

Difusión Asimétrica en Sistemas Confinados

Levy Noé Inzunza Camacho

Tesis Maestría

Asesor: Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Co-Asesor: Dr. Leonardo Dagdug Lima

Universidad Autónoma Metropolitana

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Ciudad de México, Mayo de 2014

Resumen

La difusión en sistemas confinados es un fenómeno común en la naturaleza. Su estudio engloba a un gran número de disciplinas, de ahí la pertinencia de esta tesis. Se hace un recuento histórico sobre la difusión en sistemas confinados y los esfuerzos por encontrar una ecuación para el coeficiente de difusión efectivo que corrobore las simulaciones de dinámica Browniana. Entonces, en este trabajo usamos simulaciones de dinámica Browniana de partículas pasivas para explorar tres casos de estudio como son:

1. Transporte asimétrico de partículas Brownianas en canales tipo serpentina, en este caso consideramos longitudes finitas de unidades de celda formadas por canales sinusoidales, y se encontró que la línea media distinta de cero induce a asimétricas, es decir que el transporte de partículas depende de la dirección (izquierda a derecha o derecha a izquierda); además se compararon los resultados de dinámica Browniana con ecuaciones propuestas por Kalinay [1], observándose una buena concordancia entre las predicciones teóricas y las simulaciones.

2. Difusión asimétrica a través de la interfase de un medio poro y un fluido homogéneo, para este caso exploramos los efectos de la interfase en el transporte por difusión de partículas pasivas, los resultados revelaron que el transporte por difusión a asimétrico es decir que las partículas migran mas rápido del medio poroso al medio homogéneo que en la dirección opuesta. Usando métodos de promedio volumétrico, muestran que la asimetría es inducida por transiciones bruscas de la porosidad y la difusividad efectiva en la vecindad de la interfase.

3. Transporte asimétrico de trazadores pasivos a través de medios heterogéneos porosos, el motivo de este caso de estudio fue debido a resultados experimentales de trazadores a través de columnas porosas que consisten de dos segmentos diferentes con perlas de vidrio y de igual porosidad, los resultados revelaron que los trazadores migran mas rápido en la dirección del medio fino al medio grueso (FC) que en la dirección opuesta. Basados en ecuaciones de medio efectivo para el transporte en medios porosos indican que las asimetrías pueden ser explicadas como una diferencia entre el medio fino poroso y grueso poroso.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Movimiento Browniano y Difusión	5
1.2. La ecuación de difusión	6
1.3. Difusión en sistemas confinados	7
1.4. Difusión en sistemas cuasi-unidimensionales	8
2. Difusión teoría microscópica y macroscópica	9
2.1. Deducción de la ecuación de difusión	12
2.2. Difusión: teoría macroscópica	16
3. La ecuación de Fick-Jacobs	19
3.1. Obtención de la ecuación de Fick-Jacobs a partir de argumentos heurísticos	19
3.2. Deducción a partir de la ecuación de Smoluchoswki	22
3.3. Solución de la ecuación de Fick-Jacobs para un canal cónico	24
3.4. Tiempo promedio de sobre vivencia o de primer arribo	25
3.5. Tiempo promedio de sobre vivencia para un canal cónico	28
4. Casos de estudio	31
4.1. Canal tipo serpentina	31
4.1.1. Descripción del canal tipo serpentina	32
4.1.2. Modelo	34
4.1.3. Resultados	35
4.1.4. Conclusiones	45
4.2. Difusión asimétrica a través de un medio homogéneo a un medio poroso .	46

4.2.1. Métodos	48
4.2.2. Resultados y discusiones	51
4.2.3. Modelado macroscópico	55
4.2.4. Conclusiones	63
4.3. Transporte difusivo asimétrico de trazadores pasivos a través de las inter- fases de medios heterogéneos porosos	64
4.3.1. Descripción del sistema	65
4.3.2. Resultados y Discusiones	67
4.3.3. Concentración de residencia	67
4.3.4. Modelado Macroscópico	70
4.3.5. Conclusiones	76
5. Trabajo Futuro	77
A. Simulaciones numéricas	78
A.1. Números pseudo aleatorios para las simulaciones de dinámicas Brownianas	78
A.2. Generación de los desplazamientos de la partícula Browniana en una ca- minata aleatoria	79
A.3. Cálculo del tiempo de escape o tiempo de primer arribo	80
A.4. Cálculo del coeficiente de difusión	80
Bibliografía	82

Índice de figuras

1.1. Al realizar repetidas veces la observación del movimiento de partículas Brownianas que inicialmente están en el mismo punto , se encontrará que al final del mismo intervalo se hallan a distancias distintas de su posición inicial.	3
1.2. Desplazamiento cuadrático medio de la partícula Browniana predicho por Einstein.	4
1.3. Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para un sistema en confinamiento.	4
2.1. En el n-esimo paso una partícula Brownianas puede ocupar la posición $j - 1$ (izquierda) o la posición $j + 1$ (derecha) y a continuación efectuar un salto (con probabilidad b o a respectivamente) para ocupar la posición contigua (centro), en el siguiente paso $n + 1$	13
2.2. Tubo cilíndrico dividido por un plano imaginario en el origen.	16
3.1. Elemento diferencial de volumen de un canal de sección transversal, $A(x)$, variable de longitud L	20
4.1. Esquema de los canales sinusoidales desplazados con desplazamiento vertical Δ_y , y desplazamiento horizontal Δ_x ,	33
4.2. Geometría de canales sinusoidales para diferentes desplazamientos $\frac{\Delta_x}{L_x}$	33
4.3. (a) Ancho del canal como función del eje , para . (b) Promedio del ancho del canal para la primera mitad y segunda mitad del canal como función del desplazamiento horizontal	37
4.4. Comparación entre el MFPT estimado por simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin y predicciones teoricas de Kalinay dadas por la Ec. (4.4).	38

4.5. Flujo de partículas para las direcciones izquierda a derecha y de derecha a izquierda a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal $\frac{\Delta x}{L_x}$	40
4.6. (a) Flujo de partículas no direccional a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal. (b) Flujo neto calculada como la diferencia de ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico cuantificado como la relación entre las corrientes de izquierda a derecha y de derecha a izquierda.	42
4.7. Propiedades de transporte para canales con desplazamiento vertical y diferentes valores de celdas unitarias. (a) Flujo de partículas no direccional para uno, dos y tres celdas unitarias. (b) Flujo de partículas neta calculada como la diferencia de corriente en ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico calculado como la relación de corrientes entre transporte de izquierda a derecha y de derecha a izquierda.	43
4.8. Comparación entre simulaciones numéricas descritas en la Figura 4.1.3.a y predicciones teóricas dada por Kalinay Ec.(4.4) con la estimación de la difusividad efectiva dada por Ec.(4.6).	44
4.9. Esquema del sistema de transporte. El medio poroso es representado por los obstáculos circulares sin translaje.	49
4.10. Perfil para el transporte en las direcciones HFPM y PMHF. La curva de HFPM es la curva con menor pico y más amplio (mas disperso) que el perfil del transporte PMHF.	53
4.11. Perfiles de la concentración promedio de trazadores relativa al fluido saturado c_f	54
4.12. Transporte asimétrico con respecto a la porosidad como es afectado por a) el numero de obstáculo, y b) Longitud axial del sistema. La asimetria es alta como la porosidad decrece.	54
4.13. Estimación de las variaciones de la difusividad efectiva como función de la porosidad.	58
4.14. Estimación de las variaciones espaciales de la porosidad en la vecindad de la interfase, obtenida para un promedio de 10^3 configuraciones con $\varepsilon_F \approx 0.81$	60
4.15. Campo de velocidad inducido por la porosidad y las transiciones de la difusividad efectiva en la interfase. El perfil de velocidad corresponde a las variaciones de la porosidad de la Figura 4.14.	61

- 4.16. a) Curvas obtenidas de la simulación numérica del modelo macroscópico dada por la Ec. (4.12). b) Comparación entre las predicciones de la Ec. (4.12) y las simulaciones de trazadores Brownianos. 62
- 4.17. Descripción esquemática del transporte por difusión. El medio fino y grueso porosos tienen la misma porosidad. 66
- 4.18. Distribución de los tiempos de primer arribo para las direcciones FC y CF.
 a) $\varepsilon_f = 0.76$, $\frac{R_f}{L_x} = 0.1$ y $\frac{R_c}{L_x} = 0.12$; b) $\varepsilon_f = 0.68$, $\frac{R_f}{L_x} = 0.05$, $\frac{R_c}{L_x} = 0.81$.
 Para los dos casos $N_{Tr} = 10,000$ y $N_{PM} = 1,000$ 68
- 4.19. Perfiles de concentración de residencia para $\varepsilon_f = 0.68$, $\frac{R_f}{L_x} = 0.05$, $\frac{R_c}{L_x} = 0.1$. El máximo localizado en la interface indica una acumulación de la fase en la vecindad de la interfase. 69
- 4.20. Variación espacial de la porosidad para una porosidad nominal de $\varepsilon_f = 0.68$ y radios de obstáculos $\frac{R_f}{L_x} = 0.01$, $\frac{R_c}{L_x} = 0.04$. El máximo en la interface es causado por la transición del medio fino poroso al medio grueso poroso. 71
- 4.21. Perfiles de la concentración intrínseca $\langle c \rangle_f = \frac{\langle c \rangle}{\varepsilon_f}$. Para ambas direcciones. Después de corregir por las variaciones de la porosidad, la concentración de residencia muestra un comportamiento monótono. 74
- 4.22. a) Curvas obtenidas para el modelo con $\frac{D_c}{D_f} = 1.05$ b) Difusión asimétrica en función de la relación de difusividades $\frac{D_c}{D_f}$. Los puntos representan simulaciones numéricas de trazadores Brownianos. 75
- 4.23. a) Difusividad efectiva en función del radio de los obstáculos para dos valores diferentes de la porosidad. La difusividad efectiva decrece a medida que el radio de los obstáculos decrece. b) Tortuosidad estimada del perfil de difusividad efectiva usando la expresión clásica $\frac{D_{ef}}{D_0} = \frac{\varepsilon_f}{\tau}$ 76

Capítulo 1

Introducción

La difusión es la migración de las partículas de un soluto bajo la acción de múltiples choques aleatorios con las partículas de disolvente. Se puede apreciar el papel que desempeña la difusión en diversos eventos, por ejemplo, si tomamos un vaso con agua limpia y lo colocamos en reposo sobre una superficie sólida. Teniendo mucho cuidado de no agitar el líquido, ahora ponemos con mucho cuidado una gota de tinta en un punto de la superficie del agua. En el transcurso del tiempo se observará que la mancha azul que aparece en el punto donde se colocó la tinta se irá gradualmente dispersando por el agua dándole tintes azules a diferentes regiones del líquido. Si esperamos un tiempo suficientemente largo, de algunas horas, el agua aparecerá uniformemente coloreada. A este proceso de las moléculas de tinta en el agua se le conoce como difusión. De manera natural otros mecanismos de transporte de materia como lo es la convección juegan un papel relevante; sin embargo podemos estimar las condiciones en las cuales la difusión es el fenómeno que domina a través del número de Sherwood (N_{Sh}), que da cuenta de la importancia del transporte por convección respecto al transporte por difusión, en términos de propiedades como lo son la velocidad relativa entre el fluido y el organismo (u), una longitud característica del medio l_c tomada en la dirección del movimiento, y el coeficiente de difusión para el sistema (D) Vazquez M.-V. [2].

$$N_{Sh} = \frac{ul_c}{D} \quad (1.1)$$

Si N_{Sh} es grande el transporte está regido por la convección. En general los coeficientes de difusión son pequeños (del orden de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ en aire y $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ en agua)

y entonces el número de Sherwood suele estar ligado a valores grandes, por lo tanto para que la difusión sea el mecanismo que gobierne en el transporte de materia, el tamaño del organismo deber ser muy pequeño o una velocidad relativa lenta, o ambos. Sin embargo velocidades lentas no son observables comúnmente. Si consideramos que la velocidad máxima de muchos organismos equivale a diez veces su tamaño por unidad de tiempo ($u = 10l_c$), podríamos hacer el cálculo de un tamaño crítico (l_c^*) para la cual la difusión la convección están en equilibrio es decir, $N_{Sh} = 1$,

$$N_{Sh} = \frac{10(l_c^*)}{D} \quad (1.2)$$

en el agua, el disolvente principal en los sistemas biológicos ($D = 10^{-5}m/s$), obtenemos $l_c^* = 10^{-6}m$, y las nanoestructuras de $10^{-9}m$, por lo que podemos apreciar que la difusión es el mecanismo de transporte que gobierna a esa escala. En muchos aspectos, estos fenómenos de transporte pueden ser considerados como diversas manifestaciones de geometría restringida a dinámicas de partículas Brownianas en una o más dimensiones. Aparte del desarrollo experimental, el problema de transporte de partículas a través de estructuras confinadas que contiene aberturas estrechas y cuellos de botella ha llevado a esfuerzos teóricos para el estudio de la dinámica de difusión en estas geometrías. Los fenómenos que se describen en este trabajo ocurren por difusión; por lo tanto, dentro del sistema esta un fluido, al cual se le denomina bulto, donde se encuentran las partículas suspendidas; se debe aclarar que en los sistemas que se van a estudiar la difusión no esta acoplada a otros procesos.

Es necesario aclarar que para considerar que el transporte ocurre sólo por difusión, el tiempo debe ser grande, es decir; supóngase que en el instante inicial la partícula suspendida está en cierto punto, digamos A Figura 1.1. Después de cierto tiempo t , la partícula se encontrará en el punto B , que esta a una distancia d del punto inicial A Eliezer [3]. Si se repite esta experiencia, resulta que la partícula en el mismo tiempo t no se encontrará ahora a una distancia d como antes, sino a otra distancia, digamos d_1 Figura 1.1. Si se vuelve a repetir la experiencia, en lugar de d_1 se encontrará a otra distancia, digamos d_2 Figura 1.1, y así sucesivamente.

Se pueden tomar los cuadrados de estas distancias encontradas en una sucesión muy grande de experiencias y calcular el promedio de estos cuadrados. Se denotará este promedio como $\langle d^2 \rangle$ y se llamará desplazamiento cuadrático medio. Einstein predijo que esta cantidad debe comportarse, según transcurre el tiempo, en la forma mostrada en la Figura 1.2.

Esta curva tiene dos secciones la primera de ellas que va de O a N , o sea entre un tiempo inicial y un tiempo t es una parábola. Para tiempos mayores que t , la gráfica es una línea recta, que corresponde a la sección NM . El tiempo es un tiempo extremadamente corto. En mecánica se demuestra que el hecho de que la curva sea una parábola indica que en el intervalo entre O y τ la partícula suspendida se comporta como una partícula libre. Esto se desprende del siguiente argumento. Al colocar la partícula en el fluido, mientras no choque con ninguna de las partículas del fluido, se comportará como partícula libre. Es obvio que este intervalo dura muy poco tiempo. Una vez que se empieza a chocar con las partículas de fluido, entonces, según Einstein, la gráfica cambia y debe ser una línea recta. Resulta de la hidrodinámica que un comportamiento rectilíneo de este tipo corresponde a la difusión de una partícula en el fluido. Einstein encontró además, que la inclinación de la recta depende de varias cantidades: la temperatura del fluido, su viscosidad, las dimensiones de la partícula y el número de Avogadro.

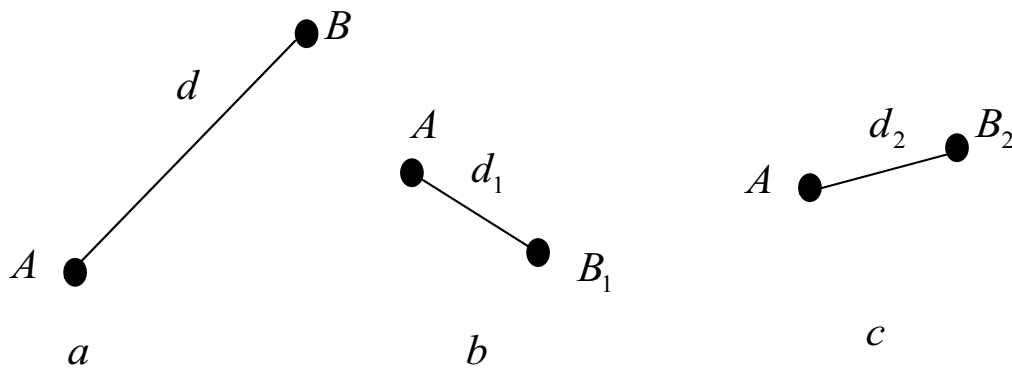


Figura 1.1: Al realizar repetidas veces la observación del movimiento de partículas Brownianas que inicialmente están en el mismo punto, se encontrará que al final del mismo intervalo se hallan a distancias distintas de su posición inicial.

Sin embargo si el sistema donde ocurre el fenómeno posee fronteras o existen obstáculos en el medio, la relación entre $\langle d^2 \rangle$ y el tiempo sigue siendo lineal solo que la constante de proporcionalidad ahora deja de ser la constante de difusión de bulto y toma un nuevo valor llamado coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) que depende de la forma de la región de confinamiento y de la característica de los obstáculos, además que cumple que $D_{ef} < D_0$, (véase la Figura 1.3) Berezhkovskii and Sutmann [4], N. F. Durand and Renaud [5], Ciftci and Cakmak [6], Dagdug et al. [7], Berezhkovskii and Dagdug [8].

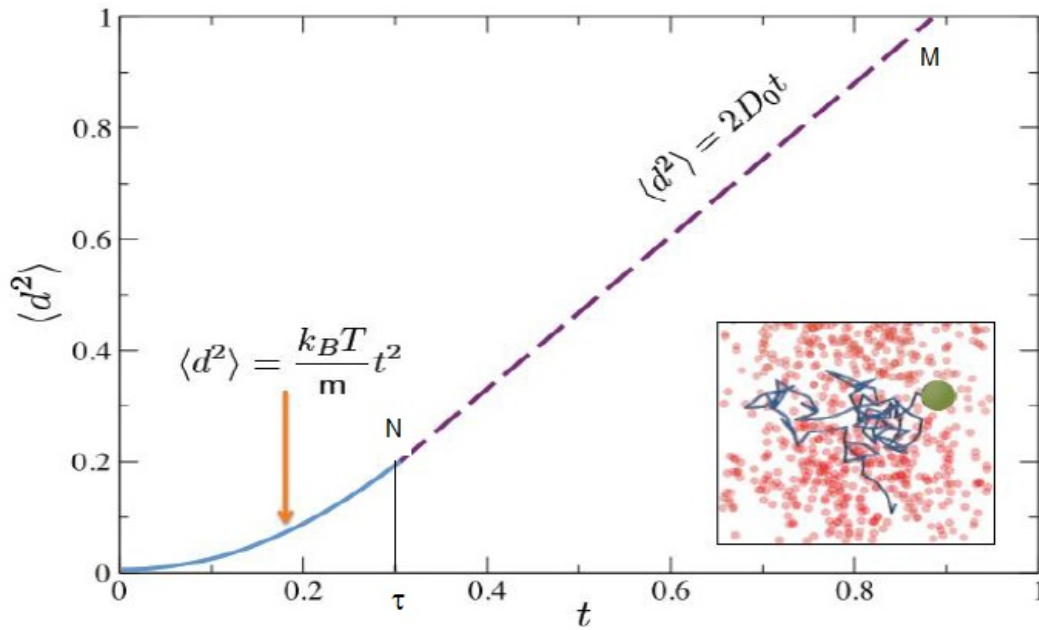


Figura 1.2: Desplazamiento cuadrático medio de la partícula Browniana predicho por Einstein.

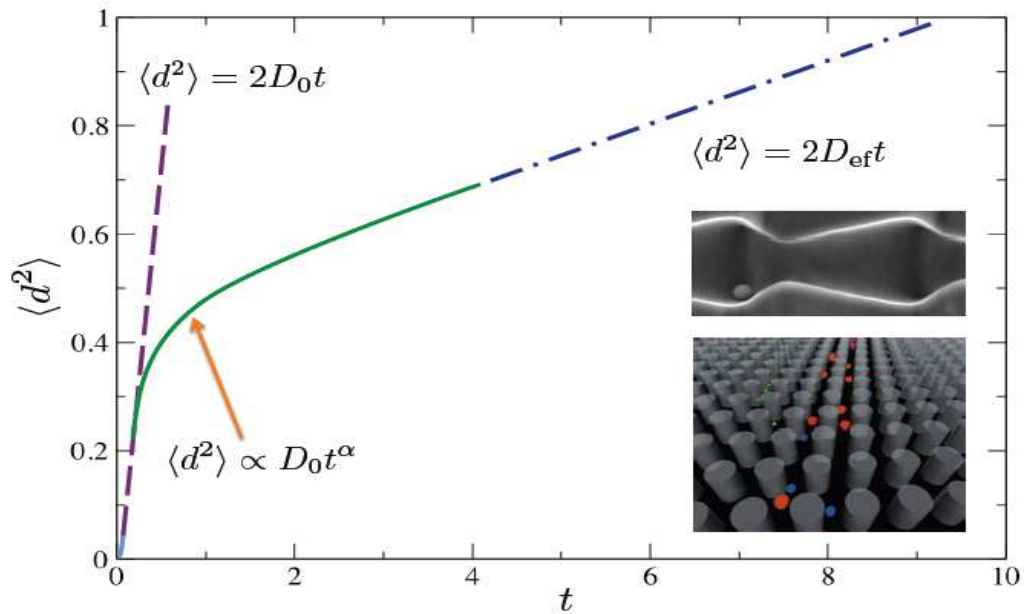


Figura 1.3: Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para un sistema en confinamiento.

1.1. Movimiento Browniano y Difusión

Probablemente la primera descripción cualitativa correcta del movimiento Browniano se puede encontrar en el poema *De Rerum Natura* (Sobre la naturaleza de las cosas), considerado el mejor poema didáctico jamás escrito del filósofo y poeta romano Titus Lucretius Carus (95-55 a. de C.) alrededor del año 60 a.C. Ahí se puede encontrar un pasaje en el cual se describe, con asombroso detalle para la época, cómo una partícula de polvo realizaba un movimiento azaroso y sin cesar debido a las colisiones de los átomos en el aire. Mucho tiempo después, en 1785, el fisiólogo holandés Jan Ingen-Housz observó el movimiento irregular de partículas de carbón en la superficie de alcohol con ayuda de un microscopio. En el año de 1828 el botánico inglés Robert Brown (1773-1858) observó que una solución de agua en polen de cierta hierba (*Clarkia pulchella*) realizaba un movimiento continuo, muy accidentado, en zigzag. El orden de magnitud de la longitud lineal de estas partículas de polen variaba entre 5 y 6 micras. Brown apuntó lo siguiente:

“Al examinar la forma de estas partículas inmersas en agua, vi muchas de ellas evidentemente en movimiento; éste consistía no solamente en un cambio de lugar en el fluido, manifestado por alteraciones en sus posiciones relativas, sino que también, con no poca frecuencia, por un cambio en la forma de la misma partícula. En algunos casos se veía a la partícula girar sobre su eje mayor. Estos movimientos eran tales que me convencieron, después de observaciones repetidas, de que no surgían de corrientes en el fluido, ni de su gradual evaporación, sino que pertenecían a la misma partícula”.

En el mismo trabajo, Brown señalaba que otros investigadores, antes que él, ya habían notado este movimiento. En particular, menciona los trabajos de F.W. von Gleichen, realizados unos 60 años antes, y de J. T. Needham. Sin embargo Brown fue el primero que hizo una investigación detallada del fenómeno. En primer lugar quiso saber cuál era la causa de que el polen se estuviera moviendo todo el tiempo. Como primera hipótesis de trabajo sugirió la posibilidad de que se debiera a que el polen tenía vida. En consecuencia, puso dentro de un recipiente con agua el polen de plantas que habían muerto cien años antes. Observó que este polen también realizaba el mismo tipo de movimiento. Brown relata su sorpresa de la forma siguiente: “. . . me llamó la atención este hecho tan inesperado de aparente vitalidad retenida por estas moléculas tanto tiempo después de la muerte de la planta”. Posteriormente el mismo Brown volvió a repetir sus experimentos pero utilizando pequeñísimas partículas de cuerpo inanimados, como minerales. Se dio cuenta que éstas realizaban el mismo movimiento. Más adelante repitió sus experiencias con humo, obteniendo el mismo resultado. Llegó de esta manera a la

conclusión de que la partícula tuviera vida.

1.2. La ecuación de difusión

La palabra difusión se deriva del latín *diffundere* y se emplea para describir la dispersión de una sustancia a través de otra o en ella misma. En la actualidad se sabe que la difusión es causada por el movimiento browniano de los átomos o moléculas. La difusión de gases en gases (de diferentes especies moleculares) fue estudiada exhaustivamente por el químico escocés Thomas Graham (1805-1869). En 1829 publicó una memoria sobre la difusión gaseosa en la cual enunció su famosa ley : “la rapidez de difusión de un gas en otro es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de sus densidades”. Esta ley fue cuidadosamente verificada por Graham midiendo experimentalmente la rapidez de difusión de varios gases como el hidrógeno (H_2), el metano (CH_4), el nitrógeno (N_2), el bióxido de carbono (CO_2) y el oxígeno (O_2) en aire. Más tarde, en 1855 el médico alemán Adolfo Fick mostró que si la concentración de la sustancia que se difunde varía con la distancia en forma tal que el equilibrio del sistema no se perturbe fuertemente, el flujo de la sustancia que se difunde es proporcional a dicha variación en la concentración Fick [9]. Al coeficiente de proporcionalidad se le llama coeficiente de difusión. En 1855 Fick logró plantear los resultados de los experimentos de Graham cuantitativamente. Postuló que el flux de sal (J), es proporcional a una diferencia de concentraciones, c , por lo que se tiene la primera ley de Fick como.

$$J = -D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3)$$

Aplicando la conservación de la masa, y por analogía de la ecuación de Fourier para transferencia de energía, Fick dedujo lo que hoy en día se conoce como la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

Sin embargo en su trabajo *Theorie analytique du chaleur* Fourier J. (1822), conside-

ró los cambios de área infinitesimales de cuerpos (cilindro sólido, esfera sólida) Fourier [10], de forma similar Fick en su modelo incluyó el área transversal del recipiente, w .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{w} \frac{dw}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.5)$$

Por otro lado, Fick [9] planteó correctamente la primera aproximación, para el estudio de la difusión en sistemas de ancho variable, como un problema de una sola dimensión.

1.3. Difusión en sistemas confinados

El primer tratamiento para resolver la ecuación de difusión, se encuentra en el trabajo de Fourier de (1822) desde el punto de vista de transferencia de calor. Desde entonces se sabe que la ecuación de difusión en estado estacionario, aparece en hidrodinámica, electrostática como la ecuación de Laplace. Muchos matemáticos importantes notaron la relevancia de las condiciones de frontera para encontrar una solución analítica Kline [11] de la ecuación de Laplace P . Se sabe que la ecuación de difusión no puede resolverse analíticamente para cualquier condición inicial y condiciones de frontera que no sean simples.

Por otro lado, la difusión en medios porosos, es un problema de confinamiento en el cual las condiciones de frontera del sistema donde las partículas se pueden difundir son muy complicadas, por ello desde el siglo XIX se han elaborado teorías efectivas.

Berezhkovkii et al. (2012) demostraron que los problemas de la difusión en presencia de obstáculos, se pueden estudiar como problemas de difusión a través de canales, es por ello la importancia del presente trabajo, ya que este punto de vista puede que nos dirija hacia interesantes investigaciones Ghosh et al. [12], Dagdug et al. [13].

1.4. Difusión en sistemas cuasi-unidimensionales

La difusión en sistemas confinados de geometrías irregulares, se han estudiado por medio de métodos numéricos Klafter and Drake [14]. Sin embargo, un modelo teórico con bases sólidas, de tal manera que permita simplificar el problema y así obtener expresiones analíticas, se ha puesto en auge en los últimos años. La investigación consiste en simplificar, estos sistemas mediante una reducción efectiva; es decir, tratar de encontrar una ecuación de evolución que dependa de cantidades unidimensionales, sin perder la esencia del problema original. Jacobs (1967) (1884-1974) quien obtuvo un primer resultado notable bajo la línea de reducción dimensional efectiva, de manera heurística y en 1935 publicó sus ideas en una primera edición en alemán y en 1967 en inglés Jacobs [15]. Su ecuación se conoce como la ecuación de Fick-Jacobs,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial}{\partial x} w(x) \left\{ \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \frac{1}{w(x)} \right\} \right] \quad (1.6)$$

donde $c(x, t)$ es la concentración lineal efectiva de las partículas y es la sección transversal de un canal. La Ec. (1.6) es en esencia la misma que dedujo Fick Ec. (1.5), sin embargo Jacobs en su texto da el modo de demostrarla, y la pone bajo el tema de difusión en una dimensión en sistemas con fronteras abiertas (canales). Zwanzig [16] dedujo formalmente la expresión (1.6) usando la ecuación de Smoluchowski, además Zwanzig en su trabajo introduce el concepto de barrea entrópica, asociada a la forma del canal. Por otra parte Zwanzig dio un método para proyectar problemas de difusión en dos y tres dimensiones a un problema de una dimensión y con ello obtener correcciones a la ecuación de Fick-Jacobs, como un coeficiente de difusión efectivo que depende de la posición. Posteriormente los coeficientes propuestos por Zwanzig no ajustaban del todo bien a las simulaciones numéricas. Kalinay and Percus [17] establecieron un método matemático con el cual obtuvieron expresiones que hoy en día son de las más exactas para sistemas confinados en canales simétricos, estas expresiones ajustan adecuadamente a las simulaciones computacionales de dinámicas brownianas. En los últimos tres años se han propuesto coeficientes de difusión efectivos para canales asimétricos, es decir, aquellos cuya línea media es curva y tiene una sección transversal variable.

Capítulo 2

Difusión teoría microscópica y macroscópica

Comencemos suponiendo que las partículas Brownianas se encuentran en el origen de un sistema coordenado $x = 0$ en un tiempo t , y después permitamos que las partículas sigan un camino azaroso, siguiendo las siguientes reglas Leopoldo García-Colín [18].

1. Cada partícula da un paso hacia la izquierda o derecha de longitud Δx en un tiempo Δt . Por simplicidad se supone que Δx y Δt son constantes; sin embargo en la práctica estas cantidades dependerán de las características de la partícula, de la estructura del fluido y de la temperatura absoluta.

2. La probabilidad de dar un paso a la izquierda es igual a darlo a la derecha e igual a $1/2$. Este movimiento de la partícula Brownianas se produce por el choque con las partículas del fluido, las cuales se encuentran en equilibrio, además la partícula Brownianas no guarda memoria de lo que hizo en el paso anterior.

3. Las partículas no interactúan entre sí, cada partícula se mueve independientemente de las otras, esto se cumple a bajas densidades.

Consideremos un número de partículas Brownianas. Denotemos por la posición de la i -ésima partícula después de pasos. De acuerdo a la primera regla la posición de la partícula en el paso diferirá con la anterior, por y en general esta diferencia se escribe como.

$$x_i(n) = x_i(n-1) \pm \Delta x \quad (2.1)$$

De acuerdo a las reglas 2) y 3), en promedio la mitad de las partículas después de un

tiempo se moverán una distancia, Δx y la otra mitad $-\Delta x$. El desplazamiento promedio de las partículas después de n pasos $x(n)$, se calcula de la siguiente manera.

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n) \quad (2.2)$$

sustituyendo Ec. (2.2) en Ec. (2.1) se obtiene.

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n-1) = \langle x(n-1) \rangle \quad (2.3)$$

Para el último resultado se debe tomar en cuenta que el promedio del segundo término en Ec. (2.1) es cero. La Ec.(2.3) da cuenta que el valor promedio de la posición de las partículas no cambia en pasos sucesivos. Este resultado indica que las partículas permanecerán distribuidas simétricamente respecto al origen todo el tiempo. Para entender lo anterior imaginemos que se ponemos 12 partículas en el origen, después de un tiempo Δt , en promedio la mitad de las partículas, 6 se encontrarán en Δx y la otra mitad en $-\Delta x$, y por lo tanto el desplazamiento promedio será cero. Al repetir un gran número de veces este proceso observamos como las partículas se distribuyen siempre, en promedio de forma simétrica alrededor del origen de coordenadas Como consecuencia de esta propiedad se debe de buscar una forma para estimar el desplazamiento promedio de las partículas .

Un método apropiado de medir el desplazamiento promedio de las partículas consiste en tomar la raíz cuadrada del desplazamiento cuadrático medio $\langle x^2(n) \rangle^{1/2}$.

Para calcular de esta cantidad primero obtenemos el cuadrado de la Ec. (2.1) y la sustituimos la Ec. (2.2).

$$\sum_{i=1}^N [x_i^2(n-1) \pm 2\Delta x x_i + \Delta x^2] \quad (2.4)$$

Y dado que el promedio del segundo término en Ec. (2.4) es cero se tiene.

$$\langle x^2(n) \rangle = \langle x_i^2(n-1) \rangle + \Delta x \quad (2.5)$$

Sustituyendo en Ec. (2.5) encontramos que el promedio del desplazamiento cuadrático medio después de un tiempo Δt es Δx . Para $n = 2$ es igual a

$$\langle x^2(1) \rangle = \langle x_i^2(1) \rangle + \Delta x^2 = 2\Delta x^2$$

y para desplazamientos $\langle x_i^2(n) \rangle = n\Delta x^2$. Ahora como consecuencia de la regla 1) después de n pasos $t = n\Delta t$ y como $n = t/\Delta t$ por lo que se tiene .

$$\langle x_i^2 \rangle = \left(\frac{\Delta x^2}{\Delta t} \right) t \quad (2.6)$$

Se define el coeficiente de difusión como.

$$D = \lim_{\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \right) \quad (2.7)$$

Sustituyendo Ec. (2.6) en Ec. (2.7) obtenemos que

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt \quad (2.8)$$

De la Ec. (2.8) podemos observar que a una partícula Brownianas recorrer el doble de distancia le toma cuatro veces de tiempo. Por lo tanto recorrer distancias cortas a la partícula Brownianas le toma poco tiempo, mientras que recorrer distancias largas le toma tiempos muy grandes. De la Ec. (2.8) podemos calcular el tiempo que le toma a la partícula Brownianas recorrer cierta distancia de la siguiente forma $t = \langle x^2(t) \rangle / 2D$

2.1. Deducción de la ecuación de difusión

Se tiene una partícula Browniana a la que se restringe su movimiento a una sola rejilla de una dimensión, y ésta sólo puede dar un paso a los puntos vecinos. Además suponemos que se cumplen las reglas 1) y 3) definidas anteriormente. No es necesario que se cumpla la regla 2) ya que estamos interesados en hacer una descripción más general. Denotemos la probabilidad de partícula vaya del punto $j + 1$ al j por a , y la de ir del punto $j - 1$ a j por b , donde a y b son constantes además $a + b = 1$.

Llamemos a $p_n(j)$ a la probabilidad de que la partícula se encuentre en el punto j al n -ésimo paso, entonces esta probabilidad satisface la siguiente ecuación.

$$p_{n+1}(j) = ap_n(j + 1) + bp_n(j - 1) \quad (2.9)$$

La Ec. (2.9) nos dice que la partícula llegará al punto j en el paso $n + 1$, si y sólo si en el paso anterior la partícula estuvo en la posición $j - 1$ o en que $j + 1$ que son los puntos vecinos de j . Para obtener el primer término del lado derecho de Ec. (2.9) se construye multiplicando la probabilidad de estar en el punto $j + 1$, $p_n(j + 1)$, por la probabilidad de moverse a la izquierda a ; con el mismo razonamiento se obtiene el segundo término véase la Figura 2.1. Para pasar del proceso de la rejilla, al límite continuo, es necesario pasar las variables discretas n y j por las variables continuas t y x . Para ello asumiremos que el tiempo que le toma a la partícula moverse en la rejilla de un punto a otro, y la distancia entre dos puntos, estarán dado por Δt y Δx respectivamente, además $t = n\Delta t$ y $x = j\Delta x$, estas relaciones nos permiten escribir Ec. (2.9) de la siguiente manera.

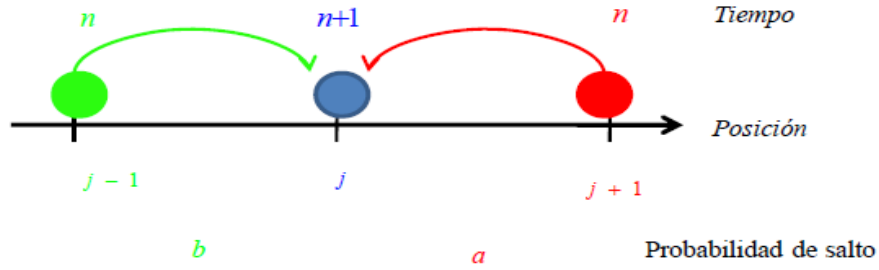


Figura 2.1: En el n -ésimo paso una partícula Browniana puede ocupar la posición $j - 1$ (izquierda) o la posición $j + 1$ (derecha) y a continuación efectuar un salto (con probabilidad b o a respectivamente) para ocupar la posición contigua (centro), en el siguiente paso $n + 1$.

$$p(j\Delta x, (n+1)\Delta t) = ap((j+1)\Delta x, n\Delta t) + bp((j-1)\Delta x, n\Delta t) \quad (2.10)$$

$$p(x, t + \Delta t) = ap((x + \Delta x, t)) + bp((x - \Delta x, t)) \quad (2.11)$$

Ahora para pasar al continuo se requiere que Δx y Δt tiendan a cero. Haciendo un desarrollo en series de Taylor de cada miembro de Ec. (2.10) y Ec. (2.11), alrededor de cero se tiene que.

$$p(x, t + \Delta t) \approx p(x, t) + \Delta t \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} \quad (2.12)$$

$$p(x \pm \Delta x, t) = p(x, t) \pm \Delta x \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{2} \Delta x^2 \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.13)$$

Al sustituir Ec. (2.12) y Ec. (2.13) en Ec. (2.10) y en Ec. (2.11) se obtiene

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = (a - b) \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (2.14)$$

Al tomar el límite cuando Δx y Δt tienden a cero, cortando a segundo orden en las derivadas en y definiendo

$$D \equiv \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta t}$$

$$v \equiv - \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} (a - b) \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Con las definiciones dadas anteriormente podemos escribir Ec. (2.14) de la siguiente forma

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \quad (2.15)$$

que es la ecuación de difusión con arrastre; el arrastre está incluido en el segundo término de la derecha de Ec. (2.15) y es consecuencia de tener una dirección preferencial en el movimiento. Como caso particular podemos hacer $a = b$ y de la definición para el término de arrastre, se observa que es cero, y en este caso Ec. (2.15) se convierte en la ecuación de Fick.

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.16)$$

La solución de esta ecuación nos dice la probabilidad de encontrar a la partícula en cada posición a todo tiempo. Si se tiene una partícula Brownianas que puede moverse en tres dimensiones siguiendo las mismas reglas descritas para una dimensión, la Ec. (2.16) en coordenadas rectangulares se convierte en

$$\frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 p(\vec{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p(\vec{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p(\vec{r}, t)}{\partial z^2} \right] \quad (2.17)$$

donde

$$D \equiv \lim_{\substack{\Delta \vec{r} \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{1}{6} \frac{\Delta x^2}{\Delta t}$$

Para simplificar la notación se define el operador nabla

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

lo que nos permite escribir a Ec. (2.17) como

$$\frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 p(\vec{r}, t) \quad (2.18)$$

y se define la concentración como

$$c(\vec{r}, t) = p(\vec{r}, t) N \quad (2.19)$$

sustituyendo Ec. (2.19) en Ec. (2.18), por lo que se obtiene la ecuación de Fick en tres dimensiones para la concentración

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\vec{r}, t) \quad (2.20)$$

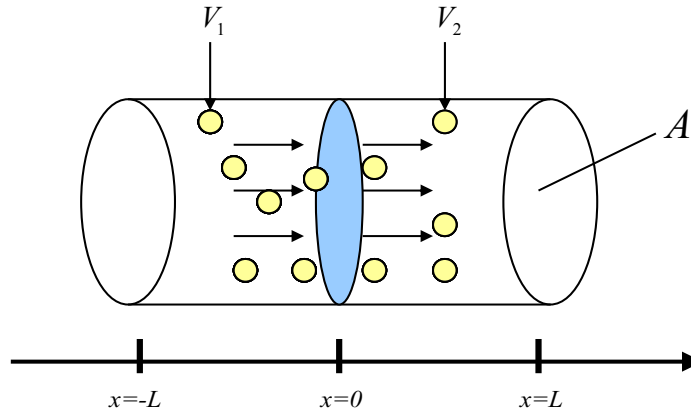


Figura 2.2: Tubo cilíndrico dividido por un plano imaginario en el origen.

2.2. Difusión: teoría macroscópica

La conservación de las partículas de una especie se cumple bajo la ausencia de reacciones químicas. De lo anterior se puede cuantificar el flujo de partículas.

Considérese un tubo, de longitud $2L$ dividido por un plano imaginario, Figura 2.2, supongamos que al tiempo t se tienen N_1 partículas en el volumen V_1 y N_2 partículas en el volumen V_2 . Después en un tiempo t' se observan N_1' partículas en el volumen V_1 , y N_2' partículas en el volumen V_2 . Si las cantidades de partículas no es la misma para tiempos diferentes, entonces concluye que se tiene un flujo de partículas entre ellos. El flux de partículas se define como el número de partículas que pasan de a por unidad de tiempo por unidad de área, el flux mide la pérdida de partículas en cada volumen (existe un flux a la inversa de a que se denota.

El flux de partículas se define como el número de partículas que pasan de V_1 a V_2 por unidad de tiempo por unidad de área, el flux mide la pérdida de partículas en cada volumen existe un flux a la inversa de V_2 a V_1 que se denota J_2 .

$$J_1 = -\frac{N_1' - N_1}{A(t' - t)} = \frac{\Delta N_1}{A\Delta t} \quad (2.21)$$

Por la conservación de partículas se observa que $J_2 = -J_1$. Ahora multiplicamos la Ec. (2.21) arriba y abajo por Δx se tiene.

$$J_1 = \frac{\Delta x \Delta N_1}{\Delta x A \Delta t} \quad (2.22)$$

Reagrupando Ec. (2.22), se encuentra que

$$J_1 = -C(V, t) \frac{\Delta x}{\Delta t} = -vC(V, t) \quad (2.23)$$

donde v es la velocidad del flujo, Ec. (2.23) da cuenta de que el flujo se puede encontrar al medir la velocidad de desplazamiento de la concentración. Recordando que la concentración es el número de partículas por unidad de volumen y su relación con N_i donde N_i denota el número de partículas en el i -ésimo compartimiento esta dada por

$$N_i = \int_V C(V, t) dV \quad (2.24)$$

donde $i = 1, 2$

El cambio de partículas en el tiempo por unidad de área, del compartimiento 1 está dado por,

$$\frac{1}{A} \frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} \int_V C(V, t) dV = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} \int_{-L}^0 AC(V, t) dx = \int_{-L}^0 \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \quad (2.25)$$

donde en Ec. (2.25) se ha puesto simetría radial con respecto al eje de coordenadas y y z .

Sustituyendo la ecuación de difusión Ec. (2.20) en la Ec. (2.25), se obtiene que

$$J = -D \int_{-L}^0 \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} dx = -D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} - \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=-L} \right] \quad (2.26)$$

Considerando el flux a través de la pared es cero es decir en $x = -L$,

$$J = -D \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (2.27)$$

generalizando la Ec. (2.27) en tres dimensiones.

$$J = -D\nabla C \quad (2.28)$$

A la Ec. (2.28) se le llama la primera ley de Fick, la Ec. (2.28) da cuenta de que el flux es proporcional al negativo del cambio de concentración, en otras palabras, el flujo siempre va de la mayor a la menor concentración. Aplicando la divergencia en la Ec. (2.28) para obtener.

Aplicando la divergencia en la Ec. (2.28) para obtener.

$$\nabla \cdot J = D\nabla^2 C(\vec{r}, t) \quad (2.29)$$

Comparando Ec. (2.29) con la Ec. (2.20)

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 C(\vec{r}, t) \quad (2.30)$$

Se obtiene que

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (2.31)$$

La Ec. (2.31) dice que el cambio de partículas dentro de una envoltura es igual a la divergencia del flujo, en donde la divergencia de un campo vectorial es una cantidad que mide en un punto del espacio el flujo que sale o que entra.

La corriente definida por $I = AJ$ es sumamente importante para el estudio de la difusión y su relación con la concentración se puede encontrar de la Ec. (2.28) y es.

$$I = -AD\nabla C \quad (2.32)$$

La importancia de Ec. (2.32) se refleja en el número de partículas que cruzan el plano por unidad de tiempo.

Capítulo 3

La ecuación de Fick-Jacobs

En este apartado se hará la deducción de la ecuación de Fick-Jacobs de forma heurística propuesta por Jacobs en 1930 Jacobs [15] y una segunda por Zwanzig [16], la primera se basa en un balance de flujos por el canal de sección transversal variable, mientras que la segunda hace uso de la ecuación de Smoluchowski introduciendo un potencial de tipo entrópico relacionado con la morfología del canal. La ecuación de Fick-Jacobs es una ecuación general que como caso particular recupera la ecuación de difusión sobre una línea cuando la sección transversal no cambia. Además la ecuación de Fick-Jacobs tiene la ventaja que las condiciones de frontera se reducen a especificar los flujos de entrada y salida del sistema.

3.1. Obtención de la ecuación de Fick-Jacobs a partir de argumentos heurísticos

En esta sección se seguirá el razonamiento heurístico de Jacobs para encontrar una ecuación de difusión para canales con simetría radial Jacobs [15].

Considérese una rebana infinitesimal de tubo perpendicular a su eje de simetría, un elemento de volumen de tamaño $A(x) dx$ Figura 3.1. Entonces $C(x, t) dx$, es la cantidad total de partículas dentro de el elemento de volumen, en la posición x al instante t , lo que a su vez es igual a la integral de la concentración sobre el volumen $A(x) dx$.

Recordando que la corriente es el flujo de partículas por unidad de tiempo, por lo que la corriente que entra y sale de este volumen sigue el comportamiento establecido

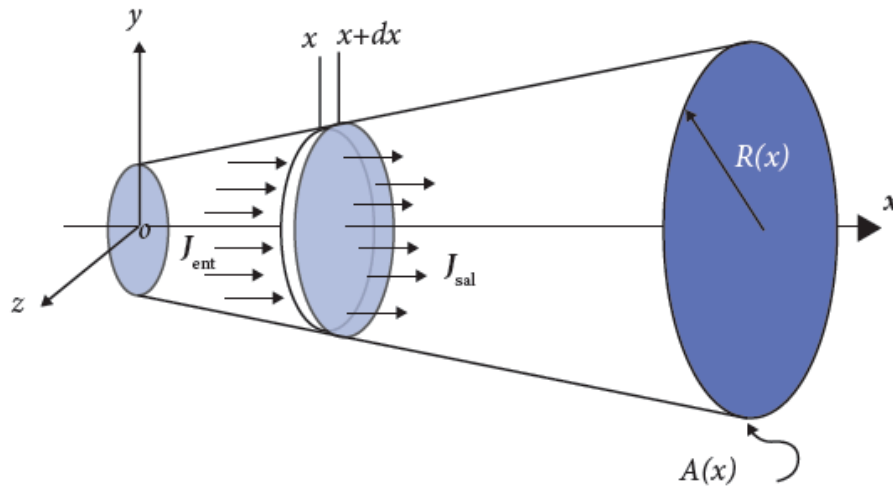


Figura 3.1: Elemento diferencial de volumen de un canal de sección transversal, $A(x)$, variable de longitud L .

por Fick.

$$I = A(x) J(x) = DA(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x A(x)} \quad (3.1)$$

Donde D es el coeficiente de difusión y $C(x, t)/A(x)$ es la concentración volumétrica local. Estableciendo la razón de entrada y de salida de partículas que difunden en el canal en (x, t) , que se puede suponer como la entrada de una rebana infinitesimal, y para $(x + dx, t + dt)$, que corresponde a la salida de entrada de esta rebana de grosor dx en el tiempo $t + dt$. Sin desconfianza, estas razones serán diferentes no sólo por que el gradiente de concentración depende de x , sino también porque la sección transversal varía a lo largo del canal. En la Ec. (3.1) se observa que las corrientes de entrada y de salida en relación a la rebana infinitesimal están dadas por.

$$I_{\text{entrada}} = -DA(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x A(x)} \Big|_x \quad (3.2)$$

$$I_{entrada} = -DA(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{C(x,t)}{A(x)} \Big|_{x+dx} \quad (3.3)$$

Al realizar un desarrollo en series de Taylor alrededor del punto de entrada se tiene la corriente a la salida es.

$$I_{salida} = -D_0 \left\{ w(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{c(x,t)}{w(x)} + \frac{\partial}{\partial x} \left[w(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{c(x,t)}{w(x)} \right] dx \right\} \quad (3.4)$$

En la Ec. (3.4) se toma hasta primer orden en las derivadas, una vez que se hace el balance $I_{entrada} - I_{salida}$ e igualar a la tasa de cambio de partículas por unidad de tiempo $\partial C(x,t)/\partial x$ se llega a la ecuación de Fick-Jacobs.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[w(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{c(x,t)}{w(x)} \right] \quad (3.5)$$

En esta parte del capítulo se ha considerado que la constante de difusión D_0 es la misma en todas las direcciones es decir se ha considerado como un medio isotrópico. En general la tasa de difusión en la sección transversal del canal no es igual que en la dirección longitudinal. Es importante enfatizar que la Ec. (3.5) se parte de la hipótesis de que la distribución de las partículas que se difunde es uniforme en todas y cada una de las secciones transversales del canal. La ventaja de usar la ecuación de Fick-Jacobs sobre la ecuación de Fick es inmediata, ya que para un problema en tres dimensiones se mapea a uno en una dimensión, de tal manera que las condiciones de frontera se reducen a especificar el comportamiento en los extremos del canal. En el caso de la Figura 3.1, hay flujos de entrada y salida por los dos extremos, por lo que se tiene condiciones de frontera radiativas. Sin embargo, se deben especificar las situaciones para las cuales puede usarse sin inconvenientes la ecuación de Fick-Jacobs con un coeficiente de difusión constante, dicha aproximación es válida sólo cuando los cambios en la sección transversal del canal tienen pequeñas variaciones, de lo contrario es necesario introducir un coeficiente de difusión dependiente de la posición $D(x)$.

Como primer intento Zwanzig en 1992 partió de la aproximación del equilibrio local en la sección transversal del canal y estudió las pequeñas desviaciones, de este análisis concluyó que la aproximación de Fick-Jacobs es adecuada si la inclinación del canal es $\ll 1$ y obtuvo un coeficiente de difusión dependiente de la posición dado por Zwanzig

[16].

$$D(x) \approx D_{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{12}w'(x)^2} \quad (3.6)$$

Donde $w'(x)$ es la derivada del cambio del ancho del canal (donde D_{Zw} es para identificar el coeficiente de Zwanzig). En 2001 Reguera and Rubí [19] generalizaron el coeficiente de Zwanzig a partir de argumentos heurísticos establecieron.

$$D(x) \approx D_{RR}(x) = \frac{D_0}{\left[1 + \frac{1}{14}w'(x)\right]^{1/3}} \quad (3.7)$$

De nuevo D_{RR} es el coeficiente designado a Reguera-Rubí. Usando el método de las proyecciones, Kalinay y Percus (KP) obtuvieron el siguiente coeficiente.

$$D(x) \approx D_{KP}(x) = 2 \frac{\arctan\left(\frac{w'(x)}{2}\right)}{w'(x)} D_0 \quad (3.8)$$

De nuevo D_{KP} es el coeficiente designado a Kalinay - Percus. Recientemente la expresión (3.8), fue derivada por Martens et al. Martens et al. [20].

3.2. Deducción a partir de la ecuación de Smoluchowski

Zwanzig [16] hizo la deducción de Fick-Jacobs a partir de la ecuación de Smoluchowski, que puede representar la ecuación de difusión en presencia de un potencial. La ecuación de Smoluchowski en dos dimensiones con un potencial $U(x, t)$ es.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D_0 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} c(x, y, t) + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x, y)} c(x, y, t) \right\} \quad (3.9)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta a la que se encuentra el sistema y $c(x, y, t)$ es la concentración en dos dimensiones. Para reducir la Ec. (3.9) a una dimensión se integra en la variable y .

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) dy \quad (3.10)$$

donde $c(x, t)$ es la concentración reducida que se define así.

$$c(x, t) = \int C(x, y, t) \quad (3.11)$$

La demostración de Zwanzig supone que la concentración en la dirección transversal llega instantáneamente al equilibrio, además Zwanzig introdujo una energía libre $F(x)$ que dependía solo de la posición e independientemente del radio del canal, y aprovechando la simetría del tubo, ese nuevo potencial es el responsable de confinar el movimiento de difusión de las partículas dentro del canal, y se representa como.

$$e^{-\beta F(x)} = \int e^{-\beta U(x, y)} dy \quad (3.12)$$

la Ec. (3.12) se emplea para normalizar la probabilidad condicional de que las partículas se encuentran en equilibrio en la coordenada dado que se encuentra en la coordenada x .

$$p(y | x) = \frac{e^{-\beta U(x, y)}}{e^{-\beta F(x)}} \quad (3.13)$$

la concentración lineal efectiva se escribe de la siguiente forma, considerando desviaciones del equilibrio local

$$C(x, y, t) \approx c(x, t) p(y | x) \quad (3.14)$$

Con la ayuda de las Ecs. (3.11) a (3.14), la Ec. (3.10) toma la siguiente forma.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta F(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta F(x)} c(x, t) \quad (3.15)$$

que bien se aprecia que la Ec.(3.15) es la ecuación de Fick-Jacobs escrita como la forma de Smoluchowski bajo el potencial que tiene la siguiente forma para un canal de sección transversal $w(x)$, $F(x) = -ln \frac{w(x)}{\beta}$, donde $F(x)$ no es función explícita de T . La Ec. (3.15), describe la difusión a través de una barrera entrópica relacionada con la forma del tubo, además se consideró a D_0 , nótese que no fue necesario imponer condiciones de frontera, ya que se encuentran introducidas en el potencias de confinamiento.

3.3. Solución de la ecuación de Fick-Jacobs para un canal cónico

En esta parte se da uno de los procedimientos para obtener la solución de la ecuación de Fick-Jacobs. Al tratarse de una ecuación en derivadas parciales para su solución se requiere de una condicional inicial y de condiciones a la frontera. En esta sección se recurre al método de transformada de Laplace, parte de las deducciones que se presentan se encuentran en I. Pineda and Dagdug [21]. La condición inicial que se usará es que al tiempo $t = 0$ la partícula se encuentra dentro del canal en la posición $x = x_0$.

$$c(x, 0) = \delta(x - x_0) \quad (3.16)$$

Al desarrollar la ecuación de Fick-Jacobs Ec. (3.5) queda de la siguiente forma,

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = D_0 \left\{ \hat{c}''(x, t) - \left(\frac{w'(x)}{w(x)} \right) c'(x, t) + \left(\frac{w'(x)^2}{w(x)^2} - \frac{w''(x)}{w(x)^2} \right) c(x, t) \right\} \quad (3.17)$$

Asumiendo por simplicidad que la constante de difusión en el canal es D_0 y al tomar la transformada de Laplace de la ecuación de Fick-Jacobs, Ec. (3.17) resulta.

$$s\hat{c}(x, s) - \delta(x - x_0) = D_0 \left\{ c''(x, s) - \left(\frac{w'(x)}{w(x)} \right) \hat{c}'(x, s) + \left(\frac{w'(x)^2}{w(x)^2} - \frac{w''(x)}{w(x)^2} \right) \hat{c}(x, s) \right\} \quad (3.18)$$

donde $w'(x) = dw(x)/dx$ la misma notación se ha usado para $\hat{c}'(x, s)$ y $\hat{c}''(x, t)$. Ahora se buscará la solución para Ec. (3.18) en los intervalos $0 \leq x < x_0$ y $x_0 < x \leq L$, para lo cual cumple $\delta(x - x_0)$. Aplicando el método de reducción de orden a Ec. (3.18) con la siguiente sustitución $\hat{c}'(x, s) = v(x, s)u(x)$, donde el factor integrante está dado por

$$u(x) = e^{\left[\frac{1}{2} \int \frac{w'}{w} dx\right]} = \sqrt{w(x)} \quad (3.19)$$

y aplicando Ec. (3.19) en Ec. (3.18) se obtiene la forma canónica dada por la siguiente expresión.

$$v''(x, s) + \left(\frac{1}{4} \frac{w'(x)^2}{w(x)^2} - \frac{1}{2} \frac{w''(x)}{w(x)} - \frac{s}{D_0} \right) v(x, s) = 0 \quad (3.20)$$

Como se aprecia en Ec. (3.20), dependiendo de la forma de $w(x)$ tendrá o no solución; como un ejemplo esta un canal tridimensional en donde la sección transversal cambia de manera lineal $w(x) = \pi(1 + mx)^2$.

3.4. Tiempo promedio de sobre vivencia o de primer arribo

Dado que el desplazamiento promedio de una caminata al azar es cero, entonces podemos inferir que la posición de las partículas es simétrica con respecto al origen, por lo tanto se cumple que la ecuación de difusión con la derivada temporal respecto al punto de inicio si es que éste no es cero, sino cualquier punto arbitrario x_0

$$\frac{\partial p(x, t | x_0)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t | x_0)}{\partial x_0^2} \quad (3.21)$$

que es la llamada ecuación hacia atrás, en la que $p(x, t | x_0)$ describe la probabilidad de encontrar a la partícula en la posición x al tiempo t , dado que inicialmente esta en x_0 . La Ec. (3.21) se utiliza para calcular la probabilidad de sobre vivencia así como el tiempo promedio de sobre vivencia de una partícula en el medio.

Para calcular la probabilidad de sobre vivencia integramos Ec. (3.21) con respecto a x en un intervalo que caracteriza la dimensión del sistema, por decir de 0 a L . Por lo que en el lado izquierdo de Ec. (3.21) tenemos que

$$\int_0^L \left(\frac{\partial p(x, t | x_0)}{\partial t} \right) dx = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^L p(x, t | x_0) dx \right) = \frac{\partial S(t | x_0)}{\partial t} \quad (3.22)$$

donde

$$S(t | x_0) = \int_0^L p(x, t | x_0) dx \quad (3.23)$$

$S(t | x_0)$ es la probabilidad de sobre vivencia. Integrandolo en el lado derecho de Ec. (3.21) tenemos que

$$D \int_0^L \left(\frac{\partial^2 p(x, t | x_0)}{\partial x_0^2} \right) dx = D \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} \left(\int_0^L p(x, t | x_0) dx \right) = D \frac{\partial^2 S(t | x_0)}{\partial x_0^2} \quad (3.24)$$

Introduciendo Ec. (3.24) y Ec. (3.22) en Ec. (3.21) obtenemos la siguiente ecuación diferencial.

$$\frac{\partial S(t | x_0)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 S(t | x_0)}{\partial x_0^2} \quad (3.25)$$

Para obtener la ecuación diferencial que obedece el tiempo promedio de sobre vivencia integramos la Ec. (3.25) con respecto del tiempo.

$$\int_0^\infty \frac{\partial S(t | x_0)}{\partial t} dt = D \int_0^\infty \frac{\partial^2 S(t | x_0)}{\partial x_0^2} dt \quad (3.26)$$

$$\int_0^\infty dS(t | x_0) = D \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} \left(\int_0^\infty S(t | x_0) dt \right) \quad (3.27)$$

La integral del lado derecho de la Ec. (3.27) es precisamente el tiempo de sobre vivencia, la probabilidad de sobrevivir en todo intervalo de tiempo, entonces

$$S(t | x_0) |_0^\infty = D \frac{\partial^2 \langle \tau \rangle}{\partial x_0^2} \quad (3.28)$$

Para evaluar Ec. (3.28) necesitamos saber los valores que toma $S(t | x_0)$ al tiempo inicial y a tiempos muy largos. Por el último caso la probabilidad es cero ya que la partícula encontrará la frontera absorbente en un tiempo finito y por definición la partícula se encuentra en el sistema al tiempo inicial, por lo tanto su probabilidad de sobre vivencia a $t = 0$ es igual a 1. Sustituyendo estas condiciones en Ec. (3.28) finalmente llegamos a

$$D \frac{\partial^2 \langle \tau \rangle}{\partial x_0^2} = -1 \quad (3.29)$$

Resolviendo la Ec. (3.29) podemos determinar el tiempo medio de sobre vivencia de una partícula en un sistema. Generalizando Ec. (3.29) a tres dimensiones obtenemos una ecuación tipo Poisson.

$$\nabla^2 \tau(x_0) = -\frac{1}{D} \quad (3.30)$$

Para resolver las Ecs. (3.29) o (3.30) se imponen condiciones a la frontera de los extremos del canal, Zwanzig and Szabo [22]. Estas pueden ser paredes absorbentes, parcialmente absorbentes, reflejantes. A continuación se describen las condiciones de fronteras ya mencionadas para un sistema unidimensional.

Una frontera absorbente es aquella capaz de remover del sistema cualquier partícula que entre en contacto con ella, por lo que la concentración de partícula en la frontera, ubicada en $x = f$, es igual a cero a todo tiempo, entonces.

$$\tau(x_0) |_{x=f} = 0 \quad (3.31)$$

Una frontera reflejante es aquella en la que al entrar, en contacto con las partículas éstas sufren un cambio de dirección, es decir, el flujo de partículas a través de ellas es

cero, por lo que.

$$\frac{\partial}{\partial x} \tau(x_0) \Big|_{x=f} = 0 \quad (3.32)$$

Una frontera parcialmente absorbente es aquella que solo deja pasar un porcentaje de partículas del total que entra en contacto con ella. La eficiencia con la cual la frontera deja pasar a las partículas es una constante de proporcionalidad, κ , por lo que esta condición esta dada por.

$$\frac{\partial}{\partial x} \tau(x_0) \Big|_{x=f} = \frac{\kappa}{D_0} \tau(x_0) \quad (3.33)$$

Como se aprecia las dos condiciones anteriores dadas por Ec. (3.31) y Ec. (3.32) son casos particulares de Ec. (3.33), ya que se obtienen haciendo $\kappa \rightarrow \infty$ y $\kappa = 0$ respectivamente.

Con estas fronteras puede modelarse diferentes sistemas y emular diversas condiciones para después poder obtener el tiempo promedio de sobrevivencia o de primer arribo, dentro de una región. Se debe destacar que el tiempo característico puede determinarse empíricamente mediante simulaciones computacionales. Por la dificultad de reproducir muchos sistemas en laboratorio, las simulaciones computacionales se han convertido en uno de los instrumentos más usados para validar los modelos que tratan de explicar cómo ocurre la difusión en los sistemas confinados.

3.5. Tiempo promedio de sobre vivencia para un canal cónico

Un canal cónico tal y como se muestra en la Figura 3.1 se puede realizar la caminata de dos maneras, desde la región estrecha hacia la ensanchada o en dirección opuesta. Por la asimetría de la caminata se espera que el tiempo de sobre vivencia en cada una de estas direcciones sea diferente y refleje, la dependencia con la inclinación del cono. En vez de resolver la Ec. (3.29), se resolverá aquella relacionada con la ecuación de Fick-Jacobs.

$$\frac{1}{w(x_0)} \frac{\partial}{\partial x_0} w(x_0) \frac{\partial}{\partial x_0} \tau(x_0) = -1 \quad (3.34)$$

sujeta a ciertas condiciones de frontera. Para el canal cónico de longitud L vamos a fijar las condiciones siguientes en el caso cuando se lleva acabo la caminata desde la abertura menor hasta la mayor, que denotaremos por $(n \rightarrow w)$.

1. La partícula inicia su recorrido en la pared del canal, es decir, $x_0 = 0$, por lo tanto no tarda ningún tiempo en regresar a la posición inicial. Por lo tanto en este caso se debe de cumplir la siguiente condición.

$$\tau(x_0) |_{x_0=0} = 0 \quad (3.35)$$

2. Las partículas que han alcanzado la frontera $x = L$ tardarán un tiempo en regresar a la posición inicial $x_0 = 0$ que equivale al tiempo de sobre vivencia de la partícula en el canal. Entonces, si las partículas recorren toda la longitud del canal, por definición pasarán el mayor tiempo posible dentro del canal y τ tendrá un máximo en $x_0 = L$, por lo tanto la segunda condición de frontera esta dada por.

$$\frac{d}{dx_0} \tau(x_0) |_{x_0=L} = 0 \quad (3.36)$$

Si el recorrido se llevaba acabo en el sentido opuesto, es decir de $(w \rightarrow n)$, de manera análoga al recorrido $(n \rightarrow w)$ se tiene las siguientes condiciones de frontera.

$$\tau(x_0) |_{x_0=L} = 0 \quad (3.37)$$

$$\frac{d}{dx_0} \tau(x_0) |_{x_0=L} = 0 \quad (3.38)$$

Entonces la solución de (3.34) con $w(x) = \pi(1 + mx)^2$, $m > 0$, se puede demostrar que se llega a la siguiente solución.

$$\tau(x_0) = A - \frac{B}{m(1 + mx)} - \frac{x_0}{3mD_0} - \frac{x_0^2}{6D_0} \quad (3.39)$$

Donde las constantes A y B se determinan con las condiciones mencionadas arriba. Para el recorrido en la dirección $(n \rightarrow w)$, se encuentra que el tiempo medio de sobre vivencia en el canal cónico esta dado por.

$$\tau_{(n \rightarrow w)}(x_0) = \frac{L^2(3 + mL)}{6D_0(1 + mL)} \quad (3.40)$$

En contraste la solución para la dirección opuesta $(w \rightarrow n)$, se encuentra que.

$$\tau_{(w \rightarrow n)}(x_0) = \frac{L^2(3 + mL)}{6D_0} \quad (3.41)$$

Como era de esperar, el tiempo de recorrido del canal depende de la pendiente del canal. Puede verse que el tiempo de primer arribo es mayor en la dirección que va de la abertura pequeña a la grande, $(n \rightarrow w)$, que en la dirección opuesta, $(w \rightarrow n)$. Lo anterior se debe a que la dirección $(n \rightarrow w)$ las partículas que difunden encuentran mayor restricción en las configuraciones posibles, lo que da sentido al concepto de barrera entrópica.

Para el caso del canal cilíndrico, haciendo $m = 0$, los tiempos de primer arribo dentro del canal son los mismos independientemente de la dirección del recorrido.

$$\tau_{cil}(x_0) = \frac{L^2}{2D_0} \quad (3.42)$$

Capítulo 4

Casos de estudio

4.1. Canal tipo serpentina

En este caso de estudio nos enfocamos al estudio del transporte asimétrico de partículas Brownianas pasivas confinadas en canales estrechos periódicos tipo serpentina. Este tipo de canales son modelados como canales periódicos limitados por cuellos de botella Hille [23]. Se ha mostrado que bajo ciertas condiciones, los canales estrechos corrugados delimitados por paredes suaves pueden ser reducidos a canales cuasi unidimensionales Daniel and Astruc [24], Corma [25]; la restricción para reducir el transporte de partículas a una dimensión, es que el cambio en el ancho del canal sea suave; sin embargo, en muchos casos esta suposición no se cumple. Diversos estudios teóricos y numéricos han reportado el transporte de partículas Brownianas en diversas geométricas de canales estrechos. La rectificación en canales corrugados ha sido estudiada por N. F. Sheppard and Straks [26], Santini et al. [27], mostrando que para una descripción mesoscópica de los fenómenos de transporte requiere de una generalización de la ley de Fick.

En años recientes se han estudiado canales asimétricos es decir aquellos cuya línea media no es constante, un limitado número de trabajos teóricos y numéricos están disponibles en la literatura. Estimaciones teóricas del coeficiente de difusión efectivo fueron reportadas recientemente P. S. Burada and Talkner [28], Hänggi and Marchesoni [29], Ghosh et al. [30], mostrando el rango de aplicación, tales estimaciones fueron evaluadas numéricamente.

Consideramos partículas Brownianas transportadas en dos dimensiones sobre cana-

les estrechos periódicos con línea media curvilínea y variando el ancho del canal. Usando canales con geometría sinusoidal limitados por las paredes del canal, simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin revelaron características interesantes sobre este tipo de canales formado por un número finito de celdas; es decir, la aparición de transporte asimétrico, esto es que las partículas Brownianas son transportadas preferencialmente en una dirección que en la opuesta. Se muestra numéricamente que el transporte asimétrico puede ser explicado por efectos combinados de mecanismos de transporte transitorio y la geometría asimétrica del canal.

4.1.1. Descripción del canal tipo serpiente

Consideramos partículas Brownianas sobreamortiguadas moviéndose en un canal periódico bidimensional, con línea media curvilínea y ancho estrecho variable, como se muestra en la Figura 4.1. Donde las paredes superior e inferior son modeladas por funciones sinusoidales dada por:

$$f_{up}(x) = \frac{1}{4} \left[(L_y + \Delta_y) - (L_y - \Delta_y) \cos \left(\frac{2\pi(x - \Delta_x)}{L_x} \right) \right] \quad (4.1)$$

$$f_{low}(x) = -\frac{1}{4} \left[(L_y + \Delta_y) - (L_y - \Delta_y) \cos \left(\frac{2\pi x}{L_x} \right) \right] \quad (4.2)$$

donde Δ_x y Δ_y corresponden al desplazamiento horizontal entre las paredes periódicas y la distancia mínima de la pared, respectivamente. El ancho del canal esta dado por $w(x) = f_{up}(x) - f_{low}(x)$, y la línea media del canal es $h(x) = \frac{(f_{up}(x) + f_{low}(x))}{2}$. Cuando $h(x) \rightarrow 0$ y $\Delta_x \rightarrow 0$, el canal que se forma corresponde a un canal simétrico.

Se hizo la variación del parámetro Δ_x en el rango $[0, 0.5]$, dando canales tipo serpiente con línea media diferente de cero, como se muestra en la Figura 4.2. Para Δ_x en el rango $[0.5, 1.0]$, los canales que resultan son imágenes al espejo de los canales del rango $[0, 0.5]$. Por ello, es suficiente considerar la serie de canales obtenidos con el desplazamiento horizontal en el rango $[0, 0.5]$.

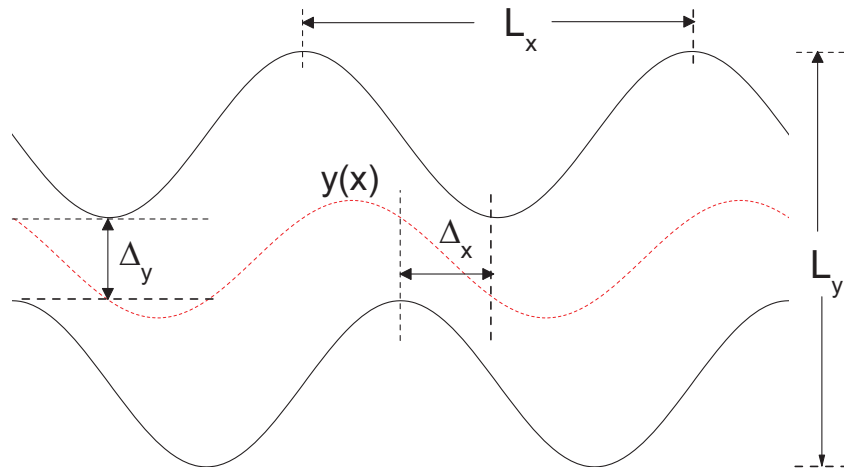


Figura 4.1: Esquema de los canales sinusoidales desplazados con desplazamiento vertical Δ_y , y desplazamiento horizontal Δ_x .

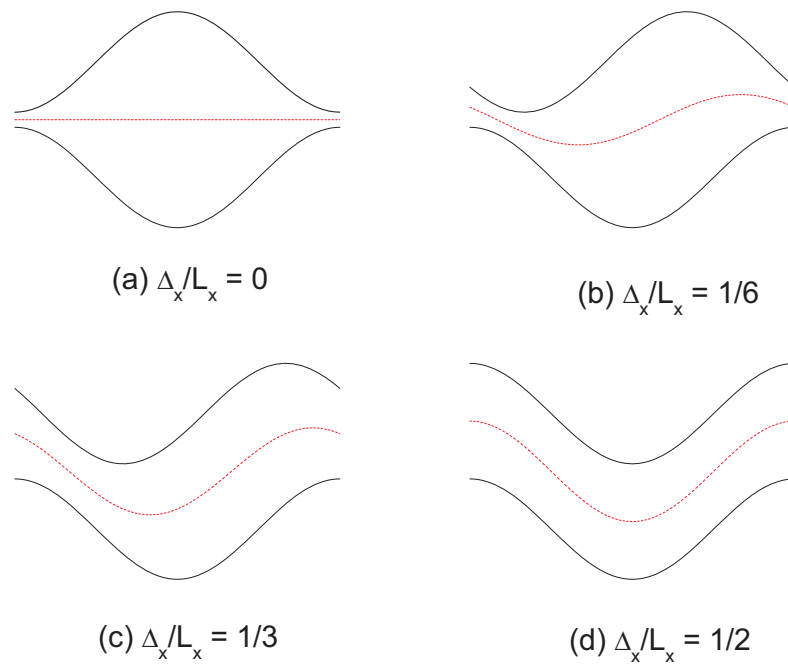


Figura 4.2: Geometría de canales sinusoidales para diferentes desplazamientos $\frac{\Delta_x}{L_x}$.

4.1.2. Modelo

Las partículas Brownianas son modeladas a través de la ecuación de Langevin en 2D

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_0}\xi(t) \quad (4.3)$$

donde $r(x, y)$ es el vector de coordenadas y $\xi(t) = [\xi_x(t) \ \xi_y(t)]$, tiene promedio cero, con ruido blanco Gaussiano con funciones de autocorrelación dadas por $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t')$, con $i, j = x, y$. La Ec. (4.3) fue integrada numéricamente usando el algoritmo de Milstein Kloeden and Platen [31]. Los promedios estocásticos se obtuvieron para un conjunto de 10^5 trayectorias con condiciones iniciales aleatorias.

Se fijaron los parámetros Δ_y, L_x, L_y y se estimaron las propiedades de transporte para desplazamientos horizontales en el rango $[0, 0.5]$, ya que estamos interesados en evaluar los efectos de la línea media diferente de cero para el transporte de partículas Brownianas en la dirección x . Para cuantificar las propiedades de transporte se calculó el tiempo de escape denotado por T_{FP} , el cual es el tiempo requerido para que una partícula cruce el canal de un límite a otro. El tiempo de escape se calculó mediante la colocación de la partícula en el límite izquierdo o derecho y permitiendo que la partícula se mueva hasta alcanzar el límite contrario del canal. De esta manera, se usaron como condiciones iniciales, que las partículas están distribuidas aleatoriamente en el límite izquierdo del canal ($x = 0$) o en el límite derecho del canal ($x = L_x$). Para cada partícula el tiempo en el cual la integración se termina sucede cuando la partícula cruza el límite opuesto donde inicio la caminata. Se calculó el tiempo promedio de escape $\langle T_{FP} \rangle$ para las 10^5 trayectorias, como se puede observar el inverso del tiempo de escape promedio, se define como flujo de partículas es decir, el número de partículas que cruzan del canal desde la un límite a otro del canal, es decir, $J = \frac{1}{\langle T_{FP} \rangle}$.

4.1.3. Resultados

En la secuencia sin perder generalidad, la longitud unitaria ($L_x = L_y$) se utilizó con un paso de integración de 10^{-5} en unidades de tiempo. La precisión de las simulaciones numéricas se evaluó contra las predicciones teóricas de Kalinay, para el tiempo promedio de primer arribo (MFPT) de canales asimétricos Kalinay [1]. De esta manera fijamos $\Delta x = 0$ con el fin de obtener un canal simétrico (es decir un canal con línea media recta). De acuerdo con el esquema de la Figura 4.1, la Ec.(2.19) del trabajo de Kalinay para el tiempo de primer arribo puede ser escrita como:

$$T_{MFPT} = \int_0^{L_x} \frac{\Omega(x)}{f(x) D_{ef}(x)} dx \quad (4.4)$$

donde $f(x) = -\frac{1}{4} \left[(L_y + \Delta_y) - (L_y - \Delta_y) \cos\left(\frac{2\pi x}{L_x}\right) \right]$ y $\Omega(x) = \int_0^x f(x') dx'$. La difusividad efectiva que depende de la posición se puede tomar de la propuesta por Reguera and Rubí [19].

$$D_{ef}(x) = \frac{1}{\left(1 + f'(x)^2\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (4.5)$$

Usando la regla de Simpson para la integración de Ec. (4.4). La Figura 4.4 presenta el tiempo medio de primer arribo (MFPT) como función del desplazamiento vertical normalizado $\frac{\Delta_y}{L_x}$. Los resultados se comparan con simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin (4.3). Una buena concordancia entre las predicciones obtenidas a partir de la predicción de Kalinay Ec. (4.4) y las simulaciones de dinámica Browniana. A medida que aumenta el ancho del canal, las partículas Brownianas encuentran menos obstrucciones del canal para moverse libremente antes de golpear con el límite de la salida. De esta manera como se puede observar en la Figura 4.4, el MFPT disminuye monótonamente con el desplazamiento vertical. La validez de la simulación de dinámica Browniana se puede comprobar con el valor asintótico teórico para un canal sin obstrucciones. En tal caso, el MFPT puede obtenerse de Ec. (4.4) con $f(x) = constante$ y $D(x) = D_0$, dando $\frac{L_x^2}{2D_0} = 0.5$. Se observa que tanto la simulación de dinámica Browniana y la predicción teórica de Kalinay convergen al valor esperado de 0.5.

En las Figuras. 4.2.a y 4.2.d se muestran los canales simétricos con desplazamientos

$\Delta_x/L_x = 0.0$ y $\Delta_x/L_x = 0.5$, es decir que la primera mitad del canal es la imagen en el espejo de la segunda mitad, y por lo tanto el tiempo de escape es independiente del límite en el que la partícula inició la caminata. Sin embargo esto no sucede para los casos asimétricos. En la Figura 4.3 se muestra la variación del ancho del canal $w(x)$ para cuatro valores diferentes del desplazamiento horizontal Δ_x/L_x , y como se observa $w(x)$ es una función simétrica con respecto al punto medio del canal $x/L_x = 0.5$

En la Figura 4.3 b. se presenta el promedio de los anchos como función del desplazamiento horizontal Δ_x/L_x , como se puede apreciar el canal tiene asimetría cero para $\Delta_x/L_x = 0$, y a $\Delta_x/L_x = 0.5$, aumenta con el desplazamiento horizontal a medida que se va alejando de estos valores, llegando a un valor máximo de asimetría para $\Delta_x/L_x \approx 0.25$. Los resultados de la Figura 4.3 b, sugieren que el transporte asimétrico puede existir en canales sinusoidales. Sospechamos que las partículas se transportan de forma más fácil en la dirección izquierda a derecha (LR) que en la dirección derecha a izquierda (RL). Para evaluar el transporte asimétrico se calcularon los tiempos de escape, así como los flujos, para tres valores diferentes del desplazamiento vertical Δ_y/L_x , en la Figura 4.1.3 se presentan las corrientes en las direcciones (LR y RL) como funciones del desplazamiento horizontal.

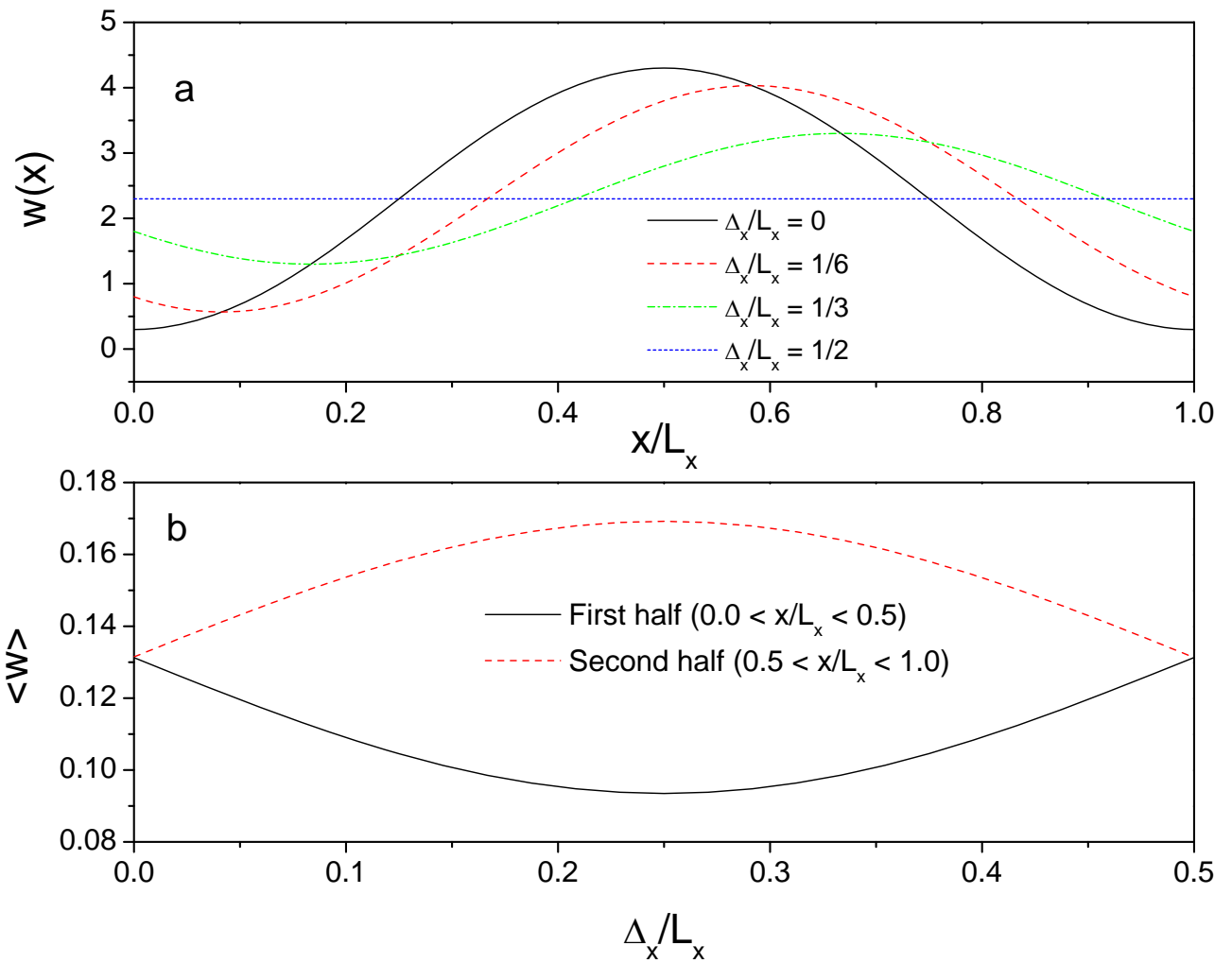


Figura 4.3: (a) Ancho del canal como función del eje x , para $w(x)$. (b) Promedio del ancho del canal para la primera mitad y segunda mitad del canal como función del desplazamiento horizontal Δ_x .

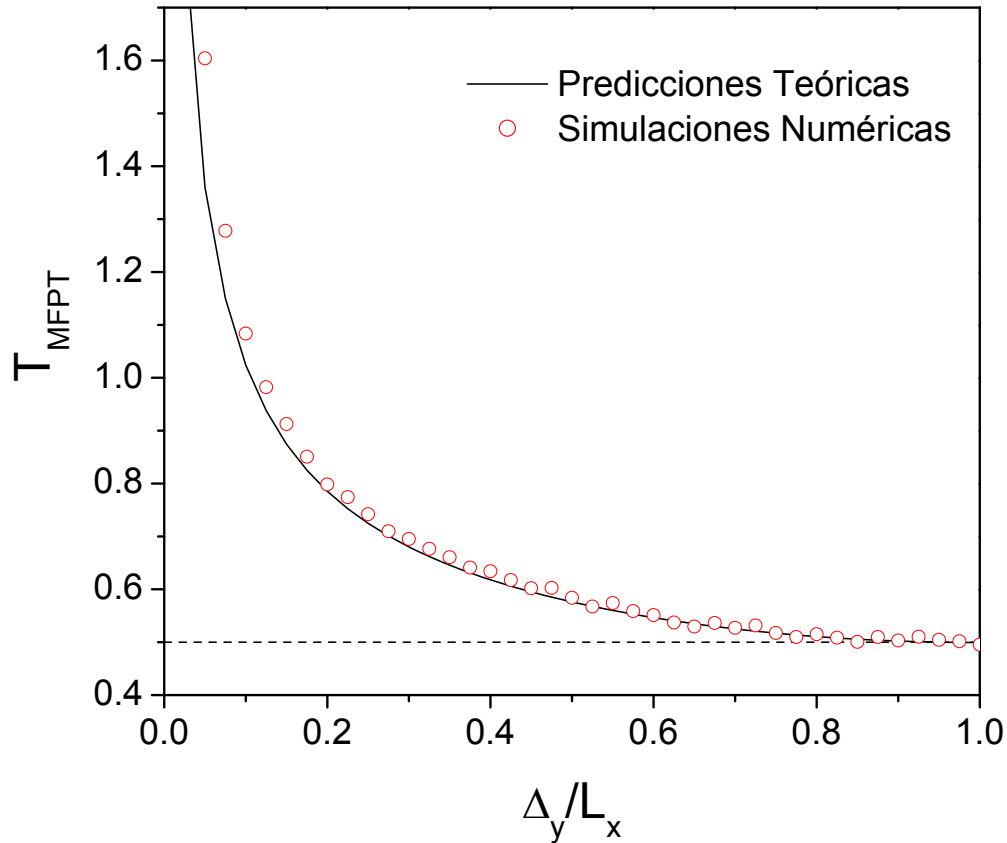


Figura 4.4: Comparación entre el MFPT estimado por simulaciones numéricas de la ecuación de Langevin y predicciones teóricas de Kalinay dadas por la Ec. (4.4).

En la Figura 4.1.3 se aprecia lo siguiente

1. La dependencia del flujo de partículas con Δ_y/L_x es no monótono, sin embargo muestra un mínimo para la dirección (RL) y un máximo para la dirección (LR). Lo que nos da una idea de que la máxima obstrucción para el transporte se encuentra en una zona entre el caso simétrico y los casos totalmente asimétricos. Como era de esperar los valores altos para la corriente en la dirección LR que en la dirección RL, ratifica que el desplazamiento horizontal en el canal induce al transporte asimétrico. Por otro lado se calculó el flujo no direccional, definida como $\frac{J_{RL}+J_{LR}}{2}$, mostrando un incremento no monótono con respecto al desplazamiento horizontal como se muestra en la Figura 4.1.3 a. Los valores bajos y altos para la corriente no direccional fueron encontrados para $\Delta_x/L_x = 0.0$ y $\Delta_x/L_x = 0.3$, respectivamente. En la Figura 4.1.3 a. nos indica que las mejores condiciones para el transporte de partículas Brownianas se muestran para un canal tipo serpentina en el cual el ancho es casi constante por otro lado para un

canal con $\Delta_x/L_x = 0.0$, presenta un comportamiento tipo cuello de botella lo que limita al transporte de partículas.

2. Se calculó el flujo neto de partículas definido por el término $|J_{RL} - J_{LR}|$, esto con motivo de saber la dirección en la que las partículas se mueven preferencialmente. Los resultados se presentan en la Figura 4.1.3.b mostrando valores altos de la corriente neta para valores del desplazamiento horizontal igual a $\Delta_x/L_x \approx 0.25$, lo que indica que las partículas se mueven hacia una dirección preferencialmente que en la otra.

3. Se obtuvo la relación de los flujos como, $\frac{J_{LR}}{J_{RL}}$ para cuantificar el transporte asimétrico, los resultados se muestran en la Figura 4.1.3 c, los resultados numéricos indican que el máximo transporte asimétrico está en el valor $\Delta_x/L_x \approx 0.25$. Entonces, un canal sinusoidal con desplazamiento horizontal $\Delta_x/L_x \approx 0.25$ se puede usar como rectificador de masas, es decir donde las partículas Brownianas se mueven preferencialmente en la dirección en la cual el ancho del canal incrementa.

Se hace notar que la Ec. (4.4) puede ser también utilizada para la predicción del MFPT para canales asimétricos. Para este fin, se debe usar una ecuación de difusividad efectiva que de cuenta de las asimetrías del canal. En un trabajo reciente, Dagdug and Pineda [32] utilizaron el método de proyecciones para derivar la siguiente ecuación para la difusividad efectiva en canales asimétricos.

$$D_{ef}(x) = \left[\frac{\arctan\left(y'_0(x) + \frac{w'(x)}{2}\right)}{w'(x)} - \frac{\arctan\left(y'_0(x) - \frac{w'(x)}{2}\right)}{w'(x)} \right] D_0 \quad (4.6)$$

Donde $w'(x)$ y $y'_0(x)$ son las derivadas del ancho del canal $w(x) = f_{up}(x) - f_{low}(x)$ y la línea media $y_0(x) = \frac{f_{up}(x) + f_{low}(x)}{2}$, respectivamente. La Ec. (4.6) puede ser usada en la ecuación de Kalinay (4.4) para predecir la asimetría en el flujo de partículas y comparar con las estimaciones numéricas como se muestra en la Figura 4.1.3. c. El MFPT en la dirección LR se calculó utilizando directamente la expresión $D_{ef}(x)$ Ec. (4.6) y para $w'(x)$ y $y'_0(x)$ Ecs. (4.1) y (4.2). El MFPT en la dirección RL se calculó de la misma manera después de aplicar cambio de coordenadas $x \rightarrow -L_x$. Las integrales se calcularon por medio de la regla de Simpson. En la Figura 4.1.3 se comparan los resultados numéricos con las predicciones teóricas para los tres valores diferentes del desplazamiento vertical $\frac{\Delta y}{L_x}$. Una buena concordancia entre las estimaciones numéricas y las predicciones teóricas se obtuvieron para desplazamientos horizontales más pequeños que aproxima-

damente 0.25. Para valores mayores del desplazamiento horizontal, las predicciones de las Ecs. (4.4) y (4.6) están por encima de los resultados numéricos para todos los valores del desplazamiento vertical $\frac{\Delta_y}{L_x}$. Es decir las diferencias más elevadas entre las predicciones teóricas y numéricas se encontraron para los canales con altas desviaciones de la línea media central cero. En términos de la geometría del canal mostrado en la Figura 4.2, las desviaciones más grandes se encuentran cuando el canal se acerca al asimétrico con una configuración similar a la de un canal serpentina. A su vez, esto sugiere que la predicción de la difusividad efectiva dada por la Ec. (4.6) carece de correcciones de orden superior dado que fueron obtenidos a partir del método de proyecciones.

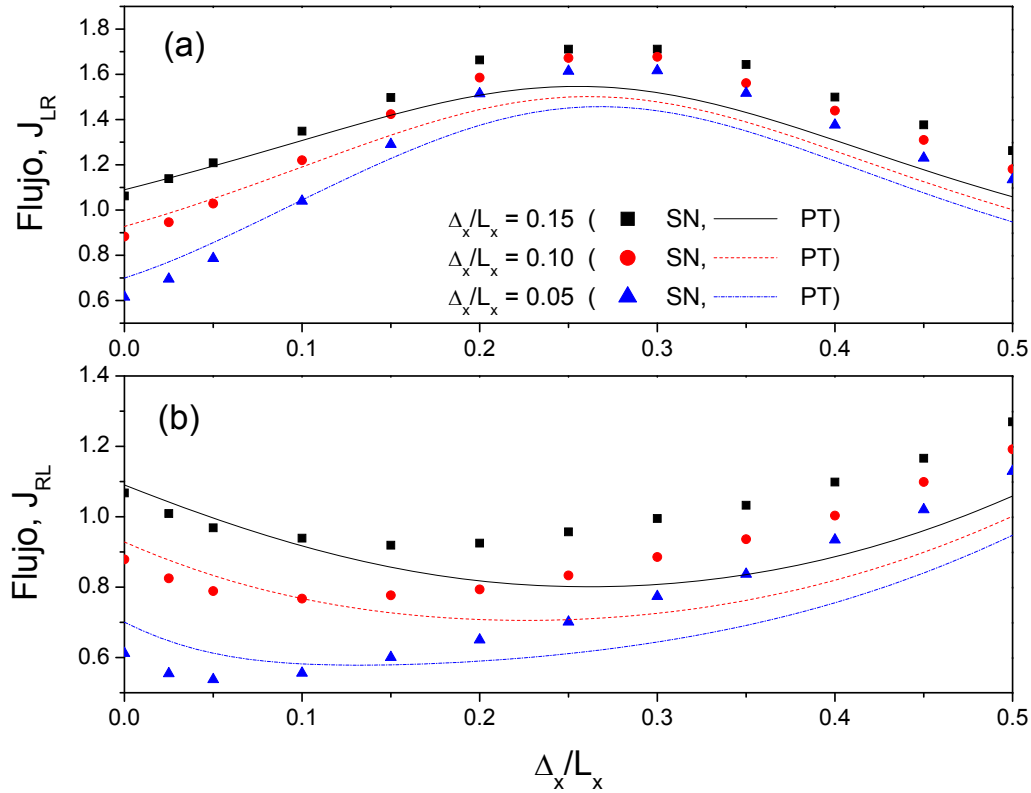


Figura 4.5: Flujo de partículas para las direcciones izquierda a derecha y de derecha a izquierda a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal $\frac{\Delta_x}{L_x}$.

Cuando $\Delta_y/L_x \rightarrow 0$ y $\Delta_x/L_x \rightarrow 0$, el canal tiende a bloquearse y las partículas no pueden pasar de una celda a otra, y por ello el flujo de partículas es cero; sin embargo con un pequeño desplazamiento horizontal se remueve el efecto de bloqueo, permitiendo el paso de las partículas entre celda y celda. Ahora cuando $\Delta_y/L_x \rightarrow \infty$ los efectos de corrugues desaparecen, en este caso las partículas se mueven sin restricciones de la geometría del canal.

Debemos aclarar que los resultados comentados anteriormente fueron obtenidos por una unidad de celda de longitud finita, donde el equilibrio de transporte Browniano es complicado alcanzarlo. Por ello, el transporte asimétrico se llevaba a cabo por la combinación de mecanismos transitorios y las asimetrías de la geometría del canal. Para tiempos muy largos, el equilibrio tiende a alcanzarse y con ello el transporte asimétrico deberá de desaparecer. En la Figura 4.1.3 se presentan los resultados de simulaciones numéricas con una, dos y tres celdas para un valor en el desplazamiento vertical igual $\Delta_y/L_x = 0.05$. Para una comparación entre canales con diferentes números de unidades de celda, se define el flujo de las partículas normalizadas, dado por $J = \frac{N_C}{\langle T_{FP} \rangle}$, donde N_C es el número de unidades de celda. El flujo asimétrico decrece con el número de unidades de celda para el transporte de partículas en el canal. La disminución del flujo asimétrico es causado por una mezcla de fenómenos de partículas que pueden ir y regresar entre cada unidad de celda; en el límite en el que el número de celdas es muy grande, las trayectorias de las partículas son mezcladas, dando como resultado la desaparición del transporte asimétrico.

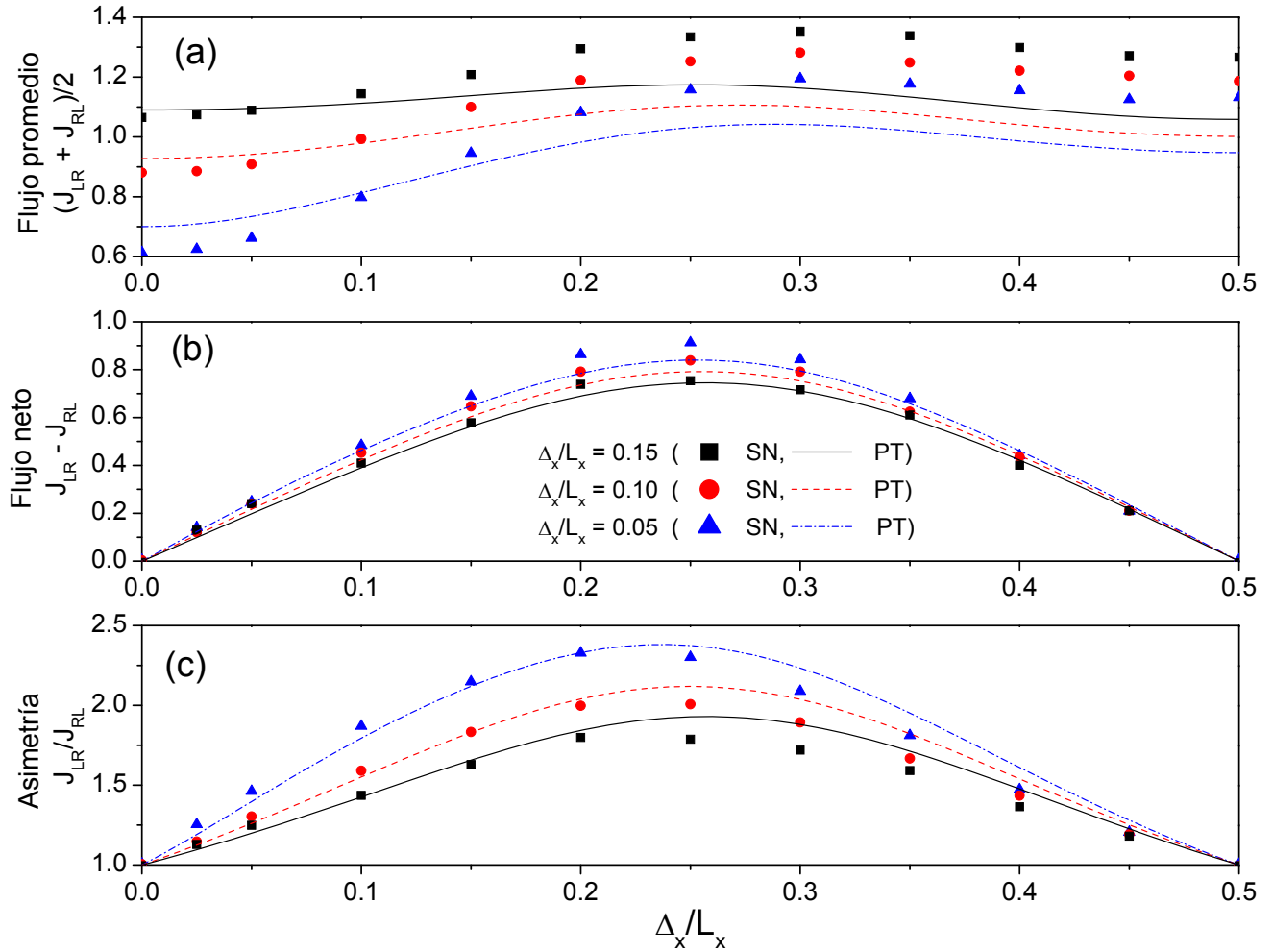


Figura 4.6: (a) Flujo de partículas no direccional a través de una celda unitaria, como función del desplazamiento horizontal. (b) Flujo neto calculada como la diferencia de ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico cuantificado como la relación entre las corrientes de izquierda a derecha y de derecha a izquierda.

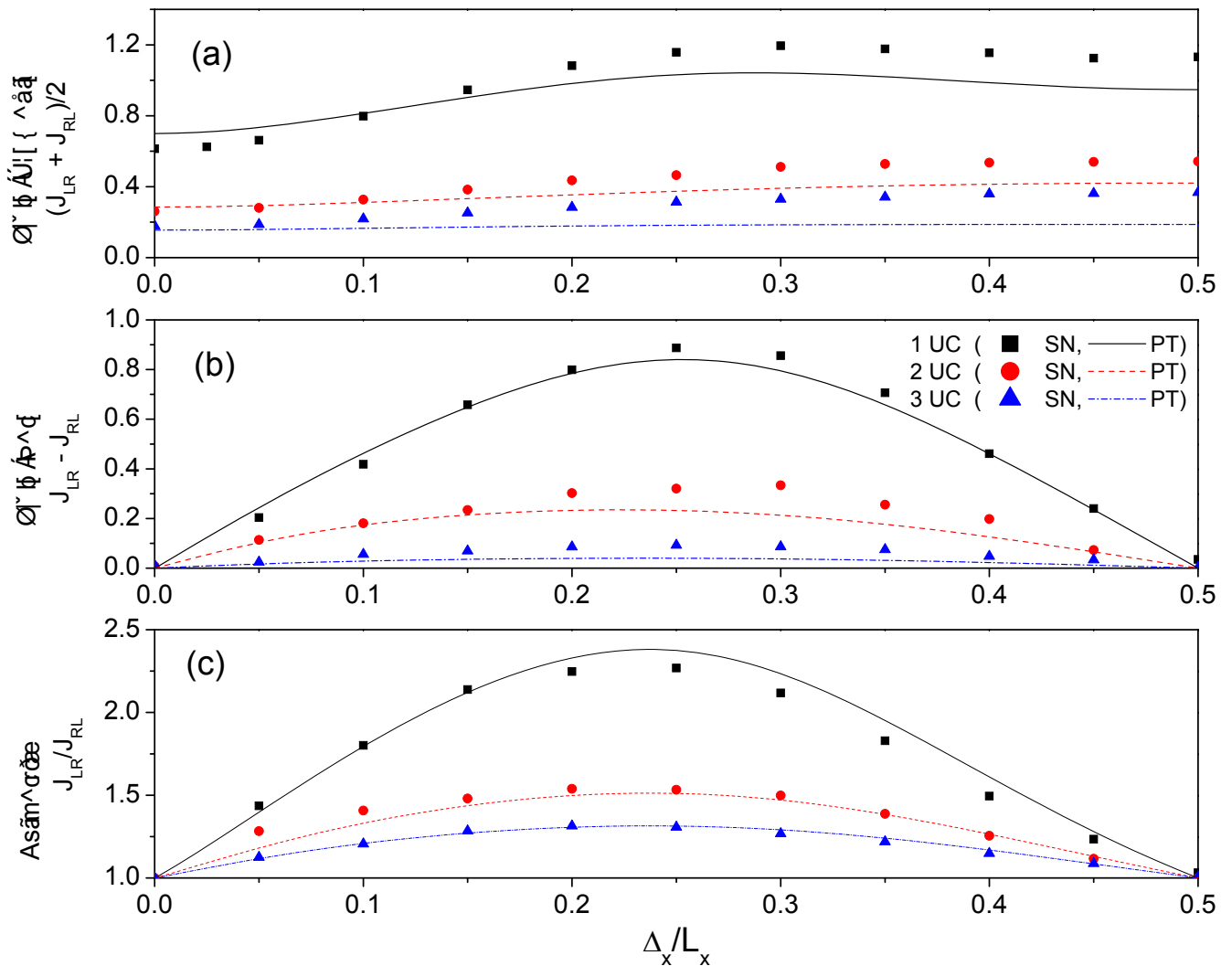


Figura 4.7: Propiedades de transporte para canales con desplazamiento vertical y diferentes valores de celdas unitarias. (a) Flujo de partículas no direccional para uno, dos y tres celdas unitarias. (b) Flujo de partículas neta calculada como la diferencia de corriente en ambas direcciones. (c) Transporte asimétrico calculado como la relación de corrientes entre transporte de izquierda a derecha y de derecha a izquierda.

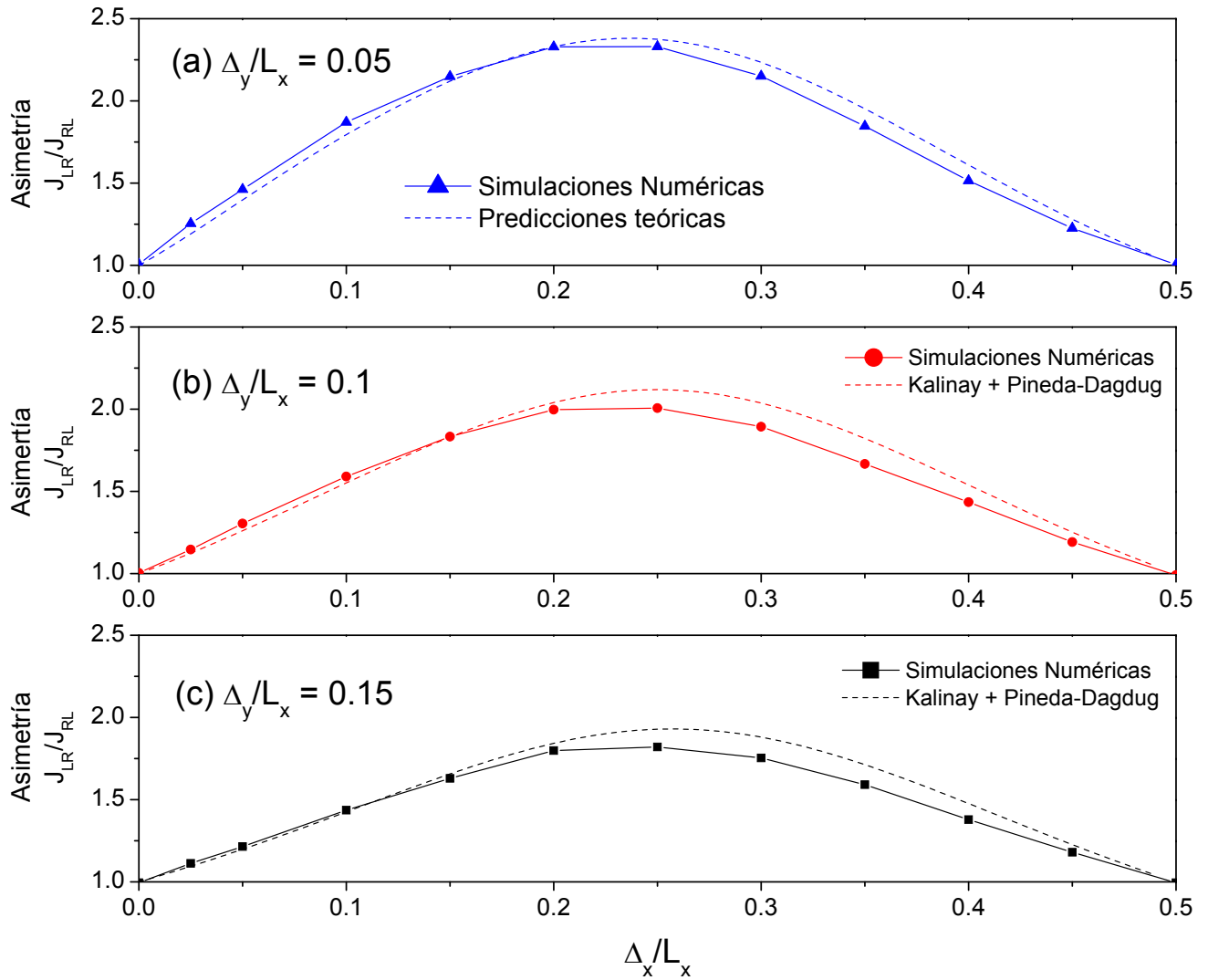


Figura 4.8: Comparación entre simulaciones numéricas descritas en la Figura 4.1.3.a y predicciones teóricas dada por Kalinay Ec.(4.4) con la estimación de la difusividad efectiva dada por Ec.(4.6).

4.1.4. Conclusiones

En este trabajo se estudió el transporte de partículas Brownianas sobreamortiguadas en dos dimensiones sobre canales corrugados con línea media curvilínea y variando el ancho del canal. Se tomó en cuenta canales formados por unidades de celda, los cuales mostraron que la variación del ancho puede introducir geometrías asimétricas, lo que nos lleva a un transporte asimétrico. El alto transporte asimétrico fue encontrado en una zona entre el canal simétrico y el canal tipo serpentina con ancho constante, a su vez se observó que el transporte asimétrico es reducido al aumentar el número de celdas unitarias, llevando con ello una tendencia hacia condiciones de equilibrio. Los resultados que se mostraron en este trabajo, muestran que las asimetrías pueden ser consideradas para aplicaciones tales como, la emisión controlada de drogas y la rectificación de partículas en canales corrugados.

4.2. Difusión asimétrica a través de un medio homogéneo a un medio poroso

Muchos sistemas naturales y prácticos el transporte difusivo de masa es llevado a cabo en medios formados por una región de fluido homogéneo y unido a un medio poroso saturado por el mismo fluido Beavers and Joseph [33]. Algunos ejemplos son los procesos de filtración, contaminación del agua subterránea, procesos de secado, separación por medio de membranas, etcétera. En general, las propiedades de transporte en la mayor parte del fluido son bien conocidas, diversos estudios teóricos y experimentales están disponibles. Por otra parte, esfuerzos importantes han sido desarrollados por vía experimental Kim [34], Hoogschagen [35], Currie [36] y teórica Wakao and Smith [37], Weissberg [38], Quintard [39] determinación de difusividades efectivas para medios porosos homogéneos. Sin embargo, la descripción de la difusión de partículas alrededor de la inter-región fluido-poro ha tenido menos atención debido a la dificultad de entender los efectos geométricos en la región de transición de los parámetros efectivos de transporte. En particular, fuertes variaciones de las propiedades del medio poroso (porosidad) y parámetros de transporte (difusividad) alrededor de la inter-región del medio fluido-poro, impidiendo la derivación de modelos que describan el fenómeno difusivo.

Resultados experimentales que describan el transporte difusivo a través de las interfaces del medio fluido-poro son muy escasos. Recientemente resultados experimentales han mostrados evidencia del transporte asimétrico de trazadores a través de las interfaces entre diferentes materiales Schwartz et al. [40], Brian Berkowitz and Scher [41]. Los resultados de estos trabajos muestran que la migración de trazadores del medio fino al medio grueso son significativamente más rápidos que en la dirección opuesta. En años recientes se han modelados estos sistemas. El enfoque de un dominio considera al medio poroso como un continuo con coeficientes de transporte efectivos, y la transición del fluido al medio poroso se llevaba a cabo a través de propiedades de transición continua, tales como la difusividad y porosidad Valdes-Parada et al. [42]. En contraste, el enfoque de dos dominios describe el medio poros y el fluido de acuerdo con las propiedades inherentes de cada región. Contrariamente a la aproximación de un dominio, un problema de la concordancia modelo para un par el transporte en ambas regiones homogéneas necesita ser tratado, resultando en los llamados condiciones de salto Valencia-Lopez et al. [43]. Estas condiciones de salto a menudo contienen coeficientes que dependen de la geometría local de la inter-región. Con este fin se han propuesto algunos enfoques aproximados Chandesaris and Jamet [44]. En general, la derivación de los modelos ma-

croscópicos para describir la difusión entre un medio poroso y un fluido homogéneo se hace de técnicas de promediado del volumen, lo cual conduce a la formulación y solución de problemas de cerradura vinculado a parámetros de transporte efectivo Whitaker [45].

La región entre un medio poroso y un fluido homogéneo implica comúnmente parámetros de la geometría (por ejemplo porosidad) y de transporte (por ejemplo difusividad efectiva). A pesar de la importancia de estos sistemas para la natural y la aplicación, los estudios que describen los efectos de la fuerte en el transporte difusión de partículas pasivas siguen faltando.

Motivados por eso, el objetivo de este trabajo es:

- Simulaciones de caminatas aleatorias para obtener ideas en los efectos de las interfases en el transporte difusivo de partículas pasivas. En analogía con experimentos recientes para columnas empacadas Schwartz et al. [40], las curvas de penetración muestran que la migración de trazadores del medio poroso hacia el fluido homogéneo es significativamente más rápido que en la dirección opuesta.

- Formular un modelo macroscópico para la difusión asimétrica a través de las interfases medio poroso- fluido. Esto es mostrando que el transporte asimétrico puede ser modelado como un fenómeno de convección inducido por la porosidad y y las transiciones de difusividad efectiva en la vecindad de las interfases.

En general, los resultados de este trabajo indican, que las transiciones en el medio puede dar lugar a interesantes efectos de transporte, que puede ser explotado para aplicaciones (por ejemplo rectificación de masas).

4.2.1. Métodos

Descripción del sistema

El sistema consiste de un medio poroso saturado en dos dimensiones y un fluido homogéneo. El medio poroso esta compuesto por obstáculos circulares que no se traslapan de radio R , distribuidos al azar en el segmento de la derecha. La Figura 4.9 presenta una descripción esquemática del sistema de medio poroso. A los trazadores se les permite moverse , ya sea desde la izquierda hacia la derecha o viceversa. Para un medio poroso con obstáculos circulares que no se traslapan, como se muestra en el lado derecho de la Figura 4.9, el calculo de la porosidad es una tarea fácil. De hecho, la porosidad esta dada por.

$$\varepsilon_f = \frac{L_x L_y - N_{obs} \pi R^2}{L_x L_y} \quad (4.7)$$

Se observa que $N_{obs}/L_x L_y$ corresponde al número promedio de obstáculos por unidad de área. En la siguiente sección, será necesario calcular las variaciones del medio poroso a lo largo de la dirección x . Para este fin la longitud del dominio L_x , es dividida en N_x tiras verticales de ancho $\Delta x = \frac{L_x}{N_x}$. Para cada tira, la porosidad debe ser calculada y promediada sobre las N_{conf} configuraciones del medio poroso. Para el calculo de la porosidad, en las secciones de obstáculos circulares se retienen dentro de una franja dada. De esta manera una ecuación similar a la Ec. (4.7) no puede ser usada. Para abordar esta cuestión se debe tomar ventaja de la geometría rectangular de las tiras verticales para estimar la porosidad por medio de un muestreo aleatorio no correlacionado. Esto se hace la siguiente manera: Generar M_{ran} pares de número uniformemente distribuidos (r_x, r_y) , con $r \in (x, x + \Delta x)$ y $r \in (0, L_x)$. La pareja aleatoria (r_x, r_y) se utiliza para el muestreo de la tira con respecto a las secciones de los obstáculos circulares retenidos dentro de la tira con limites izquierdo y derecho x y $x + \Delta x$, respectivamente. Sea $M_{ran}^{obs} < M_{ran}$ el número de números aleatorios que golpean las secciones de los obstáculos circulares situados dentro la tira considerada. Entonces, una estimación de la porosidad esta dada por

$$\varepsilon_f = \frac{M_{ran} - M_{ran}^{obs}}{M_{ran}} \quad (4.8)$$

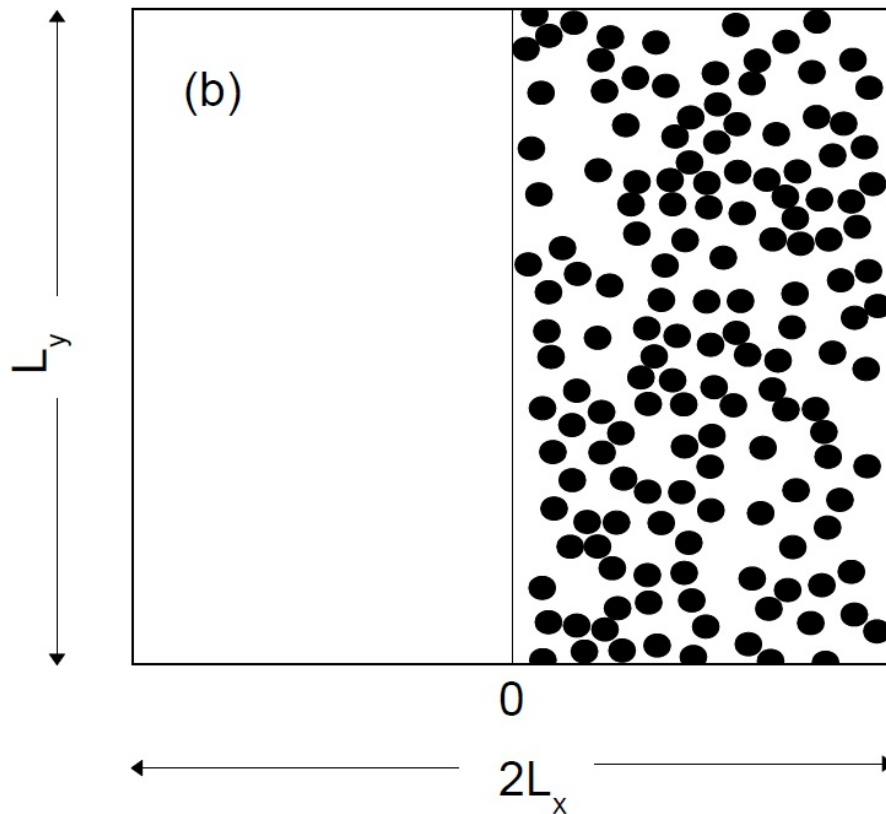


Figura 4.9: Esquema del sistema de transporte. El medio poroso es representado por los obstáculos circulares sin traslape.

Para un valor suficientemente grande de M_{ran} , de los pares uniformemente distribuidos ofrece una buena muestra de los obstáculos que aparecen en la tira. Para la obtención de una estimación estadística significativa de la porosidad, la estimación dada por la Ec. (4.8) se promedia sobre un número suficientemente grande de N_{conf} configuraciones de medio poroso. Después de probar algunos valores para geometrías regulares (por ejemplo, círculos y cuadrados), se observó que los valores $M_{ran} = 10^7$ y $N_{conf} = 10^3$ pueden proporcionar estimaciones precisas de porosidad.

Simulación de trazadores Brownianos

El transporte difusivo es simulado por partículas Brownianas moviéndose libremente en el fluido y siendo reflejadas por los obstáculos. La dinámica de las partículas sobreamortiguadas es modelada a través de la ecuación de Langevin.

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_0}\xi(t) \quad (4.9)$$

Donde D_0 es la difusividad en el bulto donde $r(x, y)$ es el vector de coordenadas y $\xi(t) = [\xi_x(t), \xi_y(t)]$, tiene promedio cero, con ruido blanco Gaussiano con funciones de autocorrelación dadas por $\langle \xi_i(t)\xi_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t-t')$, con $i, j = x, y$. Ec. (4.9) fue integrada numéricamente usando el algoritmo de Milstein. Los promedios estocásticos se obtuvieron para un conjunto de trayectorias con condiciones iniciales aleatorias. El tamaño de paso fue de $\Delta t = 10^{-5}$, así que $\sqrt{2D_0\Delta t} \ll 1$. El valor $D_0 = 1$ fue usado para las simulaciones numéricas. Para simular las partículas cruzando el fluido homogéneo al medio poroso, las condiciones iniciales fueron distribuir las partículas aleatoriamente, en el lado correspondiente para $x = -L_x$ (resp. $x = L_x$) para cruzar del fluido homogéneo al fluido heterogéneo (resp., del medio poroso al fluido homogéneo). La asimétrica se calculó como la relación de tiempos de escape dada por.

$$\alpha = \frac{\langle T_{HFPM} \rangle}{\langle T_{PMHF} \rangle} \quad (4.10)$$

Donde $\langle T_{HFPM} \rangle$ (resp. $\langle T_{PMHF} \rangle$) es el tiempo medio de cruce para el transporte del fluido homogéneo al medio poroso (resp., del medio poroso al fluido homogéneo) fue calculado para 10^5 trazadores y 200 configuraciones del medio poroso con la misma porosidad. Para un valor $\alpha = 1$ de indica que a las partículas les toma el mismo tiempo cruzar de un sistema a otro en cualquier dirección.

4.2.2. Resultados y discusiones

En lo que sigue, para una configuración homogénea de medio fluido-poroso tal como se describe por la Figura 4.9 , los tiempos promedio de cruce en las direcciones HFPM y PMHF se calculan mediante el procedimiento descrito anteriormente. En principio, los obstáculos de radio R y las longitudes horizontal L_x y vertical L_y pueden afectar los resultados de las simulaciones numéricas. Puesto que estamos interesados en el transporte a lo largo de la dirección axial es suficiente fijar un valor grande de L_y para reducir los efectos de frontera. Las simulaciones numéricas para un gran número de radio de obstáculos indican que para $L_y \geq 5$ las estimaciones apenas se ven afectadas por las fronteras $y = 0$ y $y = L_y$. De esta manera, la longitud $L_y = 5$ se utilizó para todas las simulaciones.

Como paso previo, vamos a describir el comportamiento de las curvas para una ejemplo ilustrativo. Considere la longitud $L_x = 2$, la porosidad $\varepsilon_f = 0.80$ y el número de obstáculos $N_{obs} = 20$. El radio correspondiente de los obstáculos es $R = 0.08$. La Figura 4.2 presenta el perfil de avance para ambas direcciones de transporte HFPM y PMHF. Estas curvas se obtuvieron con la distribución de los tiempos de cruce para 10^5 trazadores sobre 10^3 configuraciones aleatorias de medio porosos . Además, los tiempos de cruce se normalizaron con respecto a al tiempo medio teórico de cruce para el medio no poroso, que está dada por $T_0 = \frac{L_T^2}{D_0}$ donde $L_T = 2L_x$ es la longitud total que debe ser cruzada por los trazadores. Las curvas pueden ser descritas como distribuciones Gaussianas que están presentadas por líneas continuas en la Figura 4.2. La curva HFPM tiene un pico mas bajo y es mas amplio (mas dispersa) que el correspondiente a la curva PMHF. Esto sugiere la presencia de un retardo importante de las partículas que se mueven en la dirección HFPM. En otras palabras, los trazadores que migran través del segmento de fluido homogéneo encuentran una resistencia adicional para el cruce de la interfaz y entrar en el segmento de medio poroso. Por lo tanto, la acumulación de trazadores en la interfaz provoca una lenta liberación en el segmento de medio poroso, que conduce a un retardo de tiempo y una curva más. Los perfiles de la concentración promedio de trazadores se denota por c_f , se presentan en la Figura 4.11. Estos perfiles se obtuvieron mediante por conteo del número de veces que las partículas pasaban en una posición horizontal dada, y normalizada con respecto al número de trazadores y con respecto a la porosidad local. El procedimiento anterior se promedio sobre 10^3 configuraciones de medio poroso. Se observa que la concentración de residencia c_f es continua en la interfase para ambas direcciones, lo que indica la conservación de la masa relativa es continua. Cabe señalar que la concentración promedio de trazadores es relativa a todo el espacio (incluyendo obstáculos) denotada por c , se utiliza comúnmente para mediciones ex-

perimentales Schwartz et al. [40]. Estas concentraciones promedio están relacionadas por $c = \varepsilon_f c_f$. Dada la configuración del sistema de transporte con el cambio brusco de porosidad en la interfaz, es muy probable que las mediciones experimentales de concentración de residencia de trazadores muestre una discontinuidad en las interfases. Sin embargo al hacer referencia a la concentración de la saturación de fluido, la concentración de trazadores esta en línea con los argumentos de conservación de la masa. Los efectos del radio R y la longitud horizontal L_x en el transporte asimétrico se evaluaron con respecto a la porosidad del medio poroso. Para una longitud $L_x = 5$ constante y cuatro diferentes valores para el numero promedio de obstáculos por unidad de área $\frac{N_{obs}}{L_x L_y}$, la Figura 4.2a presenta el comportamiento del transporte asimétrico con respecto a la porosidad. Recordemos que la porosidad esta dada por ε_f , la relación entre en numero de obstáculos y el radio esta dado por la Ec. (4.7). El transporte asimétrico presenta un comportamiento monótono decreciente con respecto a la porosidad. Como mas obstáculos se coloquen en el segmento del medio poroso, el transporte asimétrico muestra un ligero aumento para valores de porosidad pequeños. Esto significa que los trazadores encuentran un aumento en la resistencia cuando se mueven en la dirección HFPM que en la dirección PMHF. Este efecto se puede explicar por un aumento en la tortuosidad a medida que crece en numero de obstáculos dentro del medio poroso.

Como era de esperar, en el limite $\varepsilon \rightarrow 1$ cuando la porosidad (no hay obstáculos en el segmento de la derecha) el transporte asimétrico desaparece ($\alpha = 1$). Para $\frac{N_{obs}}{L_x L_y} = 3$, en la Figura 4.2b muestra que el sistema con longitud L_x tiene solo un efecto marginal en el transporte asimétrico. De hecho el transporte asimétrico α permanece prácticamente invariable cuando se aumenta la longitud axial, lo que sugiere que la interfaz es la responsable de las diferencias de la difusión direccional de trazadores. Los resultados numéricos en la Figura 4.2 indican que, independientemente de la configuración del medio poroso, el transporte de partículas a través de la interfaz que implica el fluido homogéneo y el medio poroso es asimétrico. Es evidente que las partículas son sometidas a una resistencia adicional cuando se aproximan a la interfaz del segmento de fluido homogéneo. Los resultados anteriores han demostrado que los sistemas heterogéneos con subdominos que tienen que tienen diferentes propiedades de difusión pueden inducir asimetrías en el transporte de trazadores. Es decir los trazadores se mueven mas rápido en algunas direcciones donde encuentran la menor resistencia Lançon et al. [46] Tupper and Yang [47] Marchesoni [48] Alvarez-Ramirez et al. [49]. Se ha demostrado que las interfases heterogéneas pueden inducir un efecto de advención, que puede ser explotado para la rectificación de partículas Marchesoni [48] Alvarez-Ramirez et al. [49].

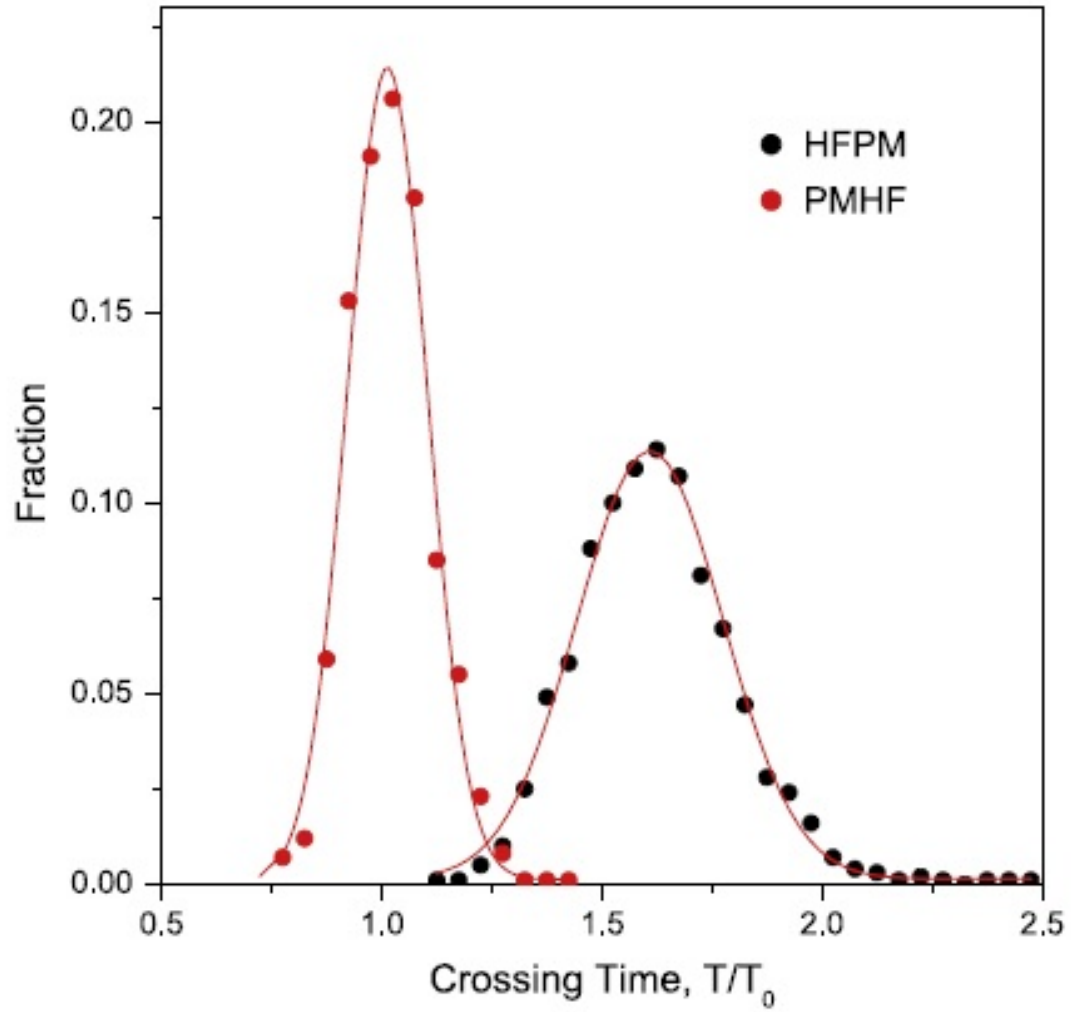


Figura 4.10: Perfil para el transporte en las direcciones HFPM y PMHF. La curva de HFPM es la curva con menor pico y más amplio (mas disperso) que el perfil del transporte PMHF.

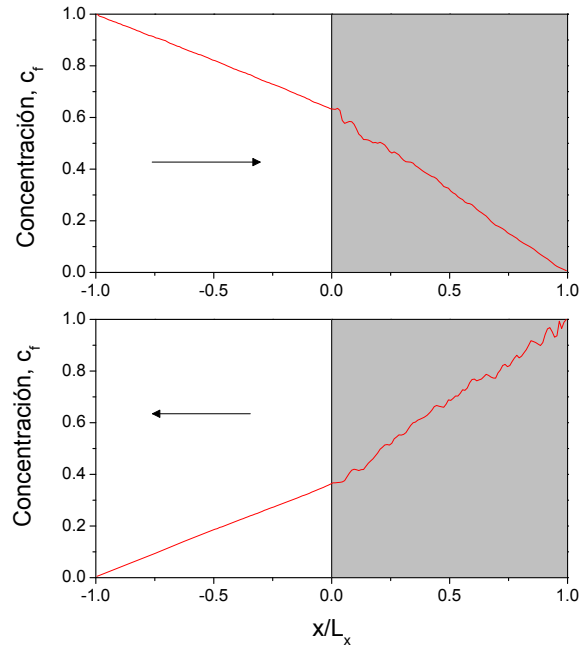


Figura 4.11: Perfiles de la concentración promedio de trazadores relativa al fluido saturado c_f .

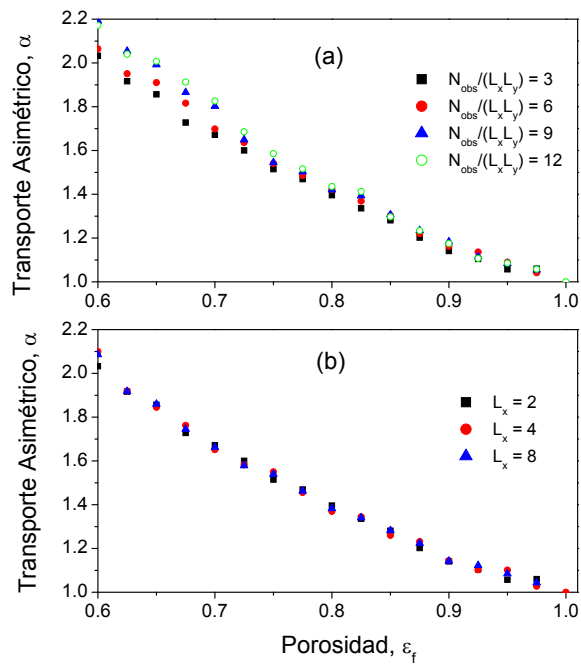


Figura 4.12: Transporte asimétrico con respecto a la porosidad como es afectado por a) el numero de obstáculo, y b) Longitud axial del sistema. La asimetría es alta como la porosidad decrece.

4.2.3. Modelado macroscópico

Teniendo en cuenta los resultados descritos anteriormente, un pregunta interesante es cómo contabilizar el transporte asimétrico por medio de un modelo macroscópico de difusión . Para abordar esta cuestión los resultados de aumento de escala para la difusión en medios porosos se describen en Valdes-Parada et al. [42]. El enfoque toma un volumen de promediado, digamos para una localidad arbitraria de un medio poroso donde la difusión tiene lugar. El uso del teorema del transporte Whitaker [45] y la solución del problema de cerradura para la concentración de salida con respecto a la concentraciones promediadas conducen a la siguiente ecuación de difusión valida en todas parte en el dominio del sistema.

$$\varepsilon_F(\mathbf{r}) \frac{\partial c_F}{\partial x} = \nabla \cdot (\varepsilon_F(\mathbf{r}) \mathbf{D}_{eff}(\mathbf{r}) \cdot \nabla c_F) \quad (4.11)$$

Donde \mathbf{r} es el vector de coordenadas espaciales dentro del sistema de transporte, y $\mathbf{D}_{ef}(\mathbf{r})$ es el tensor de difusividad efectiva, que se puede obtener a partir de la solución de un problema de Laplace para las variables de cerradura. Se remite al lector las referencias Valdes-Parada et al. [42]Whitaker [45] para mas detalles de la Ec. (4.11). Básicamente, Ec. (4.11) describe el comportamiento de la concentración promedio de escalas mas grandes que la escala característica porosa . Para un medio isotrópico poroso homogéneo donde la porosidad es casi constante , uno tiene que la Ec. (4.11) se convierte en una ecuación de difusión estándar para escalas macroscópicas . $\frac{\partial c_f}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 c_f$.

En principio, se deben considerar las coordenadas horizontales y verticales en la Ec (4.11) para describir el transporte de trazadores en el sistema descrito en la Figura 4.9. Sin embargo, mediante la imposición de las condiciones reflejantes en los límites superior e inferior, se espera no los desplazamientos verticales no tienen efectos en el transporte asimétrico a lo largo de la dirección axial. De esta manera, sólo consideramos la componente x en el tensor de difusión efectiva para la obtener el comportamiento de de la concentración a lo largo de la coordenada axial. Al hacer esto, se obtiene la siguiente ecuación restringida a la coordenada x :

$$\varepsilon_F(x) \frac{\partial c_F}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_F(\mathbf{x}) D_{eff}(x) \frac{\partial c_F}{\partial x} \right) \quad (4.12)$$

Ec. (4.12) se asemeja a la estructura de la ecuación de Fick-Jacobs que describe la difusión en un canal simétrico de ancho variable $w(x)$. La ecuación de Fick-Jacobs se obtiene mediante la proyección de la ecuación de difusión de dimensiones superiores en una dimensión a lo largo de la línea media central del canal Zwanzig [16] Reguera and Rubí [19] Kalinay and Percus [50]. Este procedimiento da la siguiente expresión para la concentración proyectada c .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ w(x) D_{ef}(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{c}{w(x)} \right] \right\} \quad (4.13)$$

Esta ecuación comparte la misma estructura con la Ec. (4.12) si se utiliza la concentración proyectada en relación con el líquido saturado en el canal, a saber $c_f = \frac{c}{w(x)}$. Esto conduce a la siguiente expresión:

$$w(x) \frac{\partial c_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ w(x) D_{ef}(x) \frac{\partial c_f}{\partial x} \right\} \quad (4.14)$$

De esta manera, el ancho del canal $w(x)$ desempeña el papel de la porosidad punto a punto $\varepsilon_f(x)$. Esta similitud no es sorprendente en absoluto, ya que, para una anchura máxima del canal tomando como un valor de referencia, $w(x)/w^*$ es la fracción de punto a punto del fluido saturado dentro del canal. La principal diferencia entre Ec. (4.12) y Ec. (4.14) es que en el modelo anterior la difusividad efectiva $D_{ef}(x)$ es estimada, resolviendo el problema de cerradura para una celda unitaria obtenida a partir del problema de promediado espacial Whitaker [45], mientras que el último modelo surge la difusividad efectiva de la solución del problema de proyección Zwanzig [16] Reguera and Rubí [19] Kalinay and Percus [50].

Estimación de las variaciones espaciales de la porosidad se puede obtener de, por ejemplo, los métodos de procesamiento de imágenes. Por otro lado, en lugar de tener una expresión directa de $D_{ef}(x)$, uno dispone de una expresión de la difusividad efectiva, es decir, $D_{ef}(\varepsilon_f(x))$. En la Figura 4.13 muestra las variaciones de la difusividad efectiva como función de la porosidad, para cuatro valores del promedio de número de obstáculos. Aquí, la porosidad fue controlada por el aumento del radio de los obstáculos. Los resultados de la difusividad efectiva se obtuvieron por el método estándar de cálculo de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio para un medio poroso dado. Cada estimación se obtuvo promediando sobre las 10^5 trayectorias de trazadores moviéndose

en un medio poroso aleatorio compuesto de celdas unitarias que contienen N_{obs} obstáculos circulares distribuidos al azar de radio $R = \sqrt{\frac{1-\varepsilon_f}{N_{obs}\pi}}$ (véase Ec. (4.7)). Como era de esperar la difusividad efectiva es una función creciente de la porosidad del sistema. Además, se puede observar una ligera disminución de la difusividad efectiva con el número de obstáculos. Este efecto se puede atribuir a un aumento de la tortuosidad en el medio poroso cuando se aumenta el número de obstáculos para el mismo valor de porosidad. La Ec. (4.12) puede ser reescrita como sigue:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} = v(x) \frac{\partial c_F}{\partial x} + \varepsilon_F(x) D_{eff}(x) \frac{\partial^2 c_F}{\partial x^2} \quad (4.15)$$

donde

$$v(x) = \frac{\left(D_{eff}(x) + \varepsilon_F(x) \frac{dD_{eff}(\varepsilon_F)}{d\varepsilon_F} \right) \frac{d\varepsilon_F(x)}{dx}}{\varepsilon_F(x)} \quad (4.16)$$

Interesantemente, la Ec. (4.15) corresponde al modelo de convección-dispersión donde la velocidad está dada por Ec. (4.16). Se tiene que $\frac{dD_{eff}(\varepsilon_F)}{d\varepsilon_F} > 0$. En la Figura 6 se presenta una estimación de las variaciones espaciales de la porosidad en la vecindad de la interfase, lo cual fue obtenido para 200 configuraciones y $\varepsilon_F \approx 0.81$ para el medio poroso del bulto. La porosidad muestra un cambio brusco para la transición de $\varepsilon_F = 1.0$ en el fluido homogéneo hacia $\varepsilon_F \approx 0.81$ para el medio poroso. Interesantemente la porosidad fue descrita por una función de Boltzman, como también se muestra en la Figura 4.12. Para la configuración descrita en la Figura 4.7, uno tiene que $\frac{d\varepsilon_F(x)}{dx} \leq 0$. Dado que $\varepsilon_F(x) > 0$ y $D_{eff}(\varepsilon_F) > 0$, se tiene que la velocidad $v(x) \leq 0$. Para $\varepsilon_F \approx 0.81$ en el medio poroso, la Figura 4.14 ilustra el campo de velocidades para la porosidad y los cambios de la difusión efectiva en la vecindad de la interfase. De esta manera, las partículas migran en la dirección HFPM con un campo de velocidad negativo hacia la vecindad de la interfase, en contraste con las partículas que migran en la dirección HFPM que migran con un campo de velocidad positivo.

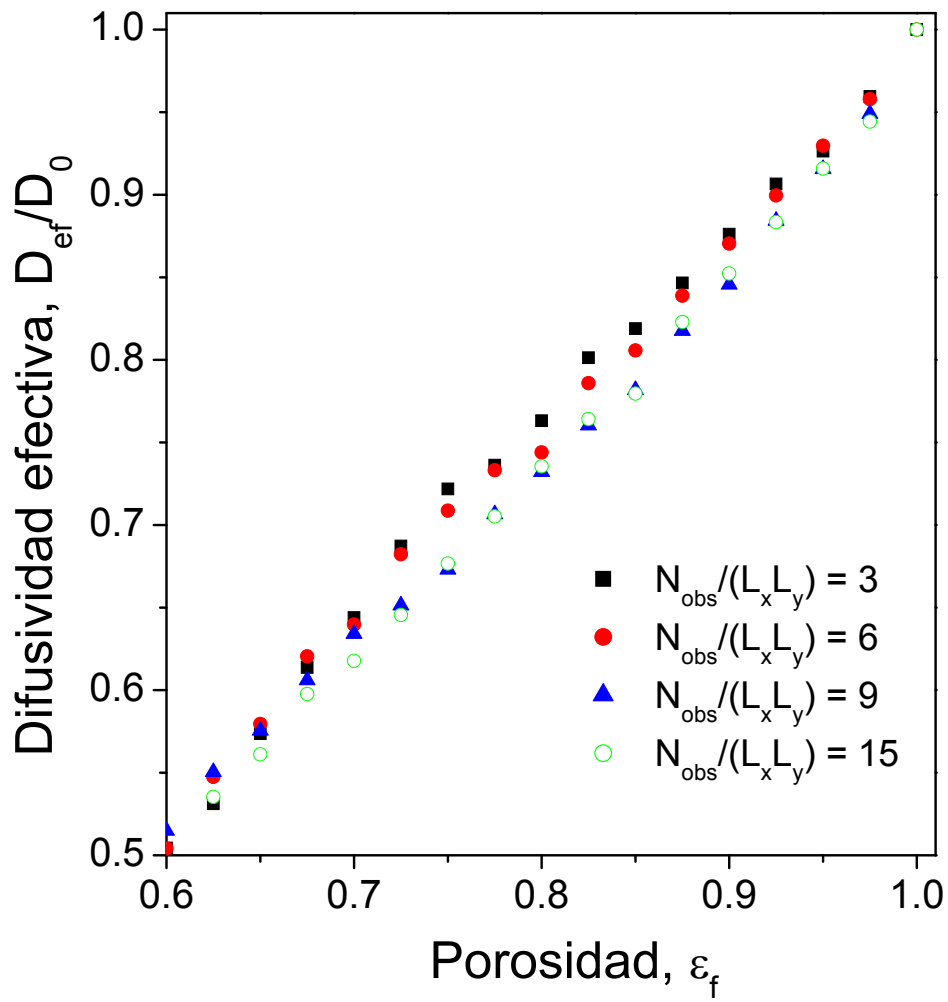


Figura 4.13: Estimación de las variaciones de la difusividad efectiva como función de la porosidad.

El modelo simple de difusión dado por la Ec. (4.12) fue numéricamente resuelta para comparar con los resultados obtenidos a partir de simulaciones de trazadores Brownianos. Para este fin, un dominio normalizado , fue considerado y se utilizó un esquema de diferencias finitas con nodos internos para la discretización del operador espacial. Las ecuaciones diferencial resultantes fueron integradas por medio del método de Runge-Kutta de orden 4/5 con un tamaño de paso de en unidades de tiempo. La condición de impermeabilidad fue impuesta en la frontera de entrada y se utilizó una diferencia finita central para discretizar con un nodo. La condición inicial se establece como cero para todos los nodos, excepto en el nodo de entrada, donde se utilizó una condición inicial distinta de cero. De esta manera similar, a la simulación de dinámica Browniana descrita en la sección 2, los trazadores se mueven lejos de la frontera de entrada para ser detectados en el límite de salida opuesto. Para , la Figura 8.a presenta el comportamiento de las curvas para el transporte en ambas direcciones. Las líneas de puntos verticales representan la ubicación temporal de la concentración máxima de salida. Similar a los resultados de la simulación Browniana en la Figura 2, un transporte asimétrico muestra que refleja el transporte más rápido en la dirección PMHF que en la dirección opuesta. El transporte asimétrico se estimó mediante el cálculo de los tiempos de cruce promedio, los resultados en función de la porosidad se muestran en la Figura 8.b. Curiosamente la estimación del modelo macroscópico Ec. (4.12) subestima el transporte asimétrico, con errores máximos del orden de 10 % para valores altos de porosidad. En general los resultados anteriores indican que el transporte asimétrico surge de una especie de resistencia dependiente de la interfaz. A su vez el mecanismo físico subyacente responsable de la asimetría de la difusión parece muy similar a la de barrera entrópica en un canal con ancho variable Rubi and Reguera [51].

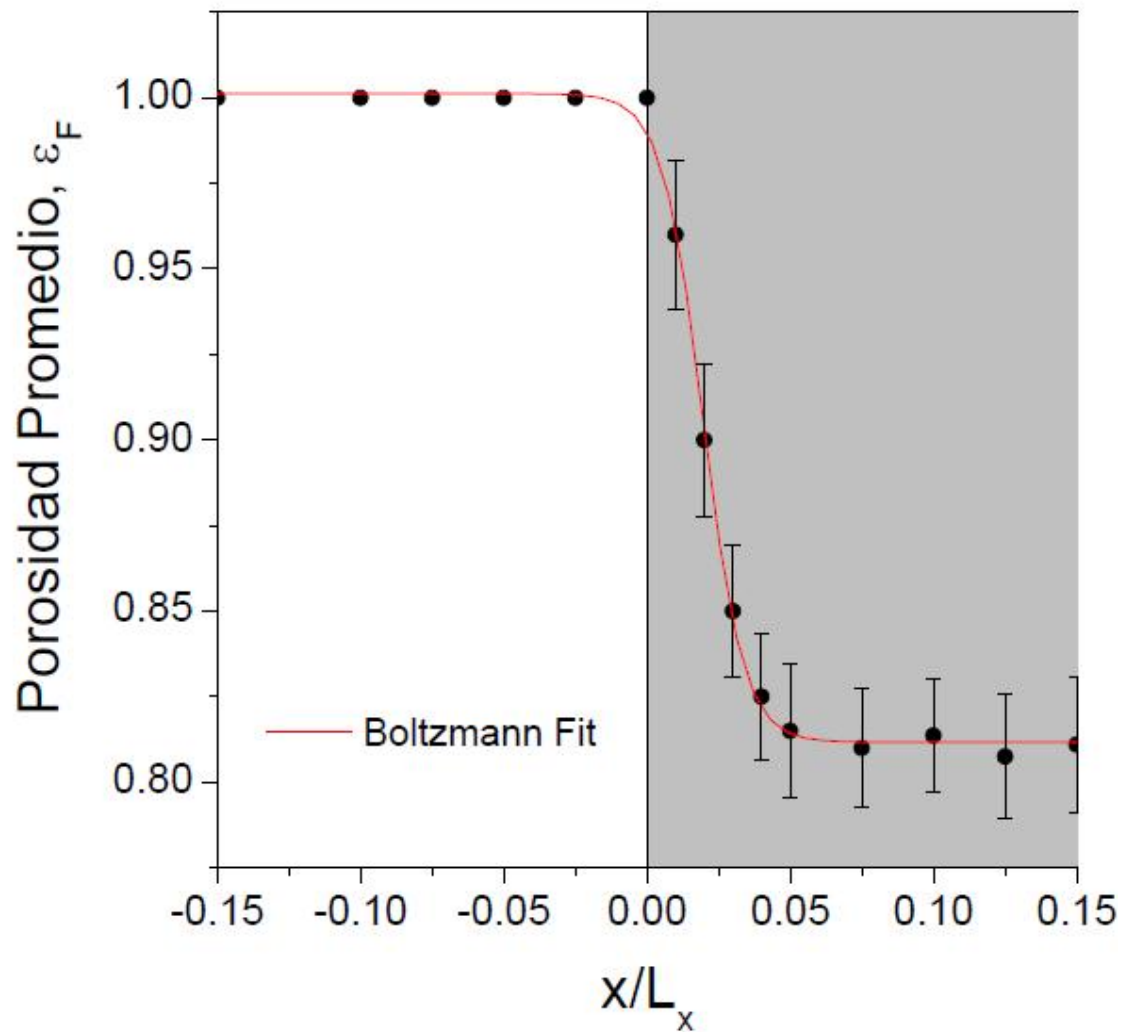


Figura 4.14: Estimación de las variaciones espaciales de la porosidad en la vecindad de la interfase, obtenida para un promedio de 10^3 configuraciones con $\varepsilon_F \approx 0.81$.

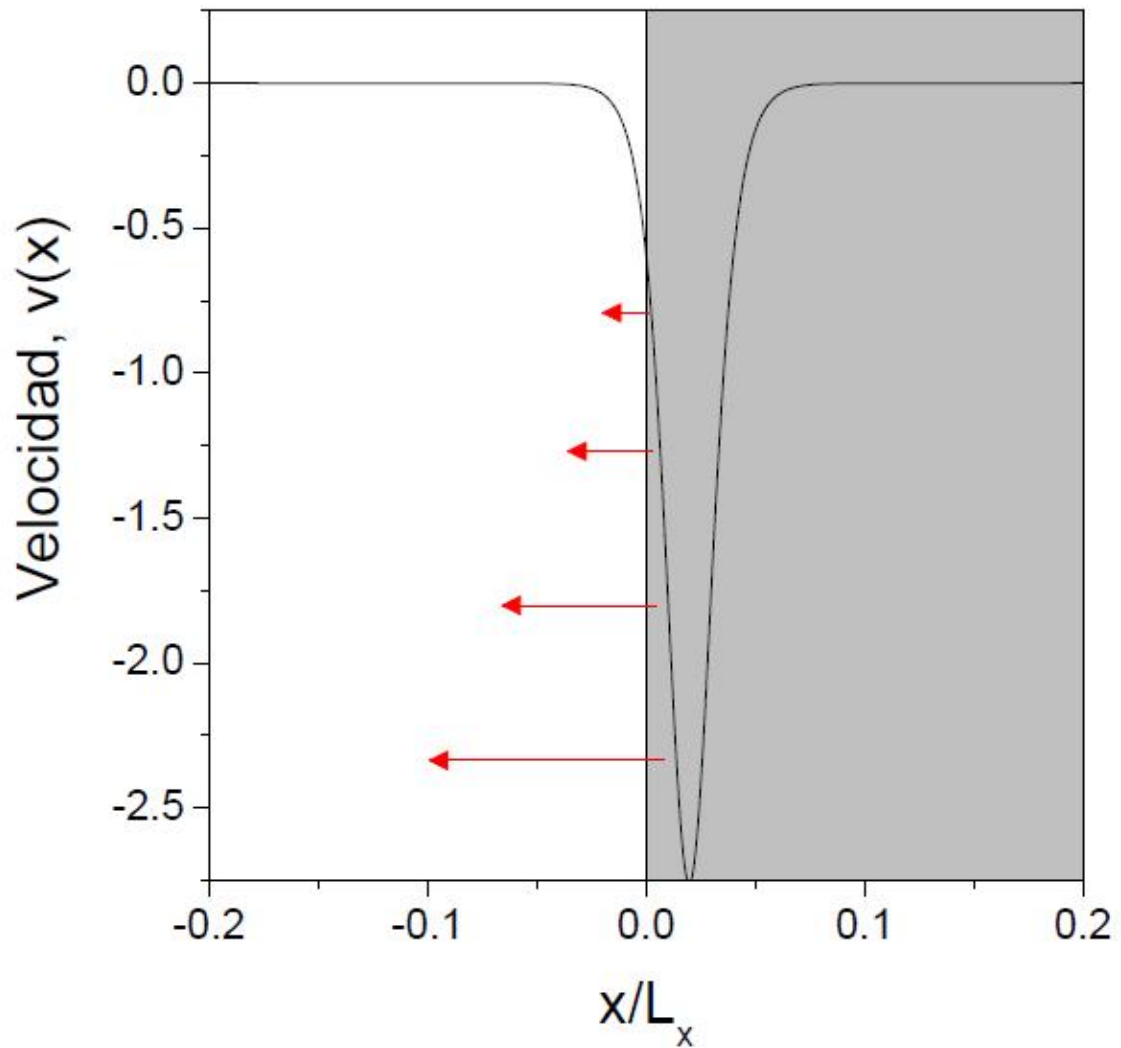


Figura 4.15: Campo de velocidad inducido por la porosidad y las transiciones de la difusividad efectiva en la interfase. El perfil de velocidad corresponde a las variaciones de la porosidad de la Figura 4.14.

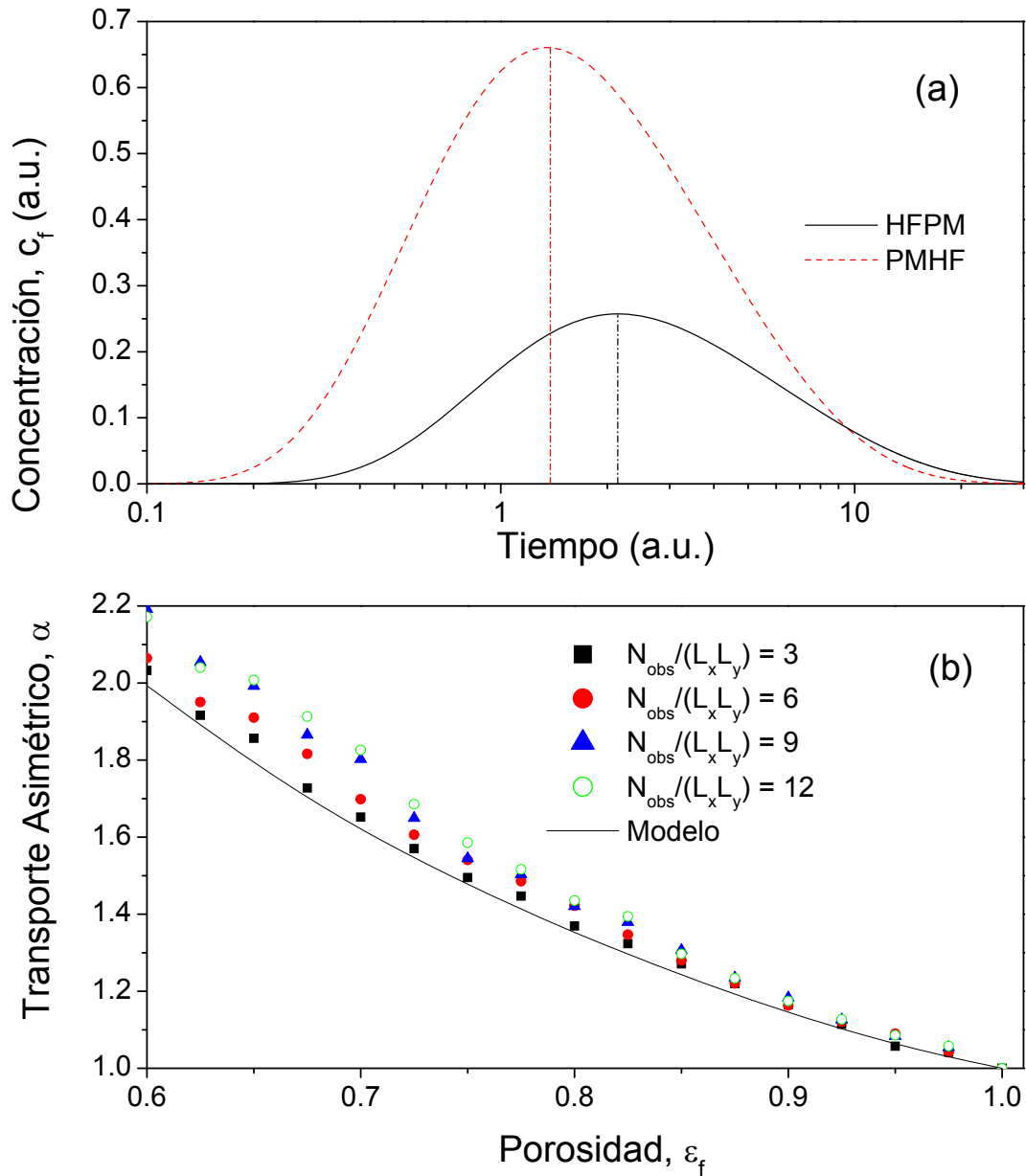


Figura 4.16: a) Curvas obtenidas de la simulación numérica del modelo macroscópico dada por la Ec. (4.12). b) Comparación entre las predicciones de la Ec. (4.12) y las simulaciones de trazadores Brownianos.

4.2.4. Conclusiones

Simulaciones de caminatas aleatorias mostraron que el transporte asimétrico puede ser inducido por la interfases formada por un medio poroso y un fluido homogéneo. En la vecindad de la interfase, las partículas migran más rápido del medio poroso al fluido homogéneo que en la dirección opuesta. Además, el transporte asimétrico se magnifica a medida que la porosidad decrece. Usando un modelo macroscópico a través del método del promedio volumétrico, se mostró que el transporte asimétrico es inducido por cambios en la porosidad.

4.3. Transporte difusivo asimétrico de trazadores pasivos a través de las interfases de medios heterogéneos porosos

Recientemente, Brian Berkowitz and Scher [41] consideraron el caso del transporte de trazadores en una columna porosa la cual consiste de dos segmentos con tamaños diferentes de perlas de vidrio, pero con la misma porosidad (véase la Figura 4.17). Las curvas experimentales fueron medidas para trazadores que migran en dos direcciones, del segmento fino al segmento grueso (FC), o del segmento grueso al segmento fino (CF). A partir de la suposición de que la concentración y el flux son continuos a través de la interfase, se esperaba que las curvas de ruptura en las direcciones FC y CF fueran similares, por que los trazadores experimentan igual longitud para el transporte ambas direcciones. Sorprendentemente, experimentos revelaron diferentes comportamiento de las curvas de ruptura, con trazadores que migran en la dirección FC más rápidos que en la dirección CF. Brian Berkowitz and Scher [41] también demostraron que el uso de las ecuaciones convencionales de advección-dispersión son inadecuadas para describir el comportamiento asimétrico de las curvas de ruptura determinadas experimentalmente. También se argumentó que el perfil de concentraciones a través de la interfaz de la heterogeneidad muestra acumulación del trazador. Posteriormente, Appuhamillage et al. [52] desarrollaron una teoría Fickiana para asimetrías para el transporte a través de la interfase. Cortis and Zoia [53] proponen una definición del flujo de soluto a través de las interfases y exploran la dinámica de partículas microscópicas subyacentes mediante la aplicación de simulaciones Monte Carlo. Curiosamente los resultados fueron consistentes con los resultados reportados por Brian Berkowitz and Scher [41]. Las diferencias en las curvas de ruptura reportadas por Brian Berkowitz and Scher [41] son inducidas por efectos de transporte, con la participación tanto de advección y mecanismos de difusión. En particular, no esta claro si las asimetrías de transporte son causados por heterogeneidades locales del medio poroso. Particularmente es importante la observación de que la asimetrías del transporte se reducen a medida que aumenta la velocidad de flujo. Esto sugiere que la diferencia en las curvas son causadas principalmente por el transporte difusivo a través de la interfase. Motivados por esto, el presente caso de estudio estudia los experimentos de Brian Berkowitz and Scher [41], pero centrándose únicamente en la difusión (es decir no advección) de trazadores a través de la interfaz entre dos medios porosos homogéneos de la misma porosidad. Los resultados derivados de la simulación de trazadores Brownianos en medios porosos aleatorios muestran que, como se observa

en los experimentos de Brian Berkowitz and Scher [41] la migración de trazadores en la dirección FC arriban más rápido que en la dirección CF. Ecuaciones de medio efectivo se utilizan para explicar las asimetrías de transporte. A su vez, se demuestra que las asimetrías son causadas por un efecto de convección inducido por variaciones bruscas de la difusividad efectiva a través de la interfaz.

4.3.1. Descripción del sistema

Como se muestra en la Figura 4.17 el sistema bajo consideración se compone de dos medios porosos saturados diferentes que tienen el mismo valor de porosidad ε_f (es decir, la zona del fluido contenido en el medio poroso con relación a la superficie total dada por $L_x L_y$). Los medios porosos estas compuestos por obstáculos circulares, distribuidos al azar que no se traslapan. El transporte por difusión es simulado por partículas Brownianas sobreamortiguadas moviéndose libremente en el fluido y siendo reflejadas por los obstáculos. La dinámica de sobreamortiguamiento de las partículas son modeladas por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{2D_0}\xi(t) \quad (4.17)$$

donde D_0 es la difusividad del bulto, donde $r(x, y)$ es el vector de coordenadas y $\xi(t) = [\xi_x(t), \xi_y(t)]$, tiene promedio cero, con ruido blanco Gaussiano con funciones de autocorrelación dadas por $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t')$, con $i, j = x, y$. El algoritmo de Milstein fue usado para integrar numéricamente la Ec (4.17). El tamaño de paso se fijo a $\Delta t = 10^{-5}$, de manera que $\sqrt{2D_0 \Delta t} \ll 1$. El valor de $D_0 = 1$ fue utilizado para todas la simulaciones numéricas.

Para la simulación de partículas trazadoras siendo transportadas a lo largo del medio poroso compuesto, las condiciones iniciales son verticalmente y uniformemente distribuidas a lo largo de la frontera de entrada, que corresponde a $x = -L_x$ (resp., $x = L_x$) para el transporte difusivo en la dirección FC (resp., en la dirección CF).

La diferencia entre los tiempos de cruce entre las dos direcciones de transporte se considera como una difusión asimétrica, que se cuantifica como

$$\alpha = \frac{\langle T_{CF} \rangle}{\langle T_{FC} \rangle} \quad (4.18)$$

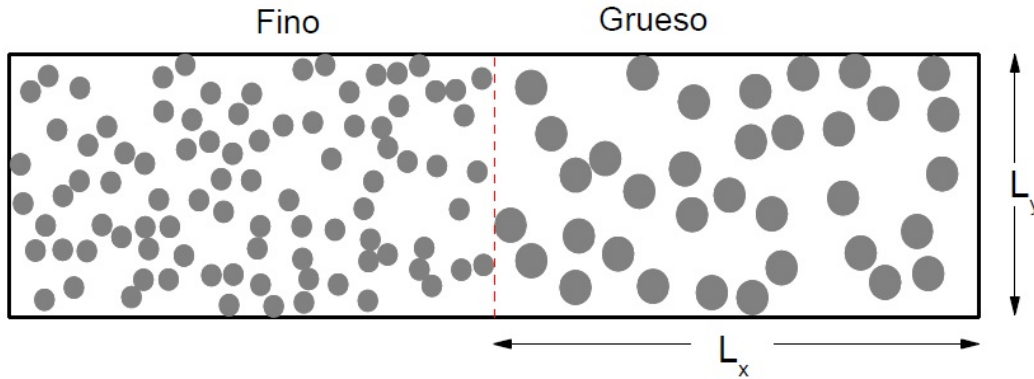


Figura 4.17: Descripción esquemática del transporte por difusión. El medio fino y grueso porosos tienen la misma porosidad.

donde $\langle T_{CF} \rangle$ y $\langle T_{FC} \rangle$ son los tiempos promedios de primer arribo (MFPT) en las direcciones CF y FC, respectivamente. De esta manera los valores $\alpha \neq 1$ deben indicar la presencia de difusión asimétrica en el transporte de trazadores a través de la interfaz. El MFPT fue calculado como sigue:

1. Para una porosidad dada ε_f , se construye una distribución aleatoria de obstáculos circulares de radio R_F y R_C , con $R_C \neq R_F$, para las regiones fina y gruesa respectivamente. Dado que la porosidad no varía a lo largo del medio poroso, se tiene que $N_F R_F^2 = N_C R_C^2$, donde N_F y N_C son el número de obstáculos en las regiones fina y gruesa, respectivamente.
2. Para N_{Tr} trazadores, con condiciones iniciales colocados en el límite de la entrada, para calcular el MFPT como el tiempo transcurrido para alcanzar por primera vez el límite de salida.
3. Para evitar el sesgo inducido por una distribución particular de obstáculos, los dos pasos anteriores se repiten sobre las N_{PM} configuraciones de medios porosos obtenidos mediante la distribución al azar de los obstáculos en cada región.
4. Calcular el MFPT promediando sobre los N_{Tr} trazadores y las N_{PM} configuraciones de medios porosos.

4.3.2. Resultados y Discusiones

Los cálculos numéricos se llevaron a cabo para $L_x = 1$, $L_y = 5$, $N_{Tr} = 10,000$ y $N_{PM} = 1,000$. Para una porosidad dada, esto corresponde a la simulación de 10^7 trayectorias para cada dirección de transporte (es decir, las direcciones FC y CF). La Figura 4.18 presenta las dos distribuciones direccionales típicas del tiempo de primer arribo normalizado por el tiempo de primer arribo libre de los obstáculos $T_0 = \frac{L_x^2}{2D_0} = 12.5$. Los puntos representan los resultados numéricos, mientras que la línea continua es el mejor ajuste a una distribución log-normal. La Figura 4.18.a corresponde a $\varepsilon_f = 0.76$, $\frac{R_F}{L_x} = 0.05$ y $\frac{R_C}{L_x} = 0.12$, mientras que la Figura 4.18.b corresponde a $\varepsilon_f = 0.68$, $\frac{R_F}{L_x} = 0.05$, y $\frac{R_C}{L_x} = 0.1$. Resultados cualitativos similares se obtuvieron para otros valores de porosidad y otros radios de obstáculos. Como en los experimentos de Berkowitz et al.'s, estos parámetros representan un medio poroso homogéneo, pero con radio de obstáculos diferente. Se tiene que el transporte asimétrico $\alpha \approx 1.05$ y $\alpha \approx 1.07$, respectivamente. Esto significa que, en promedio, que a los trazadores les toma 7% más tiempo para cruzar en la dirección CF que en la dirección FC. Para otros valores de porosidad y radio, hemos encontrado asimetrías altas aproximadamente del 11%. Los resultados numéricos que se muestran en la Figura 4.18 indican que, a pesar del medio poroso se tiene la misma porosidad a lo largo de la dirección de transporte, las asimetrías por transporte por difusión puede surgir como consecuencia de las asimetrías en las configuraciones de los medios porosos. De hecho los resultados que se muestran en la Figura 4.18 concuerdan con los resultados experimentales reportados por Brian Berkowitz and Scher [41] para los sistemas de medios porosos incluyendo la saturación del flujo de fluido. De esta manera, los resultados derivados de las simulaciones de trazadores Brownianos indican que las asimetrías en el transporte pueden ser causadas en gran medida por los efectos de difusión a través de la interfaz heterogénea.

4.3.3. Concentración de residencia

Hornung et al. [54] emplearon simulaciones de dinámica Browniana para evaluar los efectos de la discontinuidad que surgen en sistemas con solo difusión. Los resultados numéricos mostraron que la masa se puede acumular en la interfaz. La acumulación en la vecindad de la interfaz se evaluó mediante la estimación de la concentración residente. Para este fin, la concentración promedio de trazadores a lo largo de la coordenada horizontal fue calculada dividiendo la longitud del sistema en tiras verticales de ancho Δx y contar el número de veces que las trayectorias se mantienen dentro de una tira

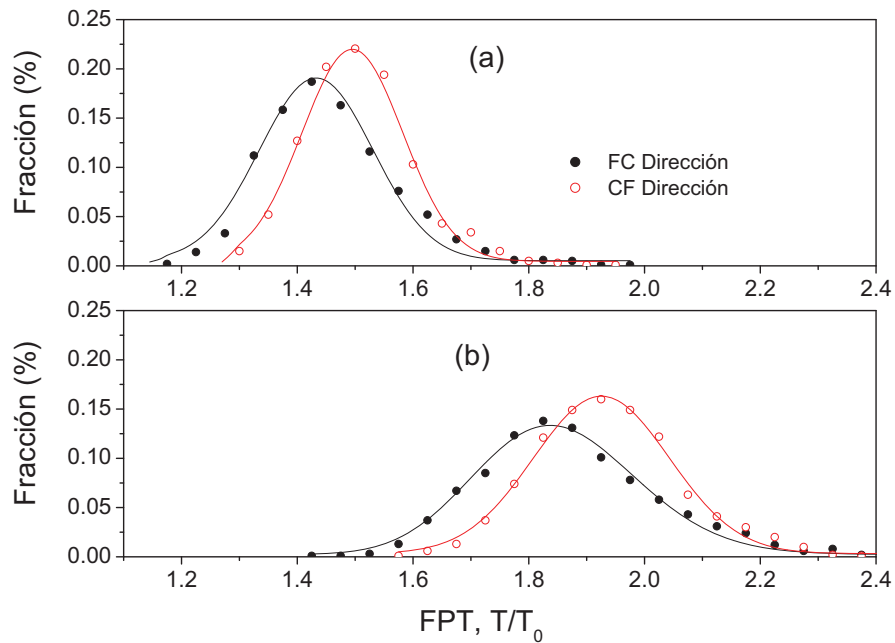


Figura 4.18: Distribución de los tiempos de primer arribo para las direcciones FC y CF. a) $\varepsilon_f = 0.76$, $\frac{R_F}{L_x} = 0.1$ y $\frac{R_C}{L_x} = 0.12$; b) $\varepsilon_f = 0.68$, $\frac{R_F}{L_x} = 0.05$, $\frac{R_C}{L_x} = 0.81$. Para los dos casos $N_{Tr} = 10,000$ y $N_{PM} = 1,000$.

vertical dada. Posteriormente el perfil resultante fue normalizado con respecto al valor máximo, el cual resultado estar localizado en la entrada de la frontera. La longitud del medio poroso fue de $L_x = 1$ fue usada para magnificar los efectos de la interfase. Los resultados para $\varepsilon_f = 0.7$, $\frac{R_F}{L_x} = 0.01$ y $\frac{R_C}{L_x} = 0.04$ son mostrados en la Figura 4.3.3 donde el perfil de la concentración de residencia fue calculado para $\Delta x = 0.01$ sobre las $N_{Tr} = 10,000$ trayectorias de trazadores y $N_{PM} = 1,000$ configuraciones aleatorias de medios porosos. Para ambas direcciones de transporte, el perfil de concentración de residencia muestra un rápido decremento a la condición de entrada, lo cual puede ser causado por las fluctuaciones locales del medio poroso. La característica más importante es la presencia de un máximo en la concentración en la vecindad de la interfase, esto sugiere acumulación de la masa de trazadores Brownianos transitando entre las regiones de los medios porosos.

La concentración residente calculada anteriormente corresponde a una concentración promediada en el volumen de control $V = L_y \Delta x$. Es decir, si c es la concentración puntual de trazadores moviéndose en el fluido saturado y $\langle c \rangle$ es la concentración residente promedio sobre el volumen V entonces

$$\langle c \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_f} c dV \quad (4.19)$$

donde $V_F = \varepsilon_f L_y \Delta x$ es el volumen de fluido saturado en el volumen de control $V = L_y \Delta x$.

Sin embargo, la concentración promedio $\langle c \rangle$ se calcula en relación con el volumen total V , incluyendo tanto los obstáculos impermeables y el fluido saturado. Una forma más adecuada de calcular la concentración promedio es en términos del fluido saturado solamente.

$$\langle c \rangle_f = \frac{1}{V_f} \int_{V_f} c_f dv \quad (4.20)$$

Esta concentración se denomina normalmente concentración promedio intrínseca Whitaker [45]. Se observa la relación entre estas dos concentraciones esta dada por.

$$\langle c \rangle = \varepsilon_f \langle c \rangle_f \quad (4.21)$$

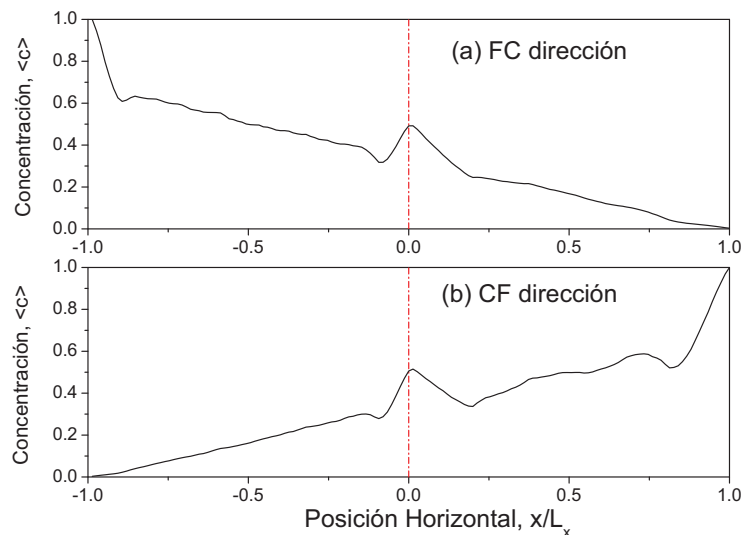


Figura 4.19: Perfiles de concentración de residencia para $\varepsilon_f = 0.68$, $\frac{R_f}{L_x} = 0.05$, $\frac{R_c}{L_x} = 0.1$. El máximo localizado en la interfase indica una acumulación de la fase en la vecindad de la interfase.

Para descartar la variación de las variaciones locales de la porosidad en las fluctuaciones de las concentraciones residentes, la concentración media intrínseca $\langle c \rangle_f$ debe ser calculada. De acuerdo con la expresión dada por la Ec (4.21), las variaciones de la porosidad deben estar disponibles. De esta manera, las variaciones de la porosidad $\varepsilon_f(x)$ con respecto a la coordenada horizontal fue calculada de la siguiente manera. Similar al procedimiento para calcular la concentración residente, el dominio horizontal es dividido en N_s tiras verticales de espesor Δx . Para cada tira, la porosidad se evaluó por los golpes de números aleatorios uniformemente distribuidos aleatoriamente sobre las tiras verticales y la porosidad correspondiente fue estimada como la fracción de golpes sobre el fluido saturado para 10^6 ensayos. El procedimiento fue comprobado con configuraciones simples con un solo obstáculo (por ejemplo, círculo, cuadrado, etc). La Figura 4.3.4 presenta variaciones espaciales promedio de la porosidad para una porosidad nominal $\varepsilon_f = 0.68$, y radio de obstáculo $\frac{R_F}{L_x} = 0.01$ y $\frac{R_C}{L_x} = 0.04$. Estos parámetros corresponden al perfil de concentración de residencia representado en la Figura 4.3.4. En la mayor parte del medio poroso, la porosidad exhibe pequeñas fluctuaciones estadísticas sobre el valor nominal de $\varepsilon_f = 0.68$. Curiosamente la interfaz donde las configuraciones se acoplan la porosidad presenta un variación casi simétrica con el máximo con ubicación en la interfaz. Uno puede usar el perfil estimado de la porosidad para calcular la concentración intrínseca como $\langle c \rangle_f = \frac{\langle c \rangle}{\varepsilon_f}$. En la Figura 4.3.4 se presentan los perfiles de la concentración residente intrínseca para ambas direcciones de transporte. Después de corregir las variaciones de la porosidad, la concentración intrínseca presenta un comportamiento monótono, sin valores máximos en la interfaz Whitaker [45].

4.3.4. Modelado Macroscópico

Se ha argumentado que la acumulación de masa aparente en la interfaz heterogénea (ver Figura 4.3.3) indica que la clásica ley de Fick no se puede aplicar para describir el transporte por difusión en medios porosos heterogéneos. De hecho, la presencia de un máximo de concentración en la interfase implicaría que la masa puede ser transferida contra gradientes de concentración. Sin embargo, los resultados en la Figura 4.3.4 sugieren que la ley de Fick se puede utilizar, pero cuando el modelado físico se basa en la concentración residente intrínseca, $\langle c \rangle_f$. Una cuestión interesante es si un enfoque de modelado de medio efectivo puede dar cuenta de la asimetría transporte a través de la interfaz. La ecuación de difusión con la difusividad como función de la posición horizontal se puede escribir como.

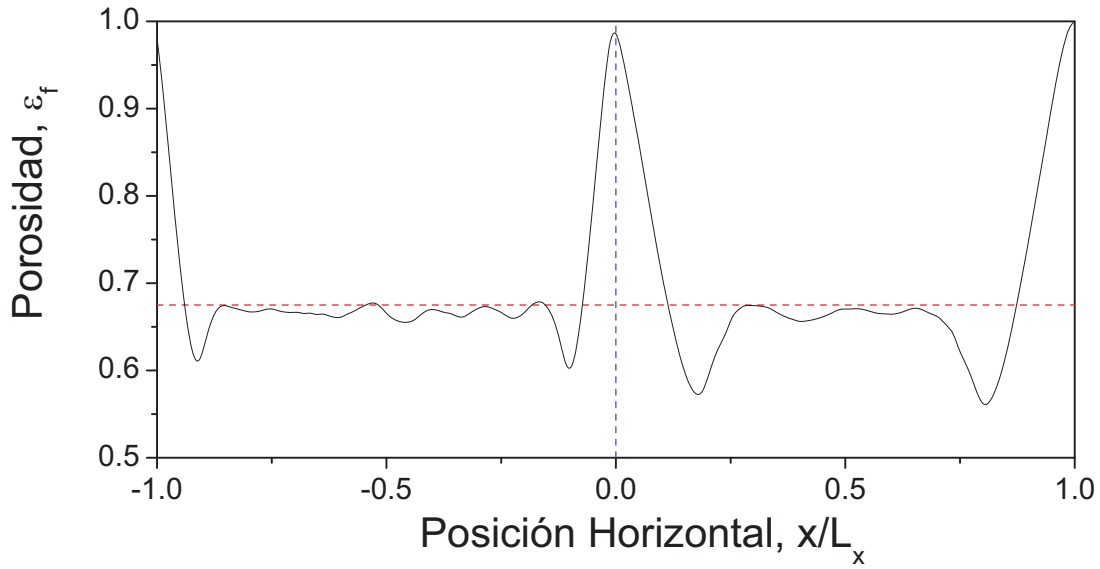


Figura 4.20: Variación espacial de la porosidad para una porosidad nominal de $\varepsilon_f = 0.68$ y radios de obstáculos $\frac{R_f}{L_x} = 0.01$, $\frac{R_c}{L_x} = 0.04$. El máximo en la interfase es causado por la transición el medio fino poroso al medio grueso poroso.

$$\frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ef}(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial x} \right) \quad (4.22)$$

Si se supone que $D_{ef}(x)$ es una función diferenciable, entonces uno tiene que Ec. (4.22) se puede escribir como una ecuación de difusión-convección de la siguiente manera.

$$\frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial \langle c \rangle_f}{\partial x} + D_{ef}(x) \frac{\partial^2 \langle c \rangle_f}{\partial x^2} = \quad (4.23)$$

donde $v(x) = -dD_{ef}(x)/dx$. Curiosamente, las variaciones espaciales de la difusividad efectiva pueden inducir un efecto de convección. Un (resp., negativo) gradiente de difusividad positivo induce una velocidad negativa (resp., positivo). De esta manera, trazadores moviéndose contra gradientes de difusividad perciben una fuerza motriz positiva, mientras que los trazadores que se desplazan a lo largo de gradientes de difusividad son sometidos a una fuerza de conducción negativa. Esto sugiere que la asimetría de transporte a través de una interfaz heterogénea puede ser causada por variaciones espaciales de la difusividad efectiva. Para la evaluación de este efecto potencial, Ec. (4.22) fue numéricamente resuelta para un sistema de dos de dominio similar a la de la Figura 4.17. Aquí, las subregiones finas y gruesas son consideradas como homogéneas con difusividad D_F y D_C , respectivamente. Para evitar inestabilidades numéricas inducidas por el parámetro ε_f discontinuo en la interfaz, el cambio de difusividad de las regiones fina y gruesa se suavizó mediante el ajuste con la función de Boltzmann (sigmoideal).

Se utilizaron diferencias finitas centrales para la discretización del operador de difusión en el lado derecho de la Ec. (4.22). Para simular la curva de avance obtenido por simulación de partículas Brownianas, una cantidad inicial de trazadores fueron colocados en el límite de entrada (ya sea $x = L_x$ y $x = -L_x$). Condiciones Impermeable (es decir, $d\langle c \rangle_f/dx = 0$) se impusieron en el límite de entrada. Para $L_x = 1.0$, $D_F = 1.0$ y $D_C = 1.05$, la Figura 4.3.4.a presenta el avance para las direcciones FC y CF. Similar a los resultados de la Figura 4.18, el comportamiento de la curva depende de la dirección de transporte, con trazadores moviéndose más rápido en la dirección FC que en la dirección CF. La asimetría, cuantificada por la Ec. (4.18) es de aproximadamente 1.042. La Figura 4.3.4.b muestra que la difusividad asimétrica es una función creciente de la relación de difusividades. Es decir, cuanto mayor es el cambio de difusividad en la interfaz, mayor es la difusividad asimétrica. Los resultados anteriores indican que el cambio de difusividad en la interfaz heterogénea puede inducir a una difusividad asimétrica, con el transporte preferido en la dirección donde los cambios de difusividad van de valores menores a valores más altos. Las diferencias de difusividad efectiva en el medio heterogéneo se esquematiza en la Figura 4.3.4, estas no son causadas por diferencias de porosidad ya que las regiones, tanto finas y gruesas tienen el mismo valor. Recordemos que la difusividad efectiva de los medios porosos se puede expresar como

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_f D_0}{\tau} \quad (4.24)$$

donde τ es la tortuosidad. De esta manera, para una porosidad dada ε_f , la difusividad efectiva disminuye cuando la tortuosidad aumenta. En cuanto el medio poroso heterogéneo considerado en este trabajo (Figura 4.17), la región fina conserva el mismo valor de porosidad que la región gruesa. Intuitivamente, un mayor número de obstáculos dentro de la misma región debe aumentar la tortuosidad y, por lo tanto, reducir la difusividad efectiva. La difusividad efectiva de un medio poroso homogéneo se estimó calculando el desplazamiento cuadrático medio. Para dos valores de porosidad diferentes, la Figura 4.3.4.a presenta la difusividad efectiva como función del radio del obstáculo, R , normalizado por la longitud de paso medio de los trazadores Brownianos, λ . Es decir, $\lambda = \sigma\sqrt{2D_0\Delta t}$, donde Δt es el tamaño de paso y σ es la desviación estándar del generador de números aleatorios Gaussiano. En nuestro caso, $\Delta t = 10^{-5}$, $\sigma = 1.0$ y $D_0 = 1.0$ de manera que $\lambda = 4.47 \times 10^{-2}$. Curiosamente, la difusividad efectiva estimada disminuye para un radio menor obstáculo. Esto indica que las diferencias sutiles de la difusividad efectiva entre configuraciones porosas finas y gruesas se introducen por las diferencias de tortuosidad. Figura 4.3.4.b presenta la tortuosidad como función del radio obstáculo para los mismos valores de porosidad utilizados en la Figura 4.3.4.a. Se observa que, como se esperaba, la tortuosidad disminuye para las configuraciones porosas finas. Los resultados en las Figuras 4.3.4 y 4.3.4 sugieren que las diferencias de las curvas para el sistema de transporte de difusión descrito en la Figura 4.17 pueden explicarse en gran parte por pequeñas diferencias de difusividad. A su vez, dado que la porosidad es constante, tales diferencias de difusividad se introducen por las diferencias de la configuración (por ejemplo, tortuosidad) entre los medios finos y gruesos porosos.

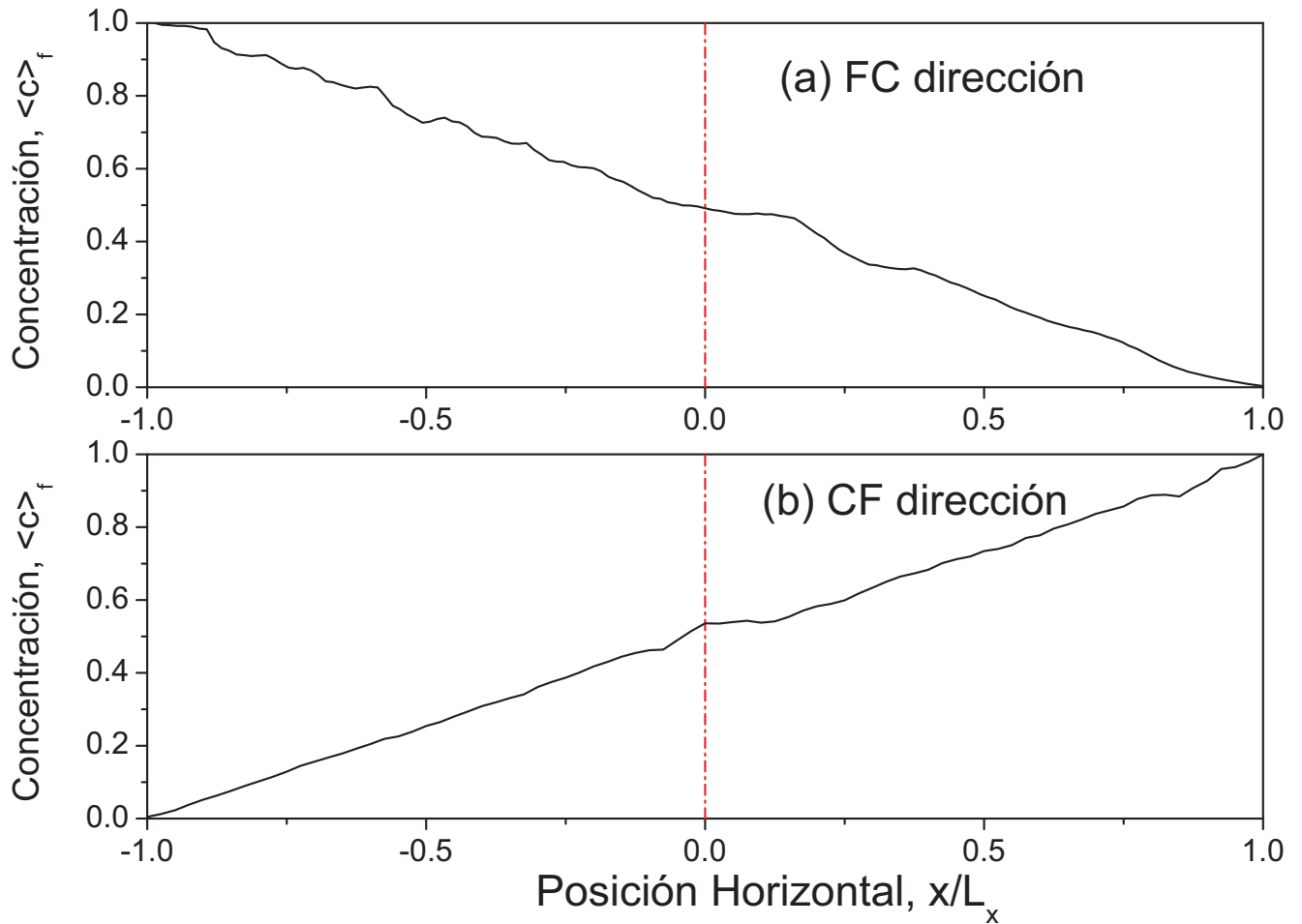


Figura 4.21: Perfiles de la concentración intrínseca $\langle c \rangle_f = \frac{\langle c \rangle}{\varepsilon_f}$. Para ambas direcciones. Después de corregir por las variaciones de la porosidad, la concentración de residencia muestra un comportamiento monótono.

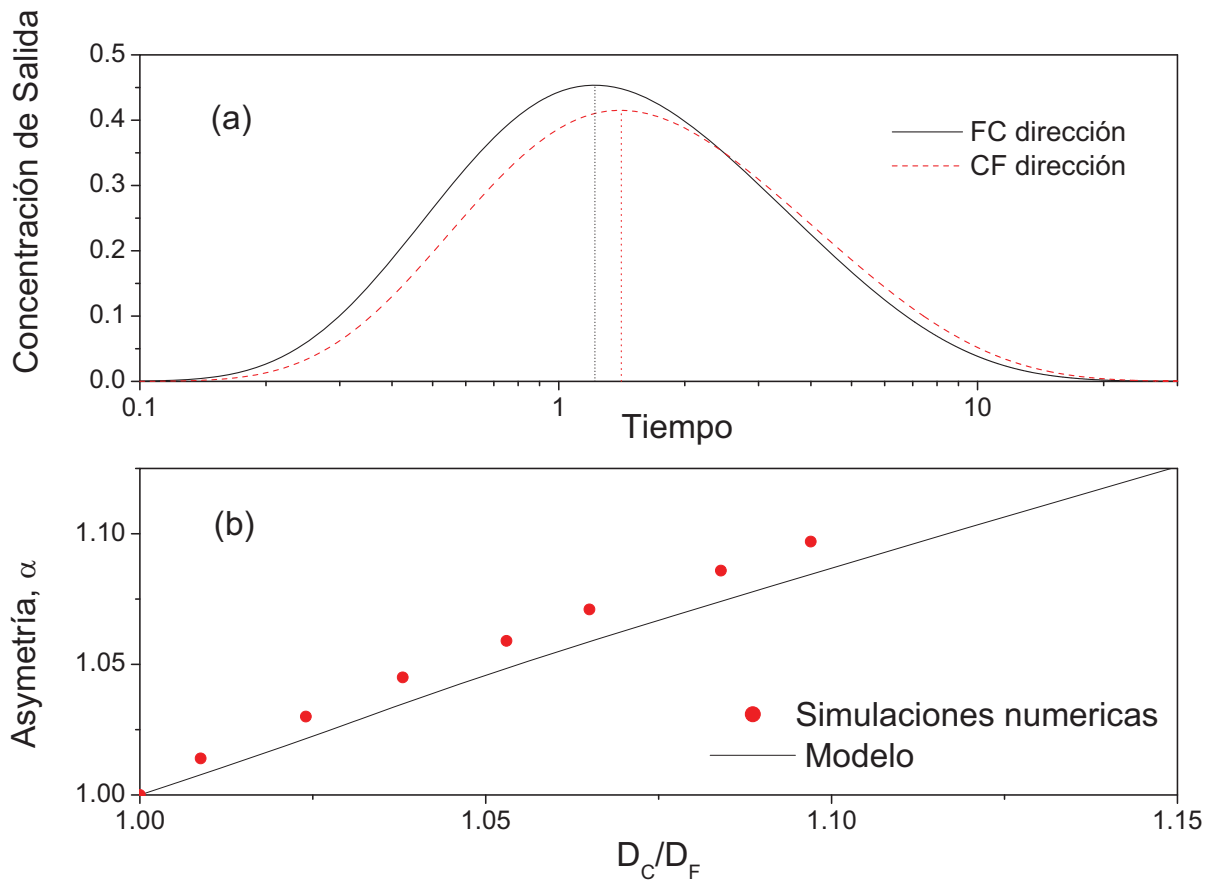


Figura 4.22: a) Curvas obtenidas para el modelo con $\frac{D_c}{D_F} = 1.05$ b) Difusión asimétrica en función de la relación de difusividades $\frac{D_C}{D_F}$. Los puntos representan simulaciones numéricas de trazadores Brownianos.

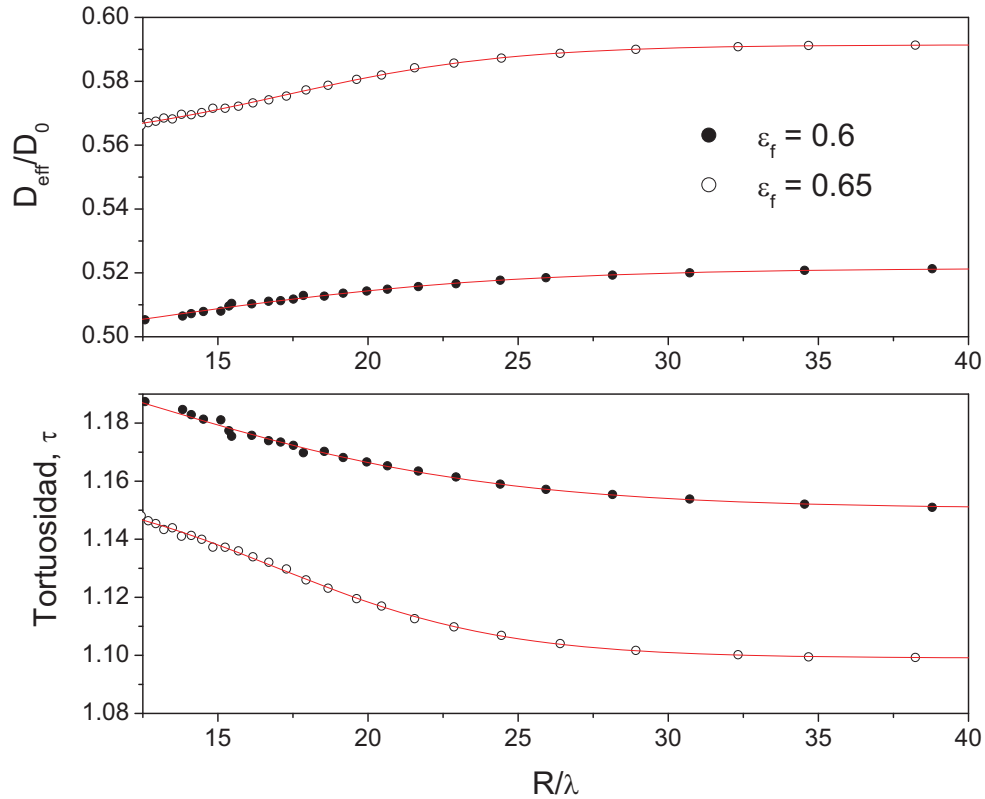


Figura 4.23: a) Difusividad efectiva en función del radio de los obstáculos para dos valores diferentes de la porosidad. La difusividad efectiva decrece a medida que el radio de los obstáculos decrece. b) Tortuosidad estimada del perfil de difusividad efectiva usando la expresión clásica $\frac{D_{\text{ef}}}{D_0} = \frac{\varepsilon_f}{\tau}$

4.3.5. Conclusiones

Simulaciones numéricas de trazadores Brownianos moviéndose a través de una interfase heterogénea de un medio poroso mostrando que el comportamiento en las curvas depende de la dirección de transporte de partículas. De hecho, los resultados en este trabajo corroboran resultados experimentales previamente publicados mostrando que trazadores moviéndose más rápido en la dirección fina a gruesa que en la dirección opuesta. La solución numérica de la ecuación de difusión sugiere que cambios en la difusividad efectiva en la interfase puede causar transporte asimétrico.

Capítulo 5

Trabajo Futuro

Existen varias perspectivas desde las cuales se puede extender el trabajo realizado en esta tesis. A continuación se mencionan algunas.

- Cambiar las condiciones de las paredes del sistema confinado, por alguna condición de reacción química o adsorción, esto con motivo de emular un sitio activo en un catalizador o transporte dentro de zeolitas.
- También se puede estudiar la difusión de partículas Brownianas en canales asimétricos formados por obstáculos con forma de círculo o elipse, y explorar la asimetría de las partículas en este tipo de canales.
- Otros aspecto sería realizar simulaciones de dinámica Browniana en los casos de estudios mencionados en este trabajo, en donde las partículas en lugar de ser pasivas ahora tengan actividad.
- Encontrar una extensión a mayor orden para la ecuación de Fick-Jacobs, ya que el método de Kalinay y Percus desprecia las derivadas de orden mayor o igual a dos del ancho del canal.

Apéndice A

Simulaciones numéricas

Una caminata aleatoria es una sucesión de desplazamientos efectuados por una partícula Browniana, también llamada caminante. Un desplazamiento individual, respecto de una posición inicial r_0 , ocurre en un intervalo de Δt unidades de tiempo, así la duración total de una caminata está en función del número de desplazamientos, o pasos efectuados: $\langle T \rangle = n\Delta t$. El movimiento de una partícula Browniana es complejo. Para representar las características de este movimiento se requiere de un algoritmo computacional que genere números aleatorios, lo cual sirva para simular el azaroso vaivén de las posiciones de la partícula Browniana en el espacio.

A.1. Números pseudo aleatorios para las simulaciones de dinámicas Brownianas

Los números pseudoaleatorios son la base para las simulaciones de dinámica Browniana, para llevar a cabo estas simulaciones se debe especificar lo siguiente:

1. La especificación de la geometría del espacio donde se llevará a cabo la caminata, incluyendo las condiciones iniciales.
2. La naturaleza de la interacción entre las partículas y las fronteras del sistema.
3. Los algoritmos para el cálculo de las diversas cantidades, como: la nueva posición de una partícula que en mitad de su desplazamiento encuentra una pared oblicua a su trayectoria.
4. Los criterios para diversos eventos, como la finalización de la caminata.

Los números aleatorios (aunque se sabe que no son verdaderamente aleatorios), con sesgo uniforme, son generados dentro de un intervalo especificado, comúnmente de 0 a 1, de modo que todos los números en el intervalo tienen la misma probabilidad de ser escogidos. Para este problema se utilizará una distribución normal (Gaussianas)

$$N[\mu, \sigma] = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{A.1})$$

con media $\mu = 0$ y desviación estándar $\sigma = \sqrt{2Dt}$.

A.2. Generación de los desplazamientos de la partícula Browniana en una caminata aleatoria

Las posiciones que va tomando una partícula Browniana durante su trayectos son aleatorias, sin embargo, se distribuyen de forma Gaussiana alrededor de una posición inicial, siendo la amplitud de esa distribución igual a $\sqrt{2D\Delta t}$. Por lo tanto la posición inicial esta dada por.

$$\mathbf{r}_0 = x_0\hat{e}_r + y_0\hat{e}_r + z_0\hat{e}_r \quad (\text{A.2})$$

La siguiente posición estará dada por

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_0 + \mathbf{r}_{ram} \quad (\text{A.3})$$

donde \mathbf{r}_{ram} es el vector aleatorio.

A.3. Cálculo del tiempo de escape o tiempo de primer arribo

En un experimento típico se sigue el movimiento de una partícula Browniana y se recolecta información del proceso de su terminación. La información reunida de este modo adquiere peso estadístico al ser promediada sobre un gran número de eventos (caminatas aleatorias).

El tiempo de escape de la i -ésima trayectoria se obtiene cuando la partícula llega por primera vez a una frontera, o subregión de ella, adsorbente; entonces la partícula es removida del sistema y se da por terminada la caminata, por esta razón, a T_i también se le conoce como el tiempo de sobrevivencia de la partícula en el sistema. El valor de T_i se obtiene al multiplicar el número de pasos n (dados hasta el momento de alcanzar la frontera adsorbente), por la duración de cada paso Δt .

$$T_i = n\Delta t \quad (\text{A.4})$$

Finalmente, el tiempo promedio de escape se obtiene promediando los valores de T_i , sobre las N trayectorias del experimento.

$$\langle T \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i \quad (\text{A.5})$$

A.4. Cálculo del coeficiente de difusión

Una característica fundamental del movimiento Browniano es simple es que el desplazamiento cuadrático medio es directamente proporcional al tiempo que dura la caminata lo que es una dimensión se escribe como

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{A.6})$$

de esta operación podemos obtener un forma operativa para el cálculo del coeficiente de difusión D en una simulación de caminatas Brownianas. El método consiste en tabular los desplazamientos cuadráticos medios

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} (x_i - x_0)^2 \quad (\text{A.7})$$

contra el tiempo $t = n_k \Delta t$, donde n_k es el número de pasos dado por el k -ésimo caminante; empleando una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta $\langle x^2 \rangle$ vs t , cuya pendiente m satisface las relación

$$m = 2D \quad (\text{A.8})$$

Bibliografía

- [1] Kalinay, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 194708.
- [2] Vazquez M.-V., D. L. *Contactos* **2010**, *76*, 42.
- [3] Eliezer, B. *Un movimiento en zigzag (La Ciencia Para Todos) (Spanish Edition)*; Fondo de Cultura Económica, 2001.
- [4] Berezhkovskii, A.; Sutmann, G. *Phys. Rev. E.* **2002**, *65*, 060201.
- [5] N. F. Durand, M. T., A. Bertsch; Renaud, P. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 203106.
- [6] Ciftci, H.; Cakmak, M. *EPL (Europhysics Letters)* **2009**, *87*, 60003.
- [7] Dagdug, L.; Vazquez, M.-V.; Berezhkovskii, A. M.; Bezrukov, S. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034707.
- [8] Berezhkovskii, A. M.; Dagdug, L. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 124109.
- [9] Fick, A. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1855**, *94*, 59.
- [10] Fourier, J. B. J. *Théorie Analytique de la Chaleur* **1811**,
- [11] Kline, M. *Mathematical Thought from Ancient to Modern Times, Vol. 3*; Oxford University Press, USA, 1990.
- [12] Ghosh, P. K.; Hänggi, P.; Marchesoni, F.; Martens, S.; Nori, F.; Schimansky-Geier, L.; Schmid, G. *Phys. Rev. E.* **2012**, *85*, 011101.
- [13] Dagdug, L.; Vazquez, M.-V.; Berezhkovskii, A. M.; Zitserman, V. Y.; Bezrukov, S. M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 204106.
- [14] Klafter, J.; Drake, J. M. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications)*; Wiley-Interscience, 1989.

- [15] Jacobs, M. H. *Diffusion Processes*; Springer, 1967.
- [16] Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3926.
- [17] Kalinay, P.; Percus, J. K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 204701.
- [18] Leopoldo García-Colín, M. P. E. V., Leonardo Dagdug *Introducción a la Física Biológica*; El colegio nacional, 2010; Vol. 2; p 824.
- [19] Reguera, D.; Rubí, J. M. *Phys. Rev. E.* **2001**, *64*, 061106.
- [20] Martens, S.; Schmid, G.; Schimansky-Geier, L.; Hänggi, P. *Phys. Rev. E.* **2011**, *83*, 051135.
- [21] I. Pineda, M.-V. V.; Dagdug, L. *Revista Mexicana de Física* **2013**, *59*, 99–105.
- [22] Zwanzig, R.; Szabo, A. *Biophysical journal* **1991**, *60*, 671–678.
- [23] Hille, B. *Ion Channels of Excitable Membranes, Third Edition*; Sinauer Associates, Inc., 2001.
- [24] Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev* **1997**, *104*, 293.
- [25] Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 293.
- [26] N. F. Sheppard, D. J. M.; Straks, S. W. *J. Controlled Release* **1996**, *42*, 15.
- [27] Santini, J. T.; Cima, M. J.; Langer, R. *Nature* **1999**, *397*, 335–338.
- [28] P. S. Burada, F. M. G. S., P. Hänggi; Talkner, P. *Chem. Phys.* **1997**, *10*, 45.
- [29] Hänggi, P.; Marchesoni, F. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 387–442.
- [30] Ghosh, P. K.; Hänggi, P.; Marchesoni, F.; Nori, F.; Schmid, G. *Phys. Rev. E.* **2012**, *86*, 021112.
- [31] Kloeden, P. E.; Platen, E. *Numerical Solution of Stochastic Differential Equations (Stochastic Modelling and Applied Probability)*; Springer, 1992.
- [32] Dagdug, L.; Pineda, I. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 024107.
- [33] Beavers, G. S.; Joseph, D. D. *Journal of Fluid Mechanics* **1967**, *30*, 197–207.
- [34] Kim, O.-T. J. W. S., J.H. *Transport in Porous Media.* **1987**, *2*, 327–356.
- [35] Hoogschagen, J. *Industrial & Engineering Chemistry* **1955**, *47*, 906–912.

- [36] Currie, J. A. *Br. J. Appl. Phys.* **1960**, *11*, 314–317.
- [37] Wakao, N.; Smith, J. *Chemical Engineering Science* **1962**, *17*, 825–834.
- [38] Weissberg, H. L. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 2636.
- [39] Quintard, M. *Transp Porous Med* **1993**, *11*, 187–199.
- [40] Schwartz, R. C.; McInnes, K. J.; Juo, A. S. R.; Wilding, L. P.; Reddell, D. L. *Water Resources Research* **1999**, *35*, 671–681.
- [41] Brian Berkowitz, I. D., Andrea Cortis; Scher, H. *Water Resources Research* **2009**, *45*.
- [42] Valdes-Parada, F. J.; Alberto Ochoa-Tapia, J.; Alvarez-Ramirez, J. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 6054–6068.
- [43] Valencia-Lopez, J. J.; Espinosa-Paredes, G.; Ochoa-Tapia, J. A. *Journal of Porous Media* **2003**, *6*, 33–50.
- [44] Chandesris, M.; Jamet, D. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2006**, *49*, 2137–2150.
- [45] Whitaker, S. *The Method of Volume Averaging (Theory and Applications of Transport in Porous Media)*; Springer, 1998.
- [46] Lançon, P.; Batrouni, G.; Lobry, L.; Ostrowsky, N. *EPL (Europhysics Letters)* **2001**, *54*, 28.
- [47] Tupper, P.; Yang, X. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science* **2012**, *468*, 3864–3881.
- [48] Marchesoni, F. *Materials* **2013**, *6*, 3598–3609.
- [49] Alvarez-Ramirez, J.; Dagdug, L.; Meraz, M. *Physica A Statistical Mechanics and its Applications* **2014**, *395*, 193–199.
- [50] Kalinay, P.; Percus, J. K. *Phys. Rev. E.* **2006**, *74*, 041203.
- [51] Rubi, J.; Reguera, D. *Chemical Physics* **2010**, *375*, 518–522.
- [52] Appuhamillage, T. A.; Bokil, V. A.; Thomann, E.; Waymire, E.; Wood, B. D. *Water Resources Research* **2010**, *46*.
- [53] Cortis, A.; Zoia, A. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*.
- [54] Hornung, G.; Berkowitz, B.; Barkai, N. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*.