte de $x_0 = 0$, además de que $R = 1$ junto con la condición

$$a = \xi \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (3.33)$$

con esto podemos escribir la expresión

$$\tau(a, \epsilon) = \frac{1}{2D_0} \left[\frac{1}{6} \left(-2 + \frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) a^2 + \frac{1}{3a^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{3 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \ln(a) \right] \quad (3.34)$$

Nótese que cuando $\epsilon \rightarrow 0$ en la ec. (3.32), se recuperan los resultados encontrados para la difusión en el canal esférico (ver Apéndice E.1).

Reguera y Rubí

Consideremos

$$D_{eff}^{RR}(x_0) = \frac{\sqrt{\gamma^2 - x_0^2}}{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}} D_0 \quad (3.35)$$

Introduciendo esta expresión en (3.21) obtenemos

$$\frac{d\tau}{dx_0} = \frac{1}{3D_0} \frac{x_0^3 \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{(\gamma^2 - x_0^2)^{3/2}} + \frac{\gamma^2 x_0 \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{D_0 (\gamma^2 - x_0^2)^{3/2}} \quad (3.36)$$

Integrando en x_0

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{D_0} \left[-\frac{2\gamma^2}{3} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - x_0^2}} + \frac{1}{6} \sqrt{\gamma^2 - x_0^2} \right] \\ &- \frac{\gamma^2 (3\epsilon^2 + 1)}{12D_0 \epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2 x_0^2 - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2} \sqrt{\gamma^2 + x_0^2}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| + k_2 \end{aligned} \quad (3.37)$$

Usando la condición de frontera de pared absorbente

$$\tau|_{x_0=L/2} = 0$$

con lo que

$$\begin{aligned} k_2 &= -\frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 \frac{L^2}{4}}}{D_0} \left[-\frac{2\gamma^2}{3} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}}} + \frac{1}{6} \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \right] \\ &+ \frac{\gamma^2 (3\epsilon^2 + 1)}{12D_0 \epsilon} \ln \left| \frac{\epsilon^2 \frac{L^2}{2} - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 \frac{L^2}{4}} \sqrt{\gamma^2 + \frac{L^2}{4}}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| \end{aligned} \quad (3.38)$$

Así el tiempo medio de llegada para el caso de Reguera y Rubí

$$\begin{aligned}
\tau &= \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{D_0} \left[-\frac{2\gamma^2}{3} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - x_0^2}} + \frac{1}{6} \sqrt{\gamma^2 - x_0^2} \right] \\
&- \frac{\gamma^2(3\epsilon^2 + 1)}{12D_0\epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2 x_0^2 - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2} \sqrt{\gamma^2 + x_0^2}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| \\
&- \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 \frac{L^2}{4}}}{D_0} \left[-\frac{2\gamma^2}{3} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}}} + \frac{1}{6} \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \right] \\
&+ \frac{\gamma^2(3\epsilon^2 + 1)}{12D_0\epsilon} \ln \left| \frac{\epsilon^2 \frac{L^2}{2} - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 \frac{L^2}{4}} \sqrt{\gamma^2 + \frac{L^2}{4}}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right|
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Ahora consideremos

$$a = \xi \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \tag{3.40}$$

y con ello obtenemos

$$\begin{aligned}
\tau &= \frac{1}{(1 - \epsilon^2)D_0} \left[-\frac{R^2}{2} + \sqrt{(1 - \epsilon^2)R^2 + a^2\epsilon^2} \left(\frac{2R^2}{3a} - \frac{a}{6} \right) \right. \\
&- \frac{(3\epsilon^2 + 1)R^2}{12\epsilon} \ln \left| \frac{-(1 + \epsilon^2) + 2\epsilon}{1 - \epsilon^2} \right| \\
&+ \left. \frac{(3\epsilon^2 + 1)R^2}{12\epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2(R^2 - a^2) - (1 + \epsilon^2)R^2 + 2\epsilon a \sqrt{(1 - \epsilon^2)R^2 + \epsilon^2 a^2}}{(1 - \epsilon^2)R^2} \right| \right]
\end{aligned} \tag{3.41}$$

con esto, si consideramos además que $R = 1$, podemos escribir la expresión

$$\begin{aligned}
\tau(a, \epsilon) &= \frac{1}{(1 - \epsilon^2)D_0} \left[-\frac{1}{2} + \sqrt{1 - \epsilon^2 + a^2\epsilon^2} \left(\frac{2}{3a} - \frac{a}{6} \right) \right. \\
&- \frac{(3\epsilon^2 + 1)}{12\epsilon} \ln \left| \frac{-(1 + \epsilon^2) + 2\epsilon}{1 - \epsilon^2} \right| \\
&+ \left. \frac{(3\epsilon^2 + 1)}{12\epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2(1 - a^2) - (1 + \epsilon^2) + 2\epsilon a \sqrt{1 - \epsilon^2 + \epsilon^2 a^2}}{1 - \epsilon^2} \right| \right]
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Donde se consideró que $R = 1$. La expresión (3.42) será usada para realizar algunas visualizaciones del comportamiento de τ . Nótese nuevamente que cuando $\epsilon \rightarrow 0$, se recuperan las expresiones obtenidas para el canal esférico (ver Apéndice E.1).

Visualizaciones del comportamiento de los tiempos medios de primer arribo

Si fijamos el radio del área transversal $a = 0.05$ y dejamos que la excentricidad ϵ varíe desde 0 hasta 1 para las expresiones (3.28), (3.34) y (3.42); obtenemos que al comparar con las simulaciones computacionales se obtiene la gráfica 3.7.

Nótese en la gráfica 3.7 que los datos de las simulaciones se ven mejor descritos por la expresión para el tiempo medio de primer arribo que se encontró al introducir en los cálculos el coeficiente de Reguera y Rubí de manera análoga a los resultados encontrados en la literatura para el caso de un canal circular[1]. Este es uno de los resultados más importantes de este trabajo, decir que el coeficiente de difusión efectiva de Reguera y Rubí $D_{eff}^{RR}(x)$ es el que mejor reproduce el fenómeno de difusión en canales de geometría compleja.

3.3. Comparación entre los tiempos de escape para el canal bicónico y el canal elipsoidal

En esta sección se hará una comparación entre los resultados de las expresiones analíticas para el tiempo medio de primer arribo en los casos del canal elipsoidal y el canal bicónico. Ya que se ha establecido que el coeficiente de Reguera y Rubí es el que mejor describe la difusión en estos canales, las expresiones analíticas que se tomarán serán las obtenidas con el coeficiente de Reguera y Rubí. Escribiremos el subíndice 1 a las variables que describen las dimensiones del canal elipsoidal y un subíndice 2 a las variables que describen las dimensiones del canal bicónico.

Tomemos la expresión 3.14 que es el tiempo medio de primer arribo en un canal bicónico.

$$\tau_b = \frac{1}{6\lambda^2 D_\lambda} [a^2 - (\lambda x_0 + a)^2] + \frac{(\lambda \ell_2 + a)^3}{3a\lambda D_\lambda} \left[\frac{x_0}{\lambda x_0 + a} \right]$$

Escribamos esta expresión suponiendo que la partícula parte del centro del

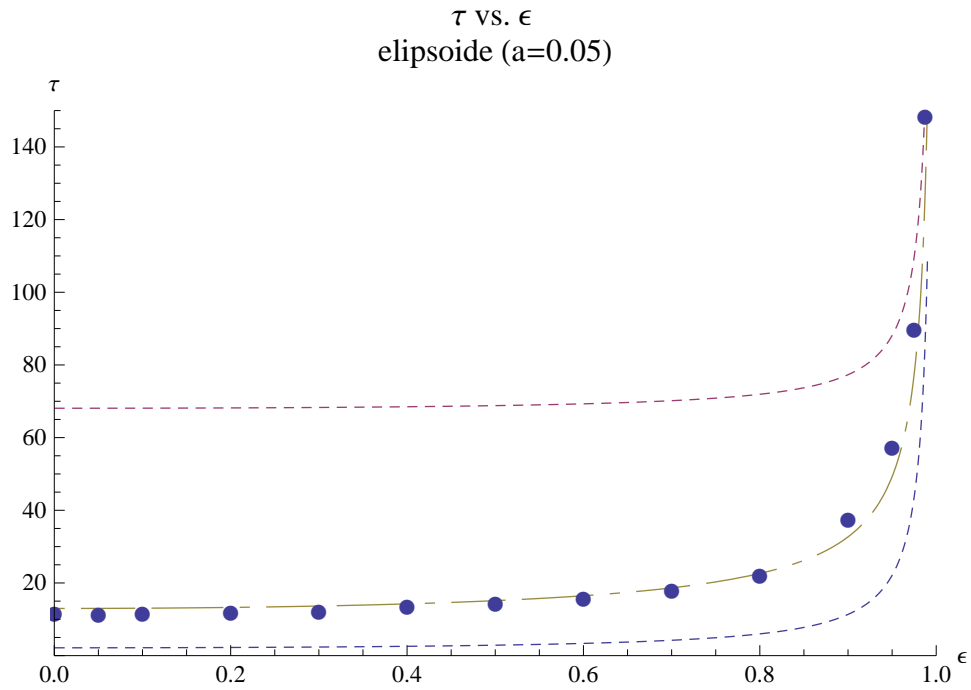


Figura 3.7: Gráfica de las expresiones para el tiempo medio de primer arribo τ , (3.28), (3.34) y (3.42) comparadas con los datos de la simulación computacional. La curva descrita por la línea de punteado no uniforme es dada por el coeficiente de Reguera y Rubí. Descritas de arriba a abajo, las curvas de punteado uniforme son dadas por Zwanzig y Fick-Jacobs respectivamente

bicónico, es decir, cuando $x_0 = \ell_2$ y consideremos la expresión 3.9.

$$\tau_b = \frac{\sqrt{1 + \lambda^2}}{6\lambda^2 D_0} [a^2 - (\lambda\ell_2 + a)^2] + \frac{(\lambda\ell_2 + a)^3 \sqrt{1 + \lambda^2}}{3a\lambda D_0} \left[\frac{\ell_2}{\lambda\ell_2 + a} \right] \quad (3.43)$$

donde $\tau_b = \tau_b(a, \lambda, \ell_2)$.

Ahora consideremos la expresión 3.41 para el elipsoide

$$\begin{aligned} \tau_e &= \frac{1}{(1 - \epsilon^2)D_0} \left[-\frac{R^2}{2} + \sqrt{(1 - \epsilon^2)R^2 + a^2\epsilon^2} \left(\frac{2R^2}{3a} - \frac{a}{6} \right) \right. \\ &\quad - \frac{(3\epsilon^2 + 1)R^2}{12\epsilon} \ln \left| \frac{-(1 + \epsilon^2) + 2\epsilon}{1 - \epsilon^2} \right| \\ &\quad \left. + \frac{(3\epsilon^2 + 1)R^2}{12\epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2(R^2 - a^2) - (1 + \epsilon^2)R^2 + 2\epsilon a \sqrt{(1 - \epsilon^2)R^2 + \epsilon^2 a^2}}{(1 - \epsilon^2)R^2} \right| \right] \end{aligned}$$

y consideremos que para el elipsoide $R^2 = a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2$ se tiene la expresión

$$\begin{aligned} \tau_e &= \frac{1}{(1 - \epsilon^2)D_0} \left[-\frac{(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2)}{2} \right. \\ &\quad + \sqrt{(1 - \epsilon^2)(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2) + a^2\epsilon^2} \left(\frac{2(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2)}{3a} - \frac{a}{6} \right) \\ &\quad - \frac{(3\epsilon^2 + 1)(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2)}{12\epsilon} \ln \left| \frac{-(1 + \epsilon^2) + 2\epsilon}{1 - \epsilon^2} \right| \\ &\quad + \frac{(3\epsilon^2 + 1)(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2)}{12\epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2(1 - \epsilon^2)\ell_1^2 - (1 + \epsilon^2)(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2)}{(1 - \epsilon^2)(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2)} \right| \\ &\quad \left. + \frac{2\epsilon a \sqrt{(1 - \epsilon^2)(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2) + \epsilon^2 a^2}}{(1 - \epsilon^2)(a^2 + (1 - \epsilon^2)\ell_1^2)} \right] \quad (3.44) \end{aligned}$$

donde $\tau_e = \tau_e(a, \epsilon, \ell_1)$.

Comparemos ambas expresiones pidiendo que el volumen en ambos canales sea el mismo para que la partícula tenga el mismo espacio accesible en ambos canales. Al introducir esta condición, se obtiene una nueva ecuación

$$\lambda = \sqrt{\frac{3a^2\ell_1}{\ell_2^3} + \frac{2(1 - \epsilon^2)\ell_1^3}{\ell_2^3} - \frac{3a^2}{4\ell_2^2} - \frac{3a}{2\ell_2}} \quad (3.45)$$

donde $\lambda = \lambda(a, \ell_1, \ell_2, \epsilon)$, es decir, λ ya no es una variable libre, depende de las otras variables.

Considerando valores para las variables a , ℓ_1 y ℓ_2 se obtienen las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10.

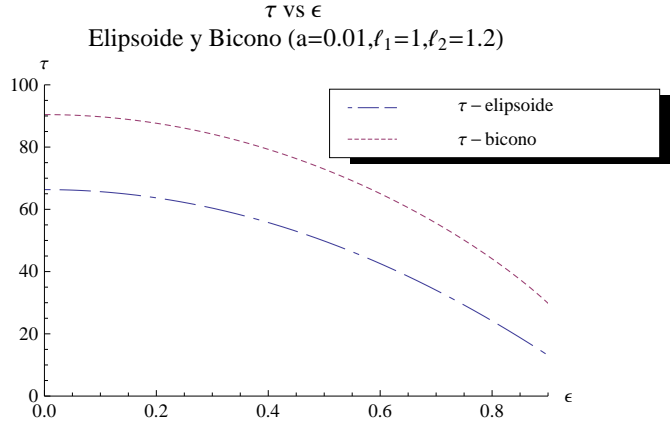


Figura 3.8: Gráfica de las expresiones 3.44 y 3.43 para el elipsoide y el bicono considerando que ambos canales tienen volúmenes iguales tomando $a = 0.01$, $\ell_1 = 1$ y $\ell_2 = 1.2$.

Las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10 muestran el grado en que la geometría del canal afecta el tiempo en que la partícula tardará en salir de él y se observa que el canal elipsoidal permite que la partícula escape más rpido que en el canal bicónico.

3.4. Canal Periódico de Eslabón Elipsoidal

En este capítulo se pretende estudiar canales periódicos compuestos por eslabones de geometría elipsoidal. El caso del canal periódico de eslabón bicónico está reportado en la referencia [7]. Cada eslabón del canal periódico de eslabón elipsoidal tiene una longitud L y un radio de apertura a . Para esto, utilizaremos la fórmula de *Lifson-Jackson*, ecuación (2.77)

$$D_{eff} = \frac{1}{\langle e^{\beta U(x)} \rangle \langle \frac{e^{-\beta U(x)}}{D(x)} \rangle}$$

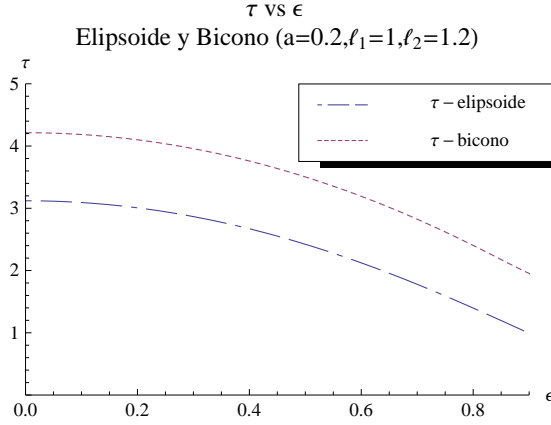


Figura 3.9: Gráfica de las expresiones 3.44 y 3.43 para el elipsoide y el bicono considerando que ambos canales tienen volúmenes iguales tomando $a = 0.2$, $\ell_1 = 1$ y $\ell_2 = 1.2$.

con la definición

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx$$

donde introduciremos los coeficientes de Fick-Jacobs, Zwanzing así como los de Reguera y Rubí para obtener las respectivas difusiones efectivas.

Además retomemos la ecuación (2.12)

$$e^{\beta U(x)} = \frac{A(x)}{A(x_i)} \quad (3.46)$$

con $A(x) = \pi r(x)^2$ y x_i el punto donde $U(x_i) = 0$. Con estos elementos, introduzcamos los coeficientes de difusión $D_{eff}^{FJ}(x)$, $D_{eff}^{Zw}(x)$ y $D_{eff}^{RR}(x)$ en la ecuación de Lifson-Jackson.

Consideremos un canal periódico de eslabón elipsoidal como se ve en la Figura 3.11.

Retomaremos la expresión (3.17) encontradas anteriormente para el caso de la difusión en un canal elipsoidal .

$$r(x) = \xi \sqrt{\gamma^2 - x^2}$$

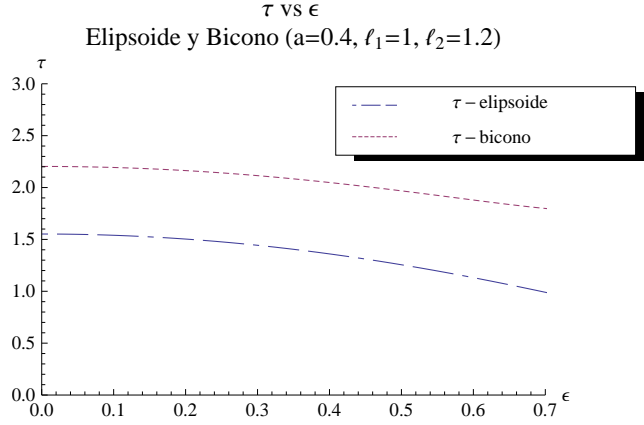


Figura 3.10: Gráfica de las expresiones 3.44 y 3.43 para el elipsoide y el bicono considerando que ambos canales tienen volúmenes iguales tomando $a = 0.4$, $\ell_1 = 1$ y $\ell_2 = 1.2$.

y retomemos la expresión para la difusión efectiva en canales periódicos dada por la fórmula de Lifson-Jackson, ec. (2.77)

$$D_{eff} = \frac{1}{\langle e^{-\beta U(x)} \rangle \left\langle \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} \right\rangle}$$

que puede ser reescrita como

$$\frac{1}{D_{eff}} = \left\langle \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} \right\rangle \langle e^{-\beta U(x)} \rangle \quad (3.47)$$

que es la expresión que será usada para hacer los cálculos respectivos de cada sección considerando la ecuación (2.9).

Fick-Jacobs

Considerando $D(x) = D_0$ y tomando las expresiones (3.17) y (3.47), válidas para un canal elipsoidal podemos escribir

$$\frac{D_0}{D_{eff}} = \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{\gamma^2 - x^2} \right\rangle \langle \gamma^2 - x^2 \rangle \quad (3.48)$$

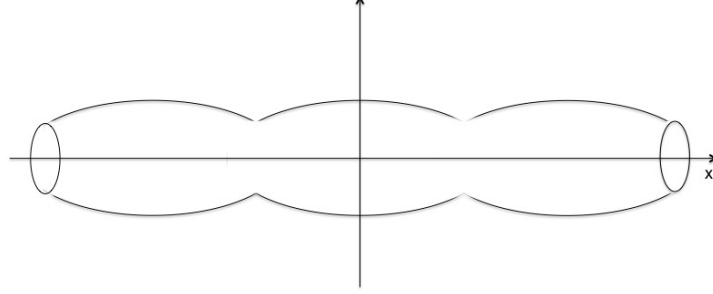


Figura 3.11: Canal de eslabón elipsoidal periódico infinito. La longitud de cada eslabón es L , el radio del área de entrada del eslabón es a y el lado mayor es R .

calculando los respectivos promedios obtenemos

$$\frac{D_0}{D_{eff}} = \left\langle \frac{1}{\gamma^2 - x^2} \right\rangle \langle \gamma^2 - x^2 \rangle \quad (3.49)$$

Obteniendo por separado

$$\langle \gamma^2 - x^2 \rangle = \gamma^2 - \frac{L^2}{12} \quad (3.50)$$

y

$$\left\langle \frac{1}{\gamma^2 - x^2} \right\rangle = \frac{1}{2\gamma^2 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \quad (3.51)$$

Con esto podemos escribir finalmente

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{FJ}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \quad (3.52)$$

que es idéntica a la expresión (2.97) para el caso del canal periódico de eslabón esférico.

Zwanzig

Consideremos

$$D_{eff}^{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{2}r'(x)^2} \quad (3.53)$$

que junto con la ecuación (3.47) nos permite escribir

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \right\rangle + \frac{1}{2} \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} r(x)^2 \right\rangle \quad (3.54)$$

que podemos reescribir como

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \frac{D_0}{D_{eff}^{FJ}} + \frac{1}{2} \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} r(x)^2 \right\rangle \quad (3.55)$$

que después de manipulaciones algebraicas podemos poner la expresión

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \left(1 - \frac{\xi^2}{2}\right) \frac{D_0}{D_{eff}^{FJ}} + \frac{\xi^4 \gamma^2}{2} \langle r(x)^2 \rangle \left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle \quad (3.56)$$

donde

$$\left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle = \frac{1}{2\xi^4 \gamma^4 \left(1 - \frac{L^2}{4\gamma^2}\right)} + \frac{1}{2L\gamma^3 \xi^4} \ln \left(\frac{1 + \frac{L}{2\gamma}}{1 - \frac{L}{2\gamma}} \right) \quad (3.57)$$

Usando la condición

$$a = \xi \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (3.58)$$

con esto y manipulaciones algebraicas se obtiene

$$\left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle = \frac{1}{4\gamma^4 \xi^4 \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}} \left[\frac{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}}{\frac{a^2}{\xi R^2}} + \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}} \right) \right] \quad (3.59)$$

Por otro lado

$$\langle r(x)^2 \rangle = \frac{\xi^2 \gamma^2}{3} \left(2 + \frac{a^2}{\xi R^2} \right) \quad (3.60)$$

Así obtenemos

$$\langle r(x)^2 \rangle \left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle = \frac{1}{\xi \gamma^2} \left[\frac{2 + \frac{a^2}{\xi R^2}}{6 \frac{a^2}{\xi R^2}} + \frac{2 + \frac{a^2}{\xi R^2}}{12 \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}} \right) \right] \quad (3.61)$$

que debido a la ecuación (3.52)

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{FJ}} = \frac{2 + \frac{a^2}{\xi R^2}}{6 \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{\xi R^2}}} \right)$$

y mediante la expresión (3.56), (3.61) queda

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \left(\frac{a^2}{R^2} \right)} \left[\xi^2 + \frac{(4 - \xi^2) \left(\frac{a^2}{R^2} \right)}{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \quad (3.62)$$

Nótese nuevamente que cuando $\epsilon \rightarrow 0$, se recuperan las expresiones obtenidas para el canal esférico (ver Apéndice E.2).

Reguera y Rubí

Consideremos

$$D_{eff}^{RR}(x_0) = \frac{\sqrt{\gamma^2 - x_0^2}}{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}} D_0 \quad (3.63)$$

donde como ya se había planteado anteriormente, ϵ es la excentricidad de la elipse que resulta de proyectar el elipsoide en el plano $x - y$ ó $x - z$.

Sustituyendo el coeficiente de difusión de Reguera y Rubí $D_{eff}^{RR}(x)$ en la fórmula de Lifson-Jackson obtenemos

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{RR}} = \langle \gamma^2 - x_0^2 \rangle \left\langle \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{(\gamma^2 - x_0^2)^{3/2}} \right\rangle \quad (3.64)$$

donde se encuentra que

$$\langle \gamma^2 - x_0^2 \rangle = \gamma^2 - \frac{L^2}{12} \quad (3.65)$$

y

$$\left\langle \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{(\gamma^2 - x_0^2)^{3/2}} \right\rangle = \frac{2}{L\gamma} \int_0^{\frac{L}{2\gamma}} \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{(\gamma^2 - x_0^2)^{3/2}} dx_0 \quad (3.66)$$

Para escribir el resultado final

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{RR}} = \left(\frac{2\gamma}{L} - \frac{L}{6\gamma} \right) \int_0^{\frac{L}{2\gamma}} \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x_0^2}}{(\gamma^2 - x_0^2)^{3/2}} dx_0 \quad (3.67)$$

Usando la condición

$$a = \xi \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (3.68)$$

obtenemos

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{RR}} = \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} - \frac{1}{3} \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}} \right) \int_0^{\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \frac{\sqrt{1 - \epsilon^2 z^2}}{(1 - z^2)^{3/2}} dz \quad (3.69)$$

La expresión (3.69) no pudo ser resuelta de manera analítica por lo que se resolverá numéricamente.

Visualización de las expresiones para el canal elipsoidal periódico

Tomaremos las expresiones (3.52), (3.62) y (3.69) y comparemosla con los datos de las simulaciones computacionales. Tomaremos los valores $a = 0.8$. Se escoje este valor para a con el objetivo que nuestro canal sea un canal corrugado. Para este caso se encuentran que los errores son menores al 10% lo que valida el modelo, véanse el Cuadro 3.1 y la Figura 3.12. En conclusión, nuevamente el coeficiente de difusión efectiva de Reguera y Rubí da una buena aproximación del comportamiento de la partícula browniana.

ϵ	$D_{\text{eff}}^{\text{Sim}}$	$D_{\text{eff}}^{\text{RR}}$	%Error (RR)	$D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}$	%Error (Zw)	$D_{\text{eff}}^{\text{FJ}}$	%Error (FJ)
0.00	0.916494	0.960854	4.6	0.959723	4.5	0.996184	8.0
0.05	0.910117	0.960937	5.3	0.959811	5.2	0.996184	8.6
0.10	0.906483	0.961185	5.7	0.960074	5.6	0.996184	9.0
0.15	0.905872	0.961598	5.8	0.960514	5.7	0.996184	9.1
0.20	0.912119	0.962179	5.2	0.96113	5.1	0.996184	8.4
0.25	0.910468	0.962927	5.4	0.961923	5.3	0.996184	8.6
0.30	0.92176	0.963844	4.4	0.962895	4.3	0.996184	7.5
0.35	0.91197	0.964932	5.5	0.964045	5.4	0.996184	8.5
0.40	0.911462	0.966193	5.7	0.965376	5.6	0.996184	8.5
0.45	0.912419	0.96763	5.7	0.966889	5.6	0.996184	8.4
0.50	0.907586	0.969246	6.4	0.968586	6.3	0.996184	8.9
0.55	0.92081	0.971043	5.2	0.970468	5.1	0.996184	7.6
0.60	0.917444	0.973026	5.7	0.972538	5.7	0.996184	7.9
0.65	0.927168	0.975199	4.9	0.974797	4.9	0.996184	6.9
0.70	0.914887	0.977566	6.4	0.97725	6.4	0.996184	8.2
0.75	0.917565	0.980133	6.4	0.979897	6.4	0.996184	7.9
0.80	0.926748	0.982905	5.7	0.982743	5.7	0.996184	7.0
0.85	0.929257	0.985889	5.7	0.985792	5.7	0.996184	6.7
0.90	0.917376	0.989091	7.3	0.989045	7.2	0.996184	7.9
0.95	0.932334	0.99252	6.1	0.992508	6.1	0.996184	6.4
0.99	0.937727	0.995432	5.8	0.995432	5.8	0.996184	5.9

Cuadro 3.1: Comparación entre los valores de D_{eff} obtenidos mediante simulaciones numéricas y los valores dados por la teoría.

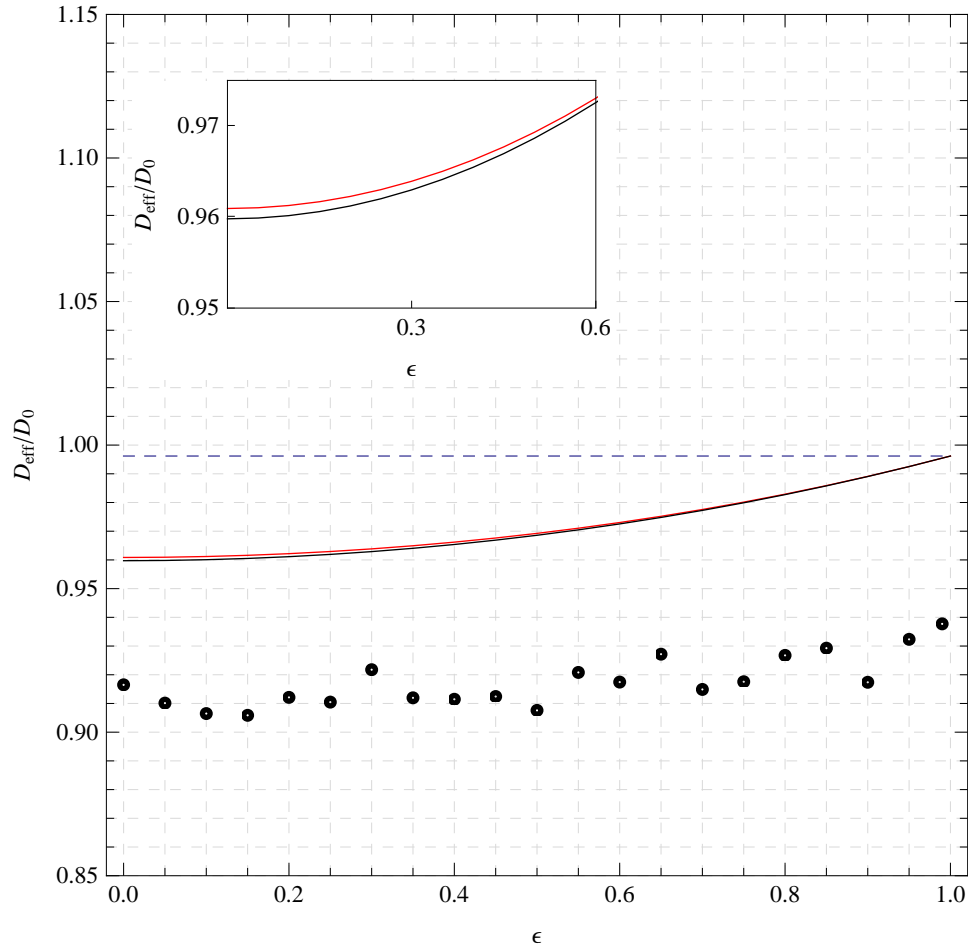


Figura 3.12: Gráfica del coeficiente efectivo obtenido de simulaciones numéricas usando el coeficiente de Fick-Jcobs, Zwanzig y el de Regura y Rubí para una abertura de conexión entre eslabones de radio $a = 0.9$. En la parte superior de la gráfica aparece un recuadro en el cual se observa que el coeficiente de Zwanzig (línea negra) es un poco más preciso que el de Regura y Rubí (línea roja) para el caso del canal periódico de eslabón elipsoidal.

Capítulo 4

Conclusiones

■ Se obtuvo una expresión teórica general, ecuación (3.14) en la página 42, para el tiempo medio de primer arribo τ de una partícula que difunde libremente al interior de un canal formado por dos conos truncados, yuxtapuestos por el lado más ancho, como función de la posición inicial x_0 , el radio menor a , la tasa de cambio del radio respecto a la coordenada axial, λ , y la longitud axial total del tubo L , de la forma

$$\tau = \frac{1}{6\lambda^2 D_\lambda} [a^2 - (\lambda x_0 + a)^2] + \frac{(\lambda L/2 + a)^3}{3a\lambda D_\lambda} \left[\frac{x_0}{\lambda x_0 + a} \right]$$

donde se usan las distintas expresiones del coeficiente de difusión efectiva D_λ propuestos en la literatura, ecuaciones (3.7) a (3.9).

■ También se obtuvo una expresión para τ en el bicono, promediada en todo el intervalo de valores accesibles a la posición inicial x_0 , es decir, $0 \leq x_0 \leq L$, ecuación (3.16)

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{6\lambda^2 D_\lambda L} \left[\frac{a^3 - b^3}{3\lambda} + \frac{L}{a} (a^3 + 2b^3) - \frac{2b^3}{\lambda} \ln \frac{b}{a} \right]$$

■ Se obtuvieron expresiones teóricas para el tiempo medio de primer arribo τ para una partícula en un canal con forma elipsoidal que parte de la posición x_0 usando los distintos coeficientes de difusión efectiva propuestos en la literatura. Ecs. (3.26), (3.32) y (3.39), págs. 48, 49 y 51 respectivamente.

- Fick-Jacobs

$$\tau = -\frac{x_0^2}{6D_0} + \frac{\gamma^2}{3D_0} \ln(\gamma^2 - x_0^2) + \frac{L^2}{24D_0} - \frac{\gamma^2}{3D_0} \ln\left(\gamma^2 - \frac{L^2}{4}\right)$$

- Zwanzig

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\gamma^4}{6D_0(\gamma^2 - x_0^2)}[\alpha^2 - 2] + \frac{\gamma^2}{12D_0}[\alpha^2 + 2] \ln(\gamma^2 - x_0^2) \\ &+ \frac{\alpha^2}{12D_0}(\gamma^2 - x_0^2) - \frac{\gamma^4}{6D_0(\gamma^2 - \frac{L^2}{4})}[\alpha^2 - 2] \\ &- \frac{\gamma^2}{12D_0}[\alpha^2 + 2] \ln\left(\gamma^2 - \frac{L^2}{4}\right) \end{aligned}$$

- Reguera y Rubí

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}}{D_0} \left[-\frac{2\gamma^2}{3} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - x^2}} + \frac{1}{6} \sqrt{\gamma^2 - x^2} \right] \\ &- \frac{\gamma^2(3\epsilon^2 + 1)}{12\epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2 x^2 - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2} \sqrt{\gamma^2 + x^2}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| \\ &- \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 \frac{L^2}{4}}}{D_0} \left[-\frac{2\gamma^2}{3} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}}} + \frac{1}{6} \sqrt{\gamma^2 - \frac{L^2}{4}} \right] \\ &+ \frac{\gamma^2(3\epsilon^2 + 1)}{12\epsilon} \ln \left| \frac{\epsilon^2 \frac{L^2}{2} - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 \frac{L^2}{4}} \sqrt{\gamma^2 + \frac{L^2}{4}}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| \end{aligned}$$

■ Se obtuvieron expresiones teóricas para la difusión efectiva D_{eff} usando la expresión de Lifson-Jackson para una partícula en un canal periódico con eslabón elipsoidal usando los distintos coeficientes de difusión efectiva propuestos en la literatura. Ecs. (3.52), (3.62) y (3.67), págs. 58, 60 y 60 respectivamente.

- Fick-Jacobs

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{FJ}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right)$$

- Zwanzig

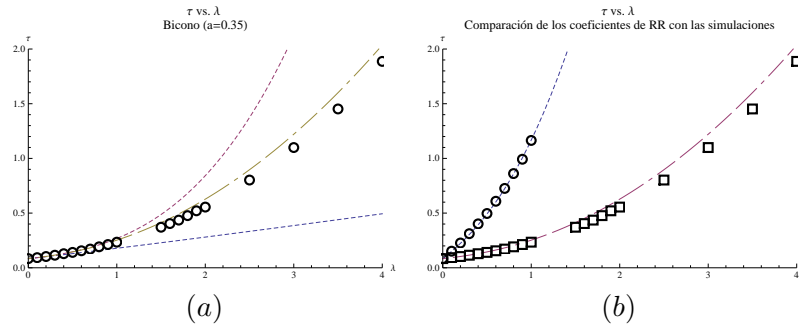
$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \left(\frac{a^2}{R^2}\right)} \left[\xi^2 + \frac{(4 - \xi^2) \left(\frac{a^2}{R^2}\right)}{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right]$$

- Reguera y Rubí

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{RR}} = \left(\frac{2\gamma}{L} - \frac{L}{6\gamma} \right) \int_0^{\frac{L}{2\gamma}} \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}}{(\gamma^2 - x^2)^{3/2}} dx$$

La expresión para Reguera y Rubí debe calcularse numéricamente.

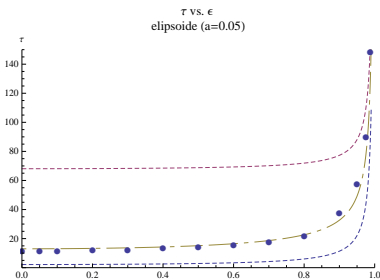
■ Se realizaron simulaciones numéricas para obtener el tiempo que tarda en salir una partícula de un canal de geometría biconica, por cualquiera de sus extremos, de radio a , Figuras 3.3 y 3.4, en las págs. 44 y 45, respectivamente. Abajo se muestran en formato reducido las gráficas mencionadas.



En el panel (a) se destaca el excelente acuerdo entre las simulaciones y la curva teórica de la ecuación 3.16, con el coeficiente de difusión efectivo de Reguera y Rubí, ecuación (3.9). En el panel (b) se amplía la exploración de parámetros geométricos, para incluir sistemas con aberturas reducidas, mostrando que la expresión obtenida es válida en un intervalo amplio de valores de a y λ .

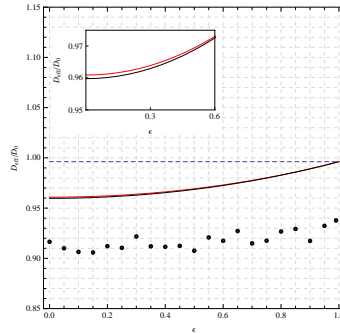
Estos resultados y las expresiones teóricas obtenidas para el bicono, fueron publicados en *Applied Mathematics* [19], en febrero de 2014.

■ Se realizaron simulaciones numéricas para obtener el tiempo que tarda en salir una partícula de un canal de geometría elipsoidal de radio menor $b = 1$, por cualquiera de sus extremos de radio $a = 0.05$, como función de la excentricidad ϵ ; véase la Figura 3.5 y 3.4 en la página 46. Abajo se muestran en formato reducido la gráfica de τ vs. ϵ .



En dicha gráfica (que puede verse en mayor detalle en la Figura 3.7, pág. 53), muestra un excelente acuerdo entre la expresión teórica obtenida, ecuación (3.42), usando la expresión de $D_{\text{eff}}^{\text{RR}}$, en todo el intervalo de valores del parámetro ϵ .

■ Se realizaron simulaciones numéricas para determinar el coeficiente de difusión efectivo de una partícula en un canal periódico de eslabón elipsoidal, como función de la excentricidad *epsilon*, para un radio de abertura, en los extremos de cada eslabón, de radio $a = 0.9$. Los datos obtenidos se expresan en el Cuadro 3.1, donde se registran los errores relativos de cada curva teórica respecto a los valores de las simulaciones. La gráfica de la Figura 3.12, página 63, presenta visualmente la información mostrada en el cuadro mencionado. Abajo se muestra una versión reducida de dicha gráfica.



Destacan dos hechos: el primero, que las curvas teóricas obtenidas usando $D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}$ y $D_{\text{eff}}^{\text{RR}}$, respectivamente, prácticamente coinciden en todo el intervalo del parámetro ϵ ; Dado que la primera expresión es analítica, puede utilizarse convenientemente, a diferencia de la segunda, basada en $D_{\text{eff}}^{\text{RR}}$, que contiene una integral que debe evaluarse de forma aproximada. Por último, todas las expresiones teóricas sobreestiman los valores de D_{eff} de las simulaciones con errores $< 10\%$, mientras que las curvas de Zw y RR muestran errores 4–7%, y también recuperan mejor el comportamiento de D_{eff} en los extremos del intervalo $0 \leq \epsilon \leq 1$.

■ Al tomar los límites, cuando $\epsilon \rightarrow 0$, de las expresiones teóricas del canal elipsoidal, se recupera la forma que tienen las expresiones para el caso del canal esférico (véase el Apéndice E.1); este comportamiento pone de relieve la consistencia interna del método.

Al tomar el límite cuando $\epsilon \rightarrow 0$ de las expresiones teóricas del canal periódico de eslabón elipsoidal, nuevamente se recupera la forma que tienen las expresiones para el caso del canal periódico de eslabón esférico. Ver Apéndice E.2.

En conjunto, las expresiones, los resultados y análisis mostrados de forma sintética en el presente capítulo son los resultados principales de este trabajo y se ofrecen al lector a manera de resumen, en espera de que le resulte de utilidad.

■ Como perspectiva para un trabajo futuro, se podrían introducir otro tipo de fronteras, en lugar de paredes reflejantes, podrían considerarse

paredes parcialmente absorbentes y además introducir campos externos.

Apéndice **A**

La ecuación de Smoluchowski

Para deducir la *ecuación de Smoluchowski* necesitamos el concepto de flujo. El flujo J se define como el número de partículas que atraviesan una sección transversal en un intervalo de tiempo. Matemáticamente se expresa:

$$J \equiv \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \quad (\text{A.1})$$

donde A es el área transversal que atraviesa el flujo y N es el número de partículas en una cierta región.

En una dimensión:

$$J \equiv \frac{dN}{dt} \quad (\text{A.2})$$

Si además multiplicamos por $\Delta x/\Delta x$ donde Δx es fijo, obtenemos

$$J \equiv \frac{\partial}{\partial t} \left(N(x, t) \frac{\Delta x}{\Delta x} \right) \implies J = \Delta x \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{N(x, t)}{\Delta x} \right) \quad (\text{A.3})$$

donde

$$C(x, t) \equiv \frac{N(x, t)}{\Delta x} \quad (\text{A.4})$$

y así podemos reescribir

$$J = \Delta x \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \quad (\text{A.5})$$

Nótese lo siguiente: El cambio del número de partículas en un intervalo temporal dN/dt en la región Δx es igual al flujo de partículas que entran

por la izquierda menos el flujo de partículas que sale por la derecha de dicho intervalo Δx , esto es

$$\Delta x \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = J(x, t) - J(x + \Delta x, t) \quad (\text{A.6})$$

Si expandimos el lado derecho de la ecuación (A.6) y conservamos sólo los términos lineales obtenemos

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \quad (\text{A.7})$$

Comparando con la ecuación de difusión

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

se encuentra que

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (\text{A.8})$$

la cual es la *primera ley de Fick*.

Generalizando un poco en este sentido, podemos considerar que el flujo J es consecuencia del flujo ocasionado por el movimiento browniano de la partícula al difundir $J_{difusion}$ (dado por la primera ley de Fick) aunado al flujo provocado por algún agente distinto al del movimiento browniano $J_{a.e.}$. En la Figura A.1 se muestra cómo fluyen las partículas de una región a otra.

$$J(x, y) = J_{difusion}(x, t) + J_{a.e.}(x, t) \quad (\text{A.9})$$

Ahora haremos algunas consideraciones. Como se estableció en (A.2),

$$J = \frac{dN}{dt}$$

Suponiendo que la posición depende del tiempo usamos la regla de la cadena

$$J = \frac{dN}{dx} \frac{dx}{dt} \quad (\text{A.10})$$

Haciendo las consideraciones usuales $v = dx/dt$ además de la definición (A.4) obtenemos que un flujo en general puede ser escrito como

$$J_{a.e.} = v(x, t)p(x, t) \quad (\text{A.11})$$

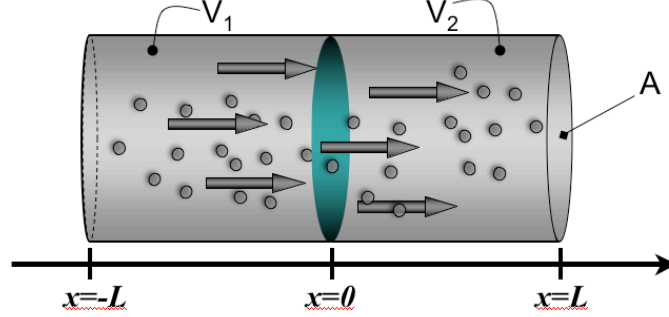


Figura A.1: Flujo de partículas a través de una superficie hipotética. Se indica el flujo de la región V_1 a V_2 . También existe un flujo en dirección inversa que satisface la relación $J_1 = -J_2$. Imagen proporcionada por el dr. Marco Vinicio Vázquez.

Agreguemos una hipótesis extra, es decir, supongamos que la partícula se mueve en un solvente denso. Debido a esto, la velocidad de la partícula en dicho solvente sería proporcional a la fuerza que se le aplique, esto es,

$$v(x, t) = \mu F(x, t) \quad (\text{A.12})$$

donde μ es la constante de proporcionalidad llamada movilidad mecánica. Combinando las ecuaciones (A.8), (A.9), (A.11) y (A.12) llegamos a que

$$J(x, t) = -D \left[\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} - \frac{\mu}{D} F(x, t) p(x, t) \right] \quad (\text{A.13})$$

Ahora, supongamos que la fuerza $F(x, t)$ se deriva de un potencial independiente del tiempo $U(x)$ tal que

$$F(x) = -\frac{dU(x)}{dx} \quad (\text{A.14})$$

y con el cual, las partículas obedecen la distribución de Boltzmann en el equilibrio, esto es $p_{eq}(x, t = t_0) \propto \exp[-\beta U(x)]$ con t_0 tiempo en el que se llega al equilibrio y $\beta = (k_B T)^{-1}$ siendo k_B la constante de Boltzmann.

Usando (A.14) para reescribir (A.13)

$$J(x, t) = -D \left[\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{\mu}{D} \frac{dU(x)}{dx} p(x, t) \right] \quad (\text{A.15})$$

Considerando que en el equilibrio $p(x, t) \rightarrow p_{eq}(x)$, $J(x, t) = 0$, esto es

$$0 = -D \left[\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{\mu}{D} \frac{dU(x)}{dx} p(x, t) \right] \quad (\text{A.16})$$

$$\Rightarrow \mu = \beta D \quad (\text{A.17})$$

con esto (A.15) queda

$$J(x, t) = -D \left[\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \beta \frac{dU(x)}{dx} p(x, t) \right] \quad (\text{A.18})$$

Reescribamos esta ecuación considerando $e^{\beta U(x)} e^{-\beta U(x)} = 1$

$$J(x, t) = -D e^{\beta U(x)} e^{-\beta U(x)} \left[\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \beta \frac{dU(x)}{dx} p(x, t) \right] \quad (\text{A.19})$$

$$\Rightarrow J(x, t) = -D e^{-\beta U(x)} \left[e^{\beta U(x)} \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \beta e^{\beta U(x)} \frac{dU(x)}{dx} p(x, t) \right] \quad (\text{A.20})$$

que puede ser escrita finalmente como

$$J(x, t) = -D e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{\beta U(x)} p(x, t) \right] \quad (\text{A.21})$$

Sustituyendo este último resultado con la ecuación de balance de materia (A.7)

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x)} p(x, t) \quad (\text{A.22})$$

por lo que

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \mathcal{L} p(x, t) \quad (\text{A.23})$$

Donde

$$\mathcal{L} f(x) = D \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x)} f(x) \quad (\text{A.24})$$

donde \mathcal{L} es llamado *operador de Smoluchowski*. La ecuación (A.22) es la *ecuación de Smoluchowski*[16].

Apéndice B

Cálculo del MFPT para los canales con geometría esférica

En esta sección se hacen los cálculos necesarios para obtener las expresiones de la sección 2.8.1, página 31. De esta manera se reproducen en detalle los resultados publicados previamente por Vázquez y Dagdug (2010) [1] para un canal de perfil esférico, como el mostrado en la Figura 2.3, página 31.

B.1. Obtención de expresiones para τ usando distintas expresiones de $D_{\text{eff}}(x_0)$

B.1.1. Fick-Jacobs

Consideremos que $D_{\text{eff}}^{FJ}(x_0) = D_0$. Con esto la ecuación (2.87) queda

$$\frac{d\tau}{dx_0} = -\frac{R^2}{D_0} \frac{x_0}{R^2 - x_0^2} + \frac{1}{3D_0} \frac{x_0^3}{R^2 - x_0^2} \quad (\text{B.1})$$

Integrando en x_0

$$\tau = \frac{R^2}{3D_0} \ln(R^2 - x_0^2) + \frac{R^2 - x_0^2}{6D_0} + k_2 \quad (\text{B.2})$$

Usemos la condición de pared absorbente

$$\tau|_{x_0=L/2} = 0 \quad (\text{B.3})$$

para obtener el valor de la constante k_2

$$k_2 = -\frac{R^2}{3D_0} \ln\left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right) - \frac{R^2 - \frac{L^2}{4}}{6D_0} \quad (\text{B.4})$$

Con esto obtenemos el tiempo de primer arribo para el caso de Fick-Jacobs

$$\tau = \frac{R^2}{3D_0} \ln(R^2 - x_0^2) + \frac{x_0^2}{6D_0} + \frac{L^2}{24D_0} - \frac{R^2}{3D_0} \ln\left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right) \quad (\text{B.5})$$

Supongamos ahora que la partícula parte de $x_0 = 0$, además de que $R = 1$ junto con la condición

$$a = \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (\text{B.6})$$

y con esto se obtiene la ec. (2.90)

$$\tau = \frac{1}{6D_0} [1 - a^2 - 4\ln(a)]$$

B.1.2. Zwanzig

Consideremos

$$D_{eff}^{Zw}(x_0) = \frac{2(R^2 - x_0^2)}{2R^2 - x_0^2} D_0 \quad (\text{B.7})$$

que al introducirlo en (2.87) queda

$$\frac{d\tau}{dx_0} = -\frac{R^4}{D_0} \frac{x_0}{(R^2 - x_0^2)^2} + \frac{5R^2}{6D_0} \frac{x_0^3}{(R^2 - x_0^2)^2} - \frac{1}{6D_0} \frac{x_0^5}{(R^2 - x_0^2)^2} \quad (\text{B.8})$$

Integrando en x_0

$$\tau = -\frac{R^4}{6D_0} \frac{1}{(R^2 - x_0^2)} + \frac{R^2}{4D_0} \ln(R^2 - x_0^2) + \frac{1}{12D_0} (R^2 - x_0^2) + k_2 \quad (\text{B.9})$$

Usando la condición de frontera de pared absorbente

$$\tau|_{x_0=L/2} = 0 \quad (\text{B.10})$$

obtenemos

$$k_2 = \frac{R^4}{6D_0} \frac{1}{\left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right)} - \frac{R^2}{4D_0} \ln\left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right) - \frac{1}{12D_0} \left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right) \quad (\text{B.11})$$

Y así se obtiene el tiempo medio de llegada para el caso de el coeficiente de difusión de Zwanzig

$$\begin{aligned} \tau &= -\frac{R^4}{6D_0(R^2 - x_0^2)} + \frac{R^2}{4D_0} \ln(R^2 - x_0^2) + \frac{1}{12D_0} (R^2 - x_0^2) + \\ &+ \frac{R^4}{6D_0(R^2 - \frac{L^2}{4})} - \frac{R^2}{4D_0} \ln\left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right) - \frac{1}{12D_0} \left(R^2 - \frac{L^2}{4}\right) \end{aligned}$$

Supongamos ahora que la partícula parte de $x_0 = 0$, además de que $R = 1$ junto con la condición dada por la ecuación (B.6)

$$a = \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}}$$

y con esto se puede obtener la expresión (2.92)

$$\tau = \frac{1}{2D_0} \left[\frac{2 - a^2 - a^4}{6a^2} - \ln(a) \right]$$

B.1.3. Reguera y Rubí

Consideremos

$$D_{eff}^{RR}(x_0) = \frac{\sqrt{R^2 - x_0^2}}{R} D_0 \quad (\text{B.12})$$

que al introducir en (2.87) queda

$$\frac{d\tau}{dx_0} = \frac{R}{3D_0} \frac{x_0^3}{(R^2 - x_0^2)^{3/2}} - \frac{R^3}{D_0} \frac{x_0}{(R^2 - x_0^2)^{3/2}} \quad (\text{B.13})$$

Integrando en x_0

$$\tau = \frac{R}{3D_0} \sqrt{R^2 - x_0^2} - \frac{2R^3}{3D_0} \frac{1}{\sqrt{R^2 - x_0^2}} + k_2 \quad (\text{B.14})$$

y usando la condición de frontera de pared absorbente

$$\tau|_{x_0=L/2} = 0 \quad (\text{B.15})$$

k_2 toma el valor

$$k_2 = -\frac{R}{3D_0} \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}} + \frac{2R^3}{3D_0} \frac{1}{\sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}}} \quad (\text{B.16})$$

y con esto obtenemos el tiempo de primer arribo para el coeficiente de Reguera y Rubí

$$\tau = \frac{R}{3D_0} \sqrt{R^2 - x_0^2} - \frac{2R^3}{3D_0} \frac{1}{\sqrt{R^2 - x_0^2}} - \frac{R}{3D_0} \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}} + \frac{2R^3}{3D_0} \frac{1}{\sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}}} \quad (\text{B.17})$$

que usando la expresión (B.6)

$$a = \sqrt{R^2 + \frac{L^2}{4}},$$

se puede escribir si hacemos $R = 1$ obtenemos la ecuación (2.95)

$$\tau(a) = \frac{1}{3D_0} \left(\frac{2 - a - a^2}{a} \right)$$

B.2. Obtención de expresiones para D_{eff} para el canal esférico periódico

En esta sección se hacen los cálculos necesarios para obtener expresiones para el coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) promediado en un canal periódico formado por esferas traslapadas, página 35, usando distintas formas de D_{eff} . De esta manera se reproducen en detalle los resultados publicados previamente por Vázquez et al. (2008) [4] para el canal mostrado en la Figura 2.6, página 36.

B.2.1. Fick-Jacobs

Considerando $D(x) = D_0$, tomemos las expresiones (2.96) y (2.82), válidas para un canal esférico

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{FJ}} = \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{R^2 - x^2} \right\rangle \langle R^2 - x^2 \rangle \quad (\text{B.18})$$

calculando los respectivos promedios obtenemos

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}} = \left\langle \frac{1}{R^2 - x^2} \right\rangle \langle R^2 - x^2 \rangle \quad (\text{B.19})$$

Obteniendo por separado

$$\langle R^2 - x^2 \rangle = R^2 - \frac{L^2}{12} \quad (\text{B.20})$$

y

$$\left\langle \frac{1}{R^2 - x^2} \right\rangle = \frac{1}{2R^2 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \quad (\text{B.21})$$

Con esto podemos escribir finalmente la ecuación (2.97)

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{FJ}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right)$$

B.2.2. Zwanzig

Consideremos

$$D_{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{2}r'(x)^2} \quad (\text{B.22})$$

que junto con la ecuación (2.96) nos permite escribir

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{Zw}} = \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \right\rangle + \frac{1}{2} \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} r(x)^2 \right\rangle \quad (\text{B.23})$$

que podemos reescribir como

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{Zw}} = \frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{FJ}} + \frac{1}{2} \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} r(x)^2 \right\rangle \quad (\text{B.24})$$

Después de algunas manipulaciones algebraicas podemos escribir la expresión

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{Zw}} = \left(1 - \frac{1}{2}\right) \frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{FJ}} + \frac{R^2}{2} \langle r(x)^2 \rangle \left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle \quad (\text{B.25})$$

donde

$$\left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle = \frac{1}{2R^4 \left(1 - \frac{L^2}{4R^2}\right)} + \frac{1}{2LR^3} \ln \left(\frac{1 + \frac{L}{2R}}{1 - \frac{L}{2R}} \right) \quad (\text{B.26})$$

Usando la condición (B.6)

$$a = \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}}$$

con esto y manipulaciones algebraicas se obtiene

$$\left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle = \frac{1}{4R^4 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \left[\frac{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{\frac{a^2}{R^2}} + \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \quad (\text{B.27})$$

Por otro lado

$$\langle r(x)^2 \rangle = \frac{R^2}{3} \left(2 + \frac{a^2}{R^2} \right) \quad (\text{B.28})$$

así, obtenemos

$$\langle r(x)^2 \rangle \left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle = \frac{1}{R^2} \left[\frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6 \frac{a^2}{R^2}} + \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \quad (\text{B.29})$$

que debido a la ecuación (2.97)

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{FJ}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right)$$

y mediante la expresión (B.29), (B.25) queda la expresión (B.30)

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \left(\frac{a^2}{R^2} \right)} \left[1 + \frac{3 \left(\frac{a^2}{R^2} \right)}{2 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \quad (\text{B.30})$$

B.2.3. Reguera y Rubí

Consideremos

$$D_{RR}(x) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + r'(x)^2}} \quad (\text{B.31})$$

Con esto la ecuación de Lifson-Jackson se puede escribir como

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{RR}} = \left\langle \frac{\sqrt{1 + r'(x)}}{A(x)} \right\rangle \langle A(x) \rangle \quad (\text{B.32})$$

escribiendo explícitamente el valor de $r(x)$ y realizando la derivada y el álgebra se llega a la expresión

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{RR}} = R \left\langle \frac{1}{r(x)^3} \right\rangle \langle r(x)^2 \rangle \quad (\text{B.33})$$

donde

$$\left\langle \frac{1}{r(x)^3} \right\rangle = \frac{1}{R^2 a} \quad (\text{B.34})$$

y

$$\langle r(x)^2 \rangle = \frac{2}{3} R^2 \left(1 + \frac{a^2}{2R^2} \right) \quad (\text{B.35})$$

y así podemos escribir finalmente la ec. (2.101)

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{RR}} = \frac{2 + \left(\frac{a}{R}\right)^2}{3 \left(\frac{a}{R}\right)} \quad (\text{B.36})$$

Apéndice C

Propiedades de $p(x, t|x_0)$

Sea $p(x, t|x_0, t_0)$ la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en la posición x y que inicialmente estaba en x_0 . Además supongamos que la ecuación de Smoluchowski no depende del tiempo t y por ende, no depende del tiempo inicial t_0 y como consecuencia a eso escribiremos $p(x, t|x_0)$.

Propongamos que

$$p(x, t|x_0) = e^{-\beta U(x)}\psi(x, t|x_0) \quad (\text{C.1})$$

sustituyendo esta ecuación en la ecuación de Smoluchowski se obtiene

$$-\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t|x_0) = \mathcal{H}(x)\psi(x, t|x_0) \quad (\text{C.2})$$

con

$$\mathcal{H}(x) = -D\frac{\partial^2}{\partial x^2} + D\left[\left(\frac{\beta}{2}\frac{dU(x)}{dx}\right)^2 - \frac{\beta}{2}\frac{d^2U(x)}{dx^2}\right] \quad (\text{C.3})$$

Donde \mathcal{H} es un operador Hermitiano y por tanto existe una base de funciones discretas ortonormales $\varphi_n(x)$ tales que

$$\mathcal{H}(x)\varphi_n(x) = \lambda_n\varphi_n(x) \quad (\text{C.4})$$

con $n = 0, 1, 2, \dots$

Proponiendo la forma de $\psi(x, t|x_0)$

$$\psi(x, t|x_0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t|x_0)\varphi_n(x) \quad (\text{C.5})$$

Sustituyendo en (C.2) e igualando término a término en la serie se obtiene

$$\frac{dc_n}{dt} = -\lambda_n c_n \quad (\text{C.6})$$

cuya solución a esta ecuación es

$$c_n(t|x_0) = c_n(x_0)e^{-\lambda_n t} \quad (\text{C.7})$$

La expresión matemática que establece la probabilidad de encontrarse en x_0 al inicio es

$$p(x, 0|x_0) = \delta(x - x_0) \quad (\text{C.8})$$

por lo que $\psi(x, t|x_0)$

$$\psi(x, 0|x_0) = \delta(x - x_0)e^{\beta U(x_0)/2} \quad (\text{C.9})$$

Ahora consideremos

$$\psi(x, 0|x_0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0|x_0)\varphi_n(x) \quad (\text{C.10})$$

Igualando (C.9) y (C.10)

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n(0|x_0)\varphi_n(x) = \delta(x - x_0)e^{\beta U(x_0)/2} \quad (\text{C.11})$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por $\varphi_m(x)$ e integrando sobre la variable x

$$c_n(x_0) = e^{\beta U(x_0)/2}\varphi_n(x_0) \quad (\text{C.12})$$

Con esto se puede escribir la expresión

$$p(x, t|x_0) = e^{-\beta[U(x)-U(x_0)]/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda_n t}\varphi_n(x_0)\varphi_n(x) \quad (\text{C.13})$$

Definamos la densidad de probabilidad en el equilibrio p_{eq} la cual, debido a que el equilibrio no depende de t , el término relacionado a p_{eq} debe ser

cuando $\lambda_0 = 0$. Además considerando que p_{eq} debe estar normalizada a la unidad se obtiene la expresión¹

$$\varphi_0(x_0) = \sqrt{p_{eq}(x_0)} = \frac{e^{-\beta U(x_0)/2}}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x)} \varphi_0^2(x) dx}} \quad (\text{C.14})$$

Análogamente

$$\varphi_0(x) = \sqrt{p_{eq}(x)} = \frac{e^{-\beta U(x)/2}}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x_0)} \varphi_0^2(x_0) dx_0}} \quad (\text{C.15})$$

Y así llegamos a la expresión

$$p(x, t|x_0) = p_{eq}(x) + \frac{\varphi_0(x)}{\varphi_0(x_0)} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\lambda_n t} \varphi_n(x_0) \varphi_n(x) \quad (\text{C.16})$$

Usemos la ecuación (C.16), la cual es válida para $p(x, t|x_0)$ y $p(x_0, t|x)$.

Multipliquemos cada una de las expresiones por $\varphi_0^2(x_0)$ y $\varphi_0^2(x)$

respectivamente y compárense ambas expresiones. Nótese que se cumple que

$$p(x, t|x_0) p_{eq}(x_0) = p(x_0, t|x) p_{eq}(x) \quad (\text{C.17})$$

Esta expresión es llamada *ecuación de balance detallado*.

¹La función $p_{eq}(x)$ proveniente del coeficiente cuando $\lambda_0 = 0$ dado por la ec. (C.13)

$$p_{eq}(x) = e^{-\beta[U(x) - U(x_0)]/2} \varphi_0^2(x_0) \varphi_0^2(x)$$

Se puede extraer el valor de $\varphi_0(x)$. Usando la propiedad

$$\int_{-\infty}^{\infty} |p_{eq}(x)|^2 dx = 1$$

se llega a la ec. (C.15).

De la misma manera, como (C.13) es válida también para $p(x_0, t|x)$, se tiene que

$$p_{eq}(x_0) = e^{-\beta[U(x_0) - U(x)]/2} \varphi_0^2(x) \varphi_0^2(x_0)$$

que al introducirse en la propiedad

$$\int_{-\infty}^{\infty} |p_{eq}(x_0)|^2 dx_0 = 1$$

se llega a la ec. (C.14).

Con esta última expresión y combinandola con las ecs. (C.14) y (C.15) se obtiene[16, 17]

$$p(x, t|x_0)e^{-\beta U(x_0)} = p(x_0, t|x)e^{-\beta U(x)} \quad (\text{C.18})$$

que se le conoce como *ecuación de balance detallado sin la densidad en el equilibrio*.

Apéndice **D**

Radio de la sección transversal de un elipsoide prolato y oblato

En este apéndice se pretende obtener el radio $r(x)$ de la sección transversal de un elipsoide **prolato** y un elipsoide **oblato**. Para el elipsoide **prolato**, consideraremos que el centro está en el origen cuyo lado menor es R , lado mayor a , foco c y excentricidad ϵ . Se sabe que cuando $a > R$, se cumple la ecuación

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{r(x)^2}{R^2} = 1 \quad (\text{D.1})$$

donde además tenemos as relaciones

$$\epsilon = \frac{c}{a} \quad (\text{D.2})$$

y

$$a^2 = R^2 + c^2 \quad (\text{D.3})$$

Pero queremos que la dependencia de $r(x)$ esté puesta de manera explícita en términos de la excentricidad ϵ , para ello usando (D.2) escribimos

$$c^2 = a^2\epsilon^2 \quad (\text{D.4})$$

y substituyendola (D.4) en (D.3) obtenemos

$$a^2 = R^2 + a^2\epsilon^2$$

que puede ser reescrita como

$$a^2 = \frac{R^2}{1 - \epsilon^2} \quad (\text{D.5})$$

Sustituyendo la ecuación (D.1) en la ecuación (D.5) se llega a la expresión

$$r(x)^2 = (1 - \epsilon^2) \left(\frac{R^2}{1 - \epsilon^2} - x^2 \right) \quad (\text{D.6})$$

definiendo

$$\xi^2 \equiv 1 - \epsilon^2$$

y

$$\gamma^2 \equiv \frac{R^2}{\xi^2}$$

Con lo que llegamos finalmente a

$$r(x) = \xi \sqrt{\gamma^2 - x^2} \quad (\text{D.7})$$

De manera análoga para el caso del elipsoide **oblato**, se obtiene la expresión

$$r(x) = \zeta \sqrt{\varrho^2 - x^2} \quad (\text{D.8})$$

donde

$$\zeta^2 = \frac{1}{1 - \epsilon^2}$$

y

$$\varrho^2 = \frac{R^2}{\zeta^2}$$

Nótese que debido a que la expresión D.8 para el caso del elipsoide **oblato** tiene la misma forma que la expresión para el caso del elipsoide *prolato*, esto es, ec. D.8, las expresiones obtenidas con la expresión D.8 tienen la misma estructura que las ecuaciones obtenidas con la ec. D.7, esto es, todos los resultados obtenidos con la ecuación D.7 son también válidos para la expresión D.8, sólo habría que hacerles la sustitución $\zeta \rightarrow \xi$ y $\varrho \rightarrow \gamma$.

Apéndice **E**

Cálculo de los límites cuando la excentricidad tiende a cero

Con el objeto de hacer un mejor estudio de las expresiones obtenidas para el caso del canal elipsoidal y el canal periódico de eslabón elipsoidal, haremos el caso cuando el elipsoide es una esfera, esto es, cuando la excentricidad del elipsoide tiende a cero y así, poder verificar que las expresiones que se obtienen en dicho límite sean las que se reportan en la literatura[1, 4]. La mayoría de las expresiones son un tanto inmediatas sin embargo algunas requieren de ciertas manipulaciones algebraicas.

E.1. Límite en canal elipsoidal

Tomemos las expresiones obtenidas en las secciones 3.2 y 3.4 para el tiempo medio de primer arribo τ . Tomemos las expresiones

$$\xi^2 = 1 - \epsilon^2$$

y

$$\gamma^2 = \frac{R^2}{\xi^2}$$

Nótese que cuando $\epsilon \rightarrow 0$

$$\xi^2 \rightarrow 1 \tag{E.1}$$

y

$$\gamma^2 \rightarrow R^2 \quad (\text{E.2})$$

E.1.1. Fick-Jacobs

En el caso de Fick-Jacobs, tomemos las expresiones (2.90) y (3.28)

$$\tau = \frac{1}{6D_0} [1 - a^2 - 4 \ln(a)]$$

$$\tau = \frac{1}{6\xi^2 D_0} [1 - a^2 - 4 \ln(a)]$$

donde en el límite cuando $\epsilon \rightarrow 0$ podemos usar la expresión (E.1) y con esto, ambas expresiones son idénticas.

E.1.2. Zwanzing

Tomemos la ecuación (3.34)

$$\tau(a, \epsilon) = \frac{1}{2D_0} \left[\frac{1}{6} \left(-2 + \frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) a^2 + \frac{1}{3a^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{3 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \ln(a) \right]$$

En el límite cuando $\epsilon \rightarrow 0$ la expresión se reduce a

$$\tau = \frac{1}{2D_0} \left[\frac{2 - a^2 - a^4}{6a^2} - \ln(a) \right]$$

que es idéntica a la ec. (2.92). Con esto se recupera adecuadamente los resultados obtenidos para el caso de la esfera.

E.1.3. Reguera y Rubí

Tomemos la ecuación (3.37)

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}}{D_0} \left[-\frac{2\gamma^2}{3} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - x^2}} + \frac{1}{6} \sqrt{\gamma^2 - x^2} \right] \\ &- \frac{\gamma^2(3\epsilon^2 + 1)}{12\epsilon} \ln \left| \frac{2\epsilon^2 x^2 - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| + k_2 \end{aligned}$$

Ahora, tomemos el segundo término del lado derecho de la expresión anterior y reescribamoslo

$$\begin{aligned}
& \ln \left| \frac{2\epsilon^2 x^2 - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| \\
&= \ln \left| -\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} + \frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| \\
&= \ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \left(1 - \frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \right) \right| \\
&= \ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| \left| 1 - \frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \right| \\
&= \ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| + \ln \left| 1 - \frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \right| \\
&= \ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| + \ln |1 - z|
\end{aligned}$$

Esto es

$$\ln \left| \frac{2\epsilon^2 x^2 - (1 + \epsilon^2)\gamma^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 + x^2}}{(1 - \epsilon^2)\gamma^2} \right| = \ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| + \ln |1 - z| \quad (\text{E.3})$$

donde

$$z \equiv \frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 + x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \quad (\text{E.4})$$

por lo que τ queda

$$\begin{aligned}
\tau &= -\frac{2\gamma^2}{3D_0} \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}}{\sqrt{\gamma^2 - x^2}} + \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}\sqrt{\gamma^2 - x^2}}{6D_0} \\
&\quad - \frac{\gamma^2 \epsilon}{4D_0} \left(\ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| + \ln |1 - z| \right) \\
&\quad - \frac{\gamma^2}{12D_0 \epsilon} \left(\ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| + \ln |1 - z| \right) + k_2 \quad (\text{E.5})
\end{aligned}$$

Por otro lado, consideremos la serie

$$\ln(1 + x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots \quad (\text{E.6})$$

por lo que en nuestro caso

$$\ln(1 - z) = -z - \frac{1}{2}z^2 - \frac{1}{3}z^3 + \dots$$

esto es

$$\begin{aligned} & \ln \left(1 - \frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2} \sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \right) \\ &= - \left(\frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2} \sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \right) \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{2\epsilon^2 x^2 + 2\epsilon \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2} \sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{E.7})$$

Nótese que el segundo término del lado derecho en adelante, tendrá potencias mayores que uno por lo que dichos términos serán despreciados ya que el problema de la divergencia de el logaritmo en la ecuación (3.37) es lineal en ϵ . Por lo tanto

$$\ln(1 - z) = - \frac{2\epsilon^2 x^2}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} - \frac{2\epsilon \sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2} \sqrt{\gamma^2 - x^2}}{(1 + \epsilon^2)\gamma^2} \quad (\text{E.8})$$

Sustituyendo (E.8) en (E.5) se llega a la expresión

$$\begin{aligned} \tau &= - \frac{2\gamma^2}{3D_0} \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2}}{\sqrt{\gamma^2 - x^2}} + \frac{\sqrt{\gamma^2 - \epsilon^2 x^2} \sqrt{\gamma^2 - x^2}}{6D_0} \left(1 + \frac{1}{1 + \epsilon^2} \right) \\ & - \frac{\gamma^2 \epsilon}{4D_0} \left(\ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| + \ln |1 - z| \right) \\ & - \frac{\gamma^2}{12D_0 \epsilon} \left(\ln \left| \left(-\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| + \frac{2\epsilon^2}{(1 + \epsilon^2)} \frac{x^2}{\gamma^2} \right) + k_2 \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Nótese que en el límite cuando $\epsilon \rightarrow 0$ (y usando la expresión (E.2)), el

tercer y cuarto término del lado derecho son cero¹ por lo que nos queda

$$\tau = -\frac{2R^3}{3D_0} \frac{1}{\sqrt{R^2 - x^2}} + \frac{R}{3D_0} \sqrt{R^2 - x^2} + k_2 \quad (\text{E.10})$$

que es idéntica a la ec. (B.14). Así mismo, para la parte de la constante k_2 se hace de la misma manera pero por razones de evitar el álgebra que la expresión completa implica, se hizo para esta ecuación.

E.2. Límite en canal elipsoidal periódico

Para el caso de de Fick-Jacobs, las ecuaciones (3.52) y (2.97) son idénticas.

En el caso de Zwanzig, la ec. (3.62)

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \left(\frac{a^2}{R^2}\right)} \left[\xi^2 + \frac{(4 - \xi^2) \left(\frac{a^2}{R^2}\right)}{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right]$$

cuando $\epsilon \rightarrow 0$ se reduce a la expresión

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{Zw}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \left(\frac{a^2}{R^2}\right)} \left[1 + \frac{3 \left(\frac{a^2}{R^2}\right)}{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right]$$

que es idéntica a la expresión (B.29) para el canal periódico esférico.

¹Para la expresión en la ecuación (E.9), el término que va como

$$\frac{1}{\epsilon} \ln \left| -\left(\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right|,$$

usando la expresión (E.6) se puede mostrar que en el caso cuando $\epsilon \rightarrow 0$,

$$\frac{1}{\epsilon} \ln \left| -\left(\frac{1 + \epsilon^2}{1 - \epsilon^2} \right) \right| \rightarrow 0.$$

Índice de cuadros

- 3.1. Comparación entre los valores de D_{eff} obtenidos mediante simulaciones numéricas y los valores dados por la teoría. 62

Índice de figuras

- 1.1. Estructura de una zeolita. Figura extraida del sitio electrónico <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/imgs/f11p29.gif>. Dentro de la estructura de la zeolita se forman canales dentro de los cuales las partículas pueden difundir. 2
- 1.2. caricatura donde se ilustra cómo pasan las partículas a través de la célula por medio de los canales iónicos. ilustración tomada del sitio electrónico <http://medicina.med.up.pt/bcm/trabalhos/2005/O%20Meu%20GerFavorito/images/CFTR-model.gif>. 3
- 1.3. Figura tomada del sitio electrónico <http://www.urgente24.com/200619-nanotecnologia-contra-el-calentamiento-global>. 4
- 1.4. Esquema de la partícula browniana en el plano j vs. n . La partícula se encuentra en la posición $j + 1$ luego de n pasos y brincará en la dirección decreciente en j , una unidad, en el paso $n + 1$ con una probabilidad de salto a 8

2.1. El potencial entrópico $U(x)$ como función de la posición x . Los paneles (a) y (c) muestran esquemas de canales con aberturas de interconexión progresivamente menores; mientras que los paneles (b) y (d) representan los potenciales entrópicos correspondientes. Dada la periodicidad del canal, cualquier punto en el interior de éste puede ser considerado el punto de inicio de una caminata browniana. L es la longitud de una celda o *eslabón* del canal periódico. 17

2.2. Canal periódico. Cada eslabón en el canal se repetirá infinitas veces. La longitud de cada eslabón es L . La forma del eslabón puede ser cualquiera. 24

2.3. Canal esférico de radio R , longitud L y radio del área transversal de las entradas a 31

2.4. Método de las imágenes. Debido a la simetría del canal con respecto al eje x , se considera una pared absorbente en la entrada del canal circular de radio del área transversal a y una pared reflejante a la mitad del canal circular. 33

2.5. Gráfica tomada directamente de la referencia[1]. Comparación entre las expresiones teóricas para el tiempo medio de primer arribo y los resultados de la simulación numérica de Monte Carlo. 35

2.6. Vista transversal del canal de eslabón esférico infinito. Cada eslabón tiene un longitud L , un radio R y un radio del área de la sección transversal de entrada a 36

2.7. Gráfica obtenida directamente de la referencia [4]. Constantes de difusión efectivas encontradas numéricamente (círculos) y las constantes predichas por las ecuaciones (2.97), (B.30) y (2.101) (curvas sólidas). 38

3.1. Bicono cuyo eje de simetría corre sobre el eje x . El radio del área de la entrada al canal es a y el largo del canal es $2\ell = L$. 40

3.2. Para resolver la ecuación diferencial, se tomará la mitad del cono y por simetría se considerará que el área a la mitad del bicono sea una pared reflejante mientras que la otra mitad será una pared absorbente. 41

3.3. Gráfica de la expresión (3.16) para los diferentes valores de la difusión efectiva fijando el valor $a = 0.35$ junto con los valores de la simulación computacional. La gráfica que tiene el punteado no uniforme, es la expresión teórica que da con el coeficiente de Reguera y Rubí. Descritas de arriba a abajo, las curvas de punteado continuo son las de Zwanzig y las de Fick-Jacobs respectivamente. 44

3.4. Gráfica de la expresión (3.16) para el coeficiente de difusión de Reguera y Rubí fijado para valores $a = 0.05$ y $a = 0.35$ junto con los valores de la simulación computacional. La curva de punteado continuo es hecha con un valor de $a = 0.05$ y la otra expresión teórica es para $a = 0.35$. Los datos de las simulaciones para el caso de $a = 0.05$ se representa por los círculos. El caso de $a = 0.35$ se representa por los cuadrados. 45

3.5. Canal de geometría elipsoidal de longitud L , lado menor R y radio del área transversal de la entrada al canal a 46

3.6. Para resolver nuestro problema, consideraremos un canal formado por media elipsoide del cual, una de las paredes será considerada reflejante y la otra absorbente. 47

3.7. Gráfica de las expresiones para el tiempo medio de primer arribo τ , (3.28), (3.34) y (3.42) comparadas con los datos de la simulación computacional. La curva descrita por la línea de punteado no uniforme es dada por el coeficiente de Reguera y Rubí. Descritas de arriba a abajo, las curvas de punteado uniforme son dadas por Zwanzig y Fick-Jacobs respectivamente 53

3.8. Gráfica de las expresiones 3.44 y 3.43 para el elipsoide y el bicono considerando que ambos canales tienen volúmenes iguales tomando $a = 0.01$, $\ell_1 = 1$ y $\ell_2 = 1.2$ 55

3.9. Gráfica de las expresiones 3.44 y 3.43 para el elipsoide y el bi-
cono considerando que ambos canales tienen volúmenes igua-
les tomando $a = 0.2$, $\ell_1 = 1$ y $\ell_2 = 1.2$ 56

3.10. Gráfica de las expresiones 3.44 y 3.43 para el elipsoide y el bi-
cono considerando que ambos canales tienen volúmenes igua-
les tomando $a = 0.4$, $\ell_1 = 1$ y $\ell_2 = 1.2$ 57

3.11. Canal de eslabón elipsoidal periódico infinito. La longitud de
cada eslabón es L , el radio del área de entrada del eslabón es
 a y el lado mayor es R 58

3.12. Gráfica del coeficiente efectivo obtenido de simulaciones numéri-
cas usando el coeficiente de Fick-Jcobs, Zwanzig y el de Re-
gura y Rubí para una abertura de conexión entre eslabones
de radio $a = 0.9$. En la parte superior de la gráfica aparece
un recuadro en el cual se observa que el coeficiente de Zwan-
zig (línea negra) es un poco más preciso que el de Reguera y
Rubí (línea roja) para el caso del canal periódico de eslabón
elipsoidal. 63

A.1. Flujo de partículas a través de una superficie hipotética. Se
indica el flujo de la región V_1 a V_2 . También existe un flujo en
dirección inversa que satisface la relación $J_1 = -J_2$. Imagen
proporcionada por el dr. Marco Vinicio Vázquez. 72

Bibliografía

- [1] Marco-Vinicio Vázquez and Leonardo Dagdug, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 165 987-991 (2010).
- [2] R. Brown, Philos. Mag. **4**, 161 (1828).
- [3] R. Brown, Edinb. New Philos. J. **5**, 358 (1828).
- [4] Marco-Vinicio Vázquez, Alexander M. Berezhkovskii, and Leonardo Dagdug, The journal of chemical physics 129, 016101 (2008).
- [5] Robert ZWANZIG, Effective diffusion coefficient for a brownian particle in a two-dimensional periodic channel, Physica **117A**, 277-280 (1983).
- [6] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **96**, 3926 (1992).
- [7] Leonardo Dagdug, Marco-Vinicio Vazquez, Alexander M. Berezhkovskii y Segey M. Bezrukov, J. Chem. Phys. **133**, 034707 (2010).
- [8] Inti Pineda Calderón, Sobre la difusión en sistemas confinados: Una aproximación al estudio de la difusión en canales. Tesis. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2013.

- [9] Steffen Martens, Transport of Brownians particles in confined geometries, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I Humboldt-Universiät zu Berlin, 2012.
- [10] Pornachandra Sekhar Burada, Entropic transport in confined media, Universität Augsburg, 2008.
- [11] Pavel L. Krapivsky, Sidney Redner, Eli Ben-Naim, *A kinetic view of statistical physics*, Cambrige University Press, 2010.
- [12] Weiss
- [13] S. Lifson and J. L. Jackson, *J. Chem. Phys.* 36, 2410 (1962).
- [14] Robert M. Mazo, *Brownian Motion*, Clarendon press, oxford, 2002.
- [15] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon press, Oxford, 1975.
- [16] Leopoldo García-Colín Scherer, leonardo Dagdug, Michel Picquart, Edgar Vázquez, *La Física biológica en México: Temas selectos, "Tiempo promedio de relajación de los ligandos en la vesícula endocítica"*, Leonardo Dagdug, Colegio Nacional, México, 2008.
- [17] Leopoldo García-Colín Scherer, leonardo Dagdug, Michel Picquart, Edgar Vázquez, *Introducción a la Física biológica, Cap. 14, Leonardo Dagdug y Marco Vinicio Vázquez-González*, Colegio Nacional, México, 2010.
- [18] Z. Schuss, "the narrow scape problem-A short review of recent results", *J. Sci. Comput*, 53:194-210 (2012).
- [19] Yoshua Chávez, Guillermo Chacón-Acosta, Marco-Vinicio Vázquez, Leonardo Dagdug, Unbiased Diffusion to Escape Complex Geometries: Is Reduction to Effective One-Dimensional Description Adequate to Assess Narrow Escape Times? *Applied Mathematics* 5(8), Art. no. 45700, 2014. DOI:10.4236/am.2014.58113

-
- [20] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass transfer in fluid system* (Cambridge University Press, New York, 2009).
- [21] J. Philibert, *Diffusion fundamentals* **2**, (2005).
- [22] Sidney Redner, *A guide to first-passage processes*, Cambridge, 2001.
- [23] H. Mehrer, N. A. Stolwijk, *Diffusion fundamentals* **11**, 1 (2009).
- [24] G. B. Kauffman, *Platinum metals rev.* **43**, 122 (1999).
- [25] T. Graham, *Phil. Trans.* **153**, 385 (1863).
- [26] A. Fick, *Poggendorff's ann. phys. chem.* **94**, 59 (1955).
- [27] M. H. Jacobs, *Diffusion processes* (Springer, New York, 1967).
- [28] R. Zwanzig *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3926.
- [29] D. Reguera, J.M. Rubí, *Phys. Rev. E* **64** (2001) 061106.
- [30] P. Kalinay and J. K. Percus, *Phys. Rev. E* **74**, 041203 (2006).

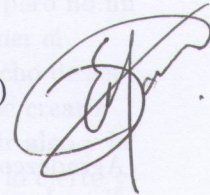
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN
EN TUBOS DE GEOMETRÍA COMPLEJA**

Tesis que presenta:
Fís. Yoshua Chávez Bolaños
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Asesores:

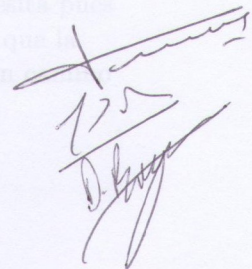
Dr. Leonardo Dagdug Lima (UAM-I)
Dr. Marco Vinicio Vázquez González (UAM-I)



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Jurado Calificador:

Presidente:	Dr. Michel Picquart	UAM-I
Secretario:	Dr. Leonardo Dagdug Lima	UAM-I
Vocal:	Dr. Denis Boyer	UNAM





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00035

Matrícula: 2121800586

ESTUDIO DE LA DIFUSION
EFECTIVA EN TUBOS DE
GEOMETRIA COMPLEJA

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 28 del mes de noviembre del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MICHEL PICQUART
DR. DENIS BOYER
DR. LEONARDO DAGDUG LIMA



Yoshua
YOSHUA CHAVEZ BOLAÑOS
ALUMNO

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

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: YOSHUA CHAVEZ BOLAÑOS

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

APROBAR

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

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MICHEL PICQUART

VOCAL

DR. DENIS BOYER

SECRETARIO

DR. LEONARDO DAGDUG LIMA