



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

«Difusión en canales bajo un potencial gravitatorio:
Reducción efectiva a una dimensión»

Tesis que presenta:

Fís. Ivan de Jesús Pompa García

(matrícula: 2191802867)

para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias
(Física)

Director:

Dr. Leonardo Dagdug Lima
(UAM-I)

Jurado calificador:

Presidente: **Dr. Ramón Castañeda Priego**
Universidad de Guanajuato

Secretario: **Dr. Leonardo Dagdug Lima**
UAM-Iztapalapa

Vocal: **Dr. Guillermo Chacón Acosta**
UAM-Cuajimalpa

Iztapalapa, Ciudad de México
Marzo, 2021

La vie n'est facile pour aucun de nous. Mais quoi, il faut avoir de la persévérance, et surtout de la confiance en soi. Il faut croire que l'on est doué pour quelque chose, et que, cette chose, il faut l'atteindre coûte que coûte.

La vida no es fácil para ninguno de nosotros pero hay que perseverar, y sobre todo, confiar en uno mismo. Debes creer que eres bueno en algo para alcanzarlo, cueste lo que cueste.

M. Shtodunskaya Curie

Agradecimientos

A mi Mamá, por mostrarme con el ejemplo que siempre el amor por lo que uno hace es lo que termina haciéndonos felices. Gracias por enseñarme a sonreír.

A mi Papá, por enseñarme el valor del trabajo y cómo hacerlo bien, por darme las herramientas para enfrentarme a todo. Gracias por enseñarme a confiar en mí mismo.

Al Dr. Leonardo Dagdug, mi asesor, por su interminable calma y paciencia a lo largo de estos años, las enseñanzas y el invaluable tiempo brindado a mi formación. Pero, sobre todo, por la confianza en mis capacidades personales, profesionales y académicas.

A mis sinodales, el Dr. Ramón Castañeda Priego y el Dr. Guillermo Chacón Acosta, por la dedicación, tiempo y esfuerzo vertidos en la revisión de este trabajo. A falta de sus valiosas aportaciones, sin duda, este escrito estaría incompleto.

A Lupita, mi Actuaría preciosa. Por ser mi igual y mi compañera de vida. Mi apoyo infinito y mi fuente interminable de sonrisas. Por todas esas pláticas inagotables, de lo tuyo y de lo mío. Por hacerme mejor persona, mejor profesionista y jamás dejarme caer. Gracias por recordarme día a día lo que me hace feliz y le da sentido a mi vida: Tú y la Física.

Índice

Prefacio	I
Introducción	v
1. Difusión libre	1
1.1. Primera Ley de Fick	4
1.2. Segunda Ley de Fick	6
1.3. Soluciones a la ecuación de difusión	9
1.3.1. Probabilidad de supervivencia	12
1.3.2. Tiempo medio de primer arribo (TMPA)	16
1.3.3. Difusión en una línea infinita	18
1.3.4. Difusión en una línea semiinfinita	23
1.3.5. Probabilidad de supervivencia	42
2. Difusión confinada	49
2.1. Ecuación de Smoluchowski	50
2.2. Ecuación de Fick-Jacobs	54
2.2.1. Deducción clásica	54
2.2.2. Método de Zwanzig	57
2.2.3. Derivación de Zwanzig vs Derivación clásica	60
2.3. Coeficiente de difusión efectivo	61
2.3.1. Caso particular: potencial armónico	75
2.3.2. Caso particular: potencial tipo caja	76

3. Difusión en presencia de campos externos	77
3.1. Ecuación cinética	78
3.1.1. Ecuación cinética para el campo gravitacional .	82
3.1.2. Ecuación para fronteras asimétricas	87
3.1.3. Coeficiente de difusión	88
3.2. Reducción dimensional en un campo gravitacional . . .	88
3.2.1. Fronteras simétricas	91
4. Reducción dimensional asimétrica con gravedad	113
4.1. Solución para el estado de equilibrio	113
4.2. Solución general	114
4.3. Fórmula de interpolación bidimensional	124
4.4. Casos límite	126
4.4.1. Canal simétrico con gravedad	126
4.4.2. g dominante	126
4.4.3. Canal asimétrico sin gravedad	128
4.4.4. Valores pequeños de g	134
5. Tiempo de arribo en presencia de campos externos	137
5.1. Operadores de Smoluchowski	137
5.1.1. Ecuación de balance detallado	138
5.1.2. Operador hacia atrás	140
5.2. Tiempo medio de primer arribo	140
5.2.1. Cono bidimensional simétrico	142
5.2.2. Cono asimétrico con gravedad	148
6. Conclusiones	153
Apéndice A. Expresiones matemáticas útiles	157
A.1. Regla de Leibniz para integrales	157
A.2. Integral Gaussiana	157
A.3. Producto de Cauchy para series de potencias	158
A.4. Relaciones de funciones hiperbólicas	158
A.5. Series de Taylor	159
A.6. Ecuación de Smoluchowski-Chapman-Kolmogorov . . .	160
Referencias	163

Prefacio

La difusión es el proceso mediante el cual se transportan partículas, moléculas o átomos dentro de un sistema o a través de sus fronteras, lo cual ocurre de una región de mayor concentración a otra de menor concentración, generando así, una tendencia hacia la uniformidad en la misma. Es decir, la difusión se da en un gradiente de concentración.

Además, el estudio de la difusión tiene una gran importancia debido a que se presenta en una variedad de sucesos naturales como los procesos biológicos complejos. La absorción de iones a través de canales, la liberación controlada de fármacos, el reconocimiento de nucleótidos y los mecanismos de comunicación química, son algunos ejemplos de procesos difusivos.

Jan Ingen-housz en 1785 observó que las partículas de carbón en una película de alcohol se movían de manera aleatoria (errática). Sin embargo, no fue sino hasta 1828 que el botánico Robert Brown realizó una descripción más precisa y sistemática de partículas moviéndose de manera aleatoria en fluidos en reposo. Por este último personaje es que ahora se le conoce a este movimiento *errático* como movimiento Browniano. El debate científico sobre el origen de este movimiento incluía diversidad de teorías, como el asumir que las partículas tenían vida propia, hasta el señalar que la luz era la causante de tal movimiento.

En 1855, Adolf Fick presentó dos leyes que ahora llevan su nombre y que describen la difusión en el espacio libre e isótropo, que es el caso más simple. Esto lo realizó sin explicar el origen del movimiento de las partículas en el medio. No fue hasta que Albert Einstein, en 1905, explicó que el movimiento Browniano es una consecuencia de las

fluctuaciones térmicas dentro del solvente. Posteriormente se estableció de manera formal la matemática del fenómeno utilizando la teoría de los procesos estocásticos, siendo Norbert Wiener el artífice de ello. Debemos destacar que antes de Einstein, Marian von Smoluchowski, científico polaco, resolvió el problema del movimiento Browniano utilizando la teoría cinética de Maxwell.

Para estudiar fenómenos difusivos se utiliza lo que se conoce como la ecuación de difusión o segunda ley de Fick. En general no puede encontrarse una solución analítica a las ecuaciones de difusión a menos que las condiciones del sistema lo permitan. El problema se vuelve más complejo cuando el sistema lo exige, por ejemplo, si se tiene difusión en un sistema con paredes impenetrables que tienen formas diversas y no regulares, entonces son necesarias otras herramientas como la ecuación de Fick-Jacobs. Se ha observado que la naturaleza presenta confinamientos que no son regulares o que no poseen geometrías sencillas de estudiar desde el punto de vista matemático.

Esta dificultad para obtener soluciones analíticas al problema de difusión (al menos en la mayoría de los casos), ha motivado la búsqueda de simplificaciones a los problemas mediante la reducción dimensional de las ecuaciones, esto es, buscar la manera de que las ecuaciones dependan solamente de cantidades unidimensionales que proporcionen un problema análogo al original, pero con un método de solución mucho más sencillo que éste. A estos sistemas se les ha llamado cuasi-unidimensionales.

La difusión en canales es un problema que surge de sistemas conformados por grandes reservorios conectados por regiones de menor tamaño relativo. Se llegó a la conclusión de que para éste tipo de sistemas no era posible encontrar una solución analítica bajo casi ninguna circunstancia; se buscaba encontrar $c(x, t)$, es decir, la concentración como función de la posición y el tiempo. Un nuevo tratamiento proviene de finales del siglo XX de la mano de Robert Zwanzig, quien eligió trabajar con la probabilidad de que las partículas estuvieran en una cavidad a un tiempo dado, logrando calcular la probabilidad de supervivencia de la partícula y a proponer que el proceso difusivo dependía de una barrera entrópica, no en el sentido de que el proceso difusivo sea por si mismo irreversible y por ende entrópico; sino aunado al hecho de que el confinamiento (paredes del sistema) puede modelarse a través

de un potencial independiente de la temperatura.

El mismo Zwanzig propuso un método que pretendía reducir un problema de difusión en dos o tres dimensiones a una sola dimensión. Sus resultados, que no concordaban de manera precisa con las simulaciones de dinámica Browniana, sí ofrecían una conceptualización enriquecedora acerca de los coeficientes de difusión que debían ajustarse a la ecuación de Fick-Jacobs a manera de corrección.

En años recientes siguiendo los pasos de Zwanzig, Kalinay y Percus encontraron un método para obtener expresiones de coeficientes de difusión en canales simétricos, al que llamaron método de proyección. Además se han realizado esfuerzos para encontrar coeficientes de difusión efectivos en canales asimétricos.

Cabe destacar que es posible lograr una descripción de sistemas más complejos y completos físicamente hablando considerando la interacción con los diferentes tipos de potenciales que se presentan en la naturaleza. Un ejemplo muy concreto resulta del estudiar la difusión en canales bajo la acción de un potencial gravitatorio, considerando además que las condiciones de ciertos problemas pueden llevar a una reducción efectiva de la dimensión del problema, permitiendo así un tratamiento mucho más asequible.

Introducción

El estudio de la difusión cobra importancia en diferentes áreas, además de la Física, debido a su presencia en diversos procesos presentes en ramas tan diversas como la Química y la Biología. De manera particular destacan los canales iónicos, zeolitas y nanoporos, incluyendo la separación de partículas, ósmosis y catálisis [10, 32, 12].

Los nanoporos son estructuras que a través de las cuales pasan moléculas o iones. Este tránsito se da a través, justamente, de una estructura de geometría confinada y de interacciones electrostáticas, donde el confinamiento juega un importante papel en el transporte de la materia involucrada. Estos nanoporos pueden ser de naturaleza sintética o biológicos (canales iónicos) [32, 10, 12].

Para el caso de las zeolitas, que son sólidos cristalinos estructurados y que pueden encontrarse como minerales o ser sintetizados, las largas cavidades que las forman permiten el paso de moléculas que también pueden quedar atrapadas producto de estos espacios disponibles, confiriéndoles la capacidad de ser utilizadas como filtros y también modificar procesos de catálisis [12, 10, 32].

Si bien la descripción de las partículas Brownianas que participan en los procesos de difusión es en primera instancia una representación en el espacio libre, es decir, sin restricciones impuestas por la geometría del sistema, un gran número de fenómenos relevantes se dan bajo condiciones de confinamiento que modifican el comportamiento y las características de la difusión. En particular de una de las cantidades que la caracteriza, es el coeficiente de difusión. Para la difusión libre se tiene, a grandes rasgos, la presencia de la constante de difusión

(D ó D_0), también llamada coeficiente del bulto. Al imponer restricciones de confinamiento e inclusive añadir influencia de campos externos, se tiene un comportamiento distinto de los caminantes aleatorios, caracterizado ahora por el coeficiente de difusión efectivo ($D(x)$ ó D_{eff}), que para fines de este escrito, depende de la dirección longitudinal.

Este trabajo comienza estableciendo las bases para el estudio de la difusión a través de las leyes de Fick [17], que no solamente se enuncian sino también se deducen. El siguiente paso, naturalmente, es la exposición de una solución a la ecuación de difusión utilizando el método del propagador por medio de series de Fourier [2] para el caso libre en una dimensión. Con estas bases, se resuelven algunos casos particulares del problema de la difusión, presentando también los conceptos de tiempo medio de primer arribo (TMPA) y probabilidad de supervivencia, siendo calculados para los sistemas difusivos resueltos previamente.

En el segundo capítulo, que trata de la difusión pero ahora en sistemas confinados, se obtiene la ecuación de Fick-Jacobs [21] tanto de la manera usual, como del modo en que la obtuvo Zwanzig [45], comparando esta expresión con la ecuación de Smoluchowski que se deduce al inicio del capítulo, para concluir que son equivalentes si las fronteras son modeladas como potenciales entrópicos, es decir, independientes de la temperatura. Se introduce el coeficiente de difusión efectivo como una modificación a la ecuación de Fick-Jacobs y se resuelven dos casos particulares: el de un potencial armónico y el de un potencial tipo caja.

Luego, en el tercer capítulo, además del confinamiento, se introduce un potencial externo que actúa sobre las partículas Brownianas. La primera parte sigue el desarrollo de Reguera y Rubí [34], se obtiene una ecuación para modelar este tipo de sistemas cuando se tienen fronteras simétricas a partir de argumentos heurísticos de la termodinámica fuera de equilibrio [19]. Esta tesis extiende la propuesta para el caso de fronteras asimétricas cuando se tiene un campo de tipo gravitatorio. La segunda parte del capítulo se presenta el método de proyección desarrollado por Kalinay y Percus [23], y se deducen las expresiones para el coeficiente de difusión efectivo en el caso de fronteras simétricas con un campo externo.

La contribución principal de esta tesis se da al utilizar el ya mencionado método de proyección con el fin de encontrar el coeficiente de difusión efectivo de sistemas con fronteras asimétricas bajo la influencia

de un campo gravitatorio, resultado que generaliza a los encontrados por Kalinay[24] y también los de Dagdug y Pineda [31]. Estos últimos autores propusieron una expresión que si bien modela sistemas con fronteras asimétricas, no incluye la influencia de potenciales externos. Todo esto también se presenta en el capítulo tres. Tanto para estos resultados como los presentados en el capítulo segundo y en el cuarto, se trabajan los casos límite y se muestra como se reducen a las expresiones ya reportadas en la literatura [45, 34, 8, 24, 31].

El cuarto capítulo retoma la teoría desarrollada al inicio de la tesis y la generaliza para encontrar el operador hacia atrás de Smoluchowski y así poder obtener las ecuaciones del tiempo medio primer arribo [43, 41, 33]. Se reproducen las ecuaciones que fueron reportadas por Berezhkovskii y Dagdug [7]. Además en este capítulo de tiempos de arribo, se proponen expresiones en términos de cuadraturas para los TMPA de un cono con fronteras asimétricas y bajo la influencia de un potencial externo, resolviéndose de manera numérica; generalizando así resultado de Berezhkovskii y Dagdug [7].

Difusión libre

Movimiento Browniano

El desplazamiento aleatorio de las partículas que se encuentran suspendidas en un fluido o medio es llamado movimiento Browniano. Es causado por los continuos choques de los componentes del medio contra las partículas *externas*, cuyas dimensiones son mucho mayores que los elementos del fluido donde se encuentran.

Históricamente [20] se considera que Jan Ingen-Housz, biólogo y químico holandés, describió por primera vez en 1785 desde un marco científico al movimiento Browniano a partir de un experimento utilizando alcohol y polvo de carbón.

No fue sino hasta 1828 que Robert Brown publicó [9] los resultados de una serie de observaciones realizadas un año antes a partículas de polen de diversas especies de plantas como *Asclepiadea* y *Clarkia pulchella*. Este fue el primer estudio sistemático del movimiento, señalándose incluso algunas cantidades como los tamaños estimados de las partículas inmersas en el fluido.

El interés en este fenómeno lo mantuvo en discusión, y las teorías generadas para explicar su origen [27] proponían explicaciones tales como la existencia de vida de las partículas Brownianas o inclusive que la causa de su errático movimiento era la luz. No fue sino hasta 1905 que Einstein [14] mostró que su origen se encuentra en la energía térmica del medio.

Un hecho menos conocido es que Marian Smoluchowski, científico

polaco, publicó en 1906 [39] una teoría equivalente a la de Einstein utilizando la teoría cinética de Maxwell.

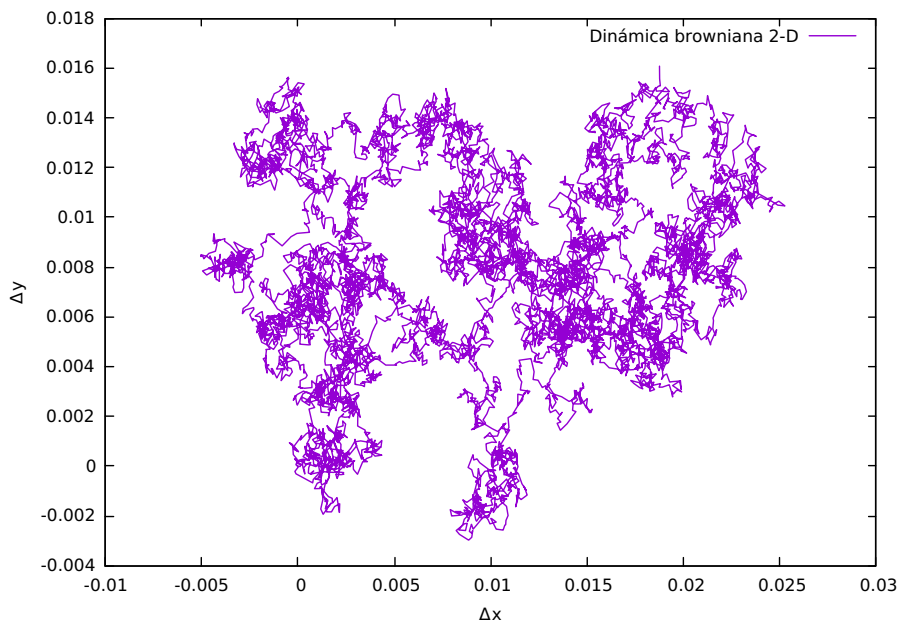


Figura 1.1: Desplazamiento de una partícula a partir de una simulación de dinámica Browniana en 2 dimensiones.

Difusión

Un fenómeno que se encuentra íntimamente relacionado con el movimiento Browniano es la difusión, se trata de la migración de partículas que se desplazan obedeciendo una dinámica Browniana. La difusión se da gracias a un gradiente de concentración, es decir, de mayor a menor concentración de partículas externas al medio que las contiene. Una muy importante suposición adicional es que las partículas no interactúan entre sí.

Fue Adolf Fick quien presentó en 1855 [17] dos ecuaciones que ahora llevan su nombre. Expresiones matemáticas que describen el proceso difusivo y que fueron obtenidas de manera heurística a partir de la descripción del flujo entrante y saliente de un elemento de volumen de un canal difusivo.

El estudio de la difusión puede dividirse en dos grandes vertientes. La primera de ellas considera que el entorno donde la partícula Browniana puede moverse no contiene barreras ni está limitado por ningún obstáculo, a esta la llamaremos difusión libre; dentro de este caso también se encuentran sistemas donde las fronteras están lo suficientemente alejadas del punto donde la partícula inicia su recorrido y por ello los efectos del confinamiento no son relevantes para su descripción física, al menos para tiempos cortos. La segunda vertiente es la difusión confinada, que surge de la influencia que las fronteras del sistema ejercen sobre la partícula que difunde, debido a que interactúan directamente con ella.

La ecuación de difusión de Fick, que se deducirá más adelante, no considera el confinamiento del sistema, aunque la primera igualdad en su artículo de 1855 sí lo hace. A decir de Fick, esta fue tomada de los trabajos que Fourier realizó sobre el calor.

$$\frac{\delta y}{\delta t} = -k \left(\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{\delta y}{\delta x} \right), \quad \dots \quad (1)$$

Figura 1.2: Primera ecuación del artículo [17] de Fick

Merkel Jacobs obtuvo [21] en 1935 una ecuación para sistemas confinados a partir del análisis de los flujos entrantes y salientes de un elemento de volumen del canal difusivo, un enfoque similar al de Fick. Pero no fue sino hasta 1992 que Robert Zwanzig [45] derivó formalmente la ecuación de Fick-Jacobs a partir de la ecuación de Smoluchowski en dos dimensiones.

Estableceremos ahora bases para deducir las dos leyes de Fick. Las cantidades y ecuaciones se presentarán, por simplicidad, en una dimensión (1D) y se mostrará su forma en tres dimensiones (3D).

Concentración

La concentración, $C(x, t)$, se define como el número de partículas $N(x, t)$ que se encuentran por unidad de área por unidad de longitud, es decir, tiene dimensiones de L^{-3} y su expresión es:

$$C(x, t) = \frac{N(x, t)}{A(x)\Delta x} \quad (1.1)$$

También es posible realizar una descripción equivalente del mismo sistema en términos probabilísticos en lugar de concentraciones, esto si consideramos que la probabilidad (*frecuentista*) de encontrar una partícula en un punto x al tiempo t está dada por la concentración entre el número de partículas:

$$p(x, t) = \frac{C(x, t)}{N(x, t)} \quad (1.2)$$

Sabemos que las probabilidades son valores numéricos adimensionales, pero de la ecuación (1.2) vemos que $p(x, t)$, al igual que la concentración, tiene dimensiones de L^{-3} y esto se debe a que $p(x, t)$ es en realidad una función de densidad de probabilidad o *FDP* (**PDF** por sus siglas en inglés) y éstas siempre poseen las unidades inversas a las del espacio sobre el que se está midiendo, que en este caso es el espacio de configuraciones. La confusión se debe al abuso del lenguaje en la literatura, de la cual seguiremos la convención a sabiendas de que $p(x, t)$ es en realidad una FDP aunque hagamos referencia a ella simplemente como *probabilidad*.

Flujo

Ahora debemos establecer que el flujo es la cantidad de materia que atraviesa una frontera cada cierto intervalo temporal Δt y por unidad de área A , además, lo denotamos con $J(x, t)$. En términos del análisis dimensional tenemos:

$$[J] = L^{-2}T^{-1} \quad (1.3)$$

Establecidas estas cantidades estamos listos para deducir las leyes de Fick.

1.1 Primera Ley de Fick

Si tomamos como referencia un área transversal $A(x)$ de un canal y observamos en dos puntos diferentes del espacio pero en el mismo ins-

tante de tiempo tendremos $N(x, t)$ partículas en la coordenada x y $N(x + \Delta x, t)$ partículas en la posición $x + \Delta x$. Como ninguna de ellas tiene una dirección preferencial de movimiento consideramos que la mitad se mueven hacia la izquierda y la mitad hacia la derecha de $A(x)$. Entonces tendremos $N(x, t)/2$ partículas que entran al volumen $A(x)\Delta x$ por el lado izquierdo y $N(x + \Delta x, t)/2$ por el lado derecho, es decir:

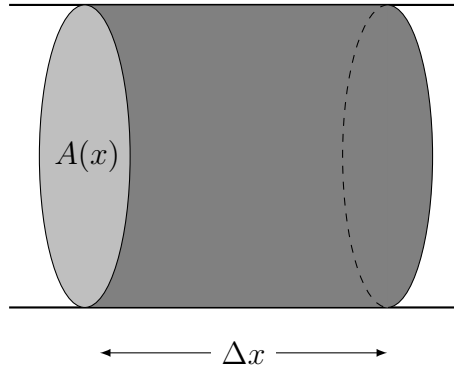


Figura 1.3: Representación esquemática de un canal cilíndrico.

$$\frac{1}{2} [N(x, t) - N(x + \Delta x, t)] = -\frac{1}{2} [N(x + \Delta x, t) - N(x, t)] \quad (1.4)$$

y considerando las dimensiones que debe tener un flujo, es decir, la ecuación (1.3), podemos dividir la igualdad entre un intervalo de tiempo y el área, obteniendo:

$$J(x, t) = -\frac{1}{2} \left[\frac{N(x + \Delta x, t) - N(x, t)}{A(x)\Delta t} \right] \quad (1.5)$$

Ahora, multiplicando y dividiendo el lado derecho por $(\Delta x)^2$ y agrupando términos llegamos a:

$$J(x, t) = -\frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \left[\frac{N(x + \Delta x, t) - N(x, t)}{A(x) (\Delta x)^2} \right] \quad (1.6)$$

en ésta última igualdad identificamos la definición de concentración (1.1), sustituyendo:

$$J(x, t) = -\frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \left[\frac{C(x + \Delta x, t) - C(x, t)}{\Delta x} \right] \quad (1.7)$$

El paso siguiente es tomar $\lim_{\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0}$, y debemos notar que ambas cantidades deben ir a cero de tal manera que el cociente $(\Delta x)^2/2\Delta t$ permanezca siempre finito. Esto es necesario para que nuestra expresión para el flujo tenga sentido. Con las condiciones anteriores podemos definir una cantidad llamada constante de difusión:

$$D \equiv \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \quad (1.8)$$

Además queda explícita la definición de derivada para la cantidad que se encuentra entre corchetes, obteniendo finalmente:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (1.9)$$

que es la primera ley de Fick en una dimensión. Su expresión en tres dimensiones es:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -D \nabla C(\vec{r}, t) \quad (1.10)$$

y su correspondiente constante de difusión D en 3 dimensiones que resulta ser:

$$D \equiv \lim_{\substack{\Delta \vec{r} \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{(\Delta \vec{r})^2}{6\Delta t} \quad (1.11)$$

Vemos que por cada dimensión espacial la constante de difusión difiere por un factor de $1/2$.

1.2 Segunda Ley de Fick

Deducción a partir de la ecuación maestra

Consideremos un sistema unidimensional discreto donde las posiciones están dadas por $\{\dots, j-1, j, j+1, \dots\}$ y los diferentes estados del sistema se fijan mediante los tiempos $\{\dots, n-1, n, n+1, \dots\}$. El

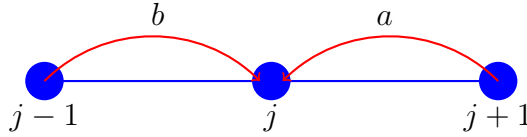


Figura 1.4: Esquema de estados para derivar la ecuación maestra

sistema se conforma por una rejilla unidimensional en donde nos interesa estudiar la probabilidad $p_{n+1}(j)$ de encontrar una partícula en la posición j al tiempo $n + 1$. Si las partículas sólo pueden avanzar una posición, ya sea hacia la derecha o hacia la izquierda por cada unidad de tiempo, entonces sólo existen dos posibilidades: que una partícula que se encontraba al tiempo n en la posición $j - 1$ llegue a j o que una partícula que estaba en $j + 1$ al tiempo n llegue a j . Digamos que la probabilidad de salto a la posición j desde $j + 1$ está dada por a y de salto desde $j - 1$ está dada por b ; entonces, la probabilidad que buscamos es:

$$p_{n+1}(j) = ap_n(j + 1) + bp_n(j - 1) \quad (1.12)$$

expresión que se conoce como ecuación maestra. Para pasar a una descripción continua, reescribimos a (1.12) en términos de $j \rightarrow x$, $j \pm 1 \rightarrow x \pm \Delta x$, $n \rightarrow t$ y $n + 1 \rightarrow t + \Delta t$ obtenemos:

$$p(x, t + \Delta t) = ap(x + \Delta x, t) + bp(x - \Delta x, t) \quad (1.13)$$

realizamos ahora un desarrollo en serie de Taylor a todos los miembros de la ecuación (1.13) con el fin de encontrar una equivalente para el caso continuo:

$$\begin{aligned} & p(x, t) + \Delta t \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} + \dots \\ &= a \left[p(x, t) + \Delta x \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} + \dots \right] \\ &+ b \left[p(x, t) - \Delta x \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.14)$$

es fácil ver que si truncamos la expresión anterior a primer orden en t y a segundo orden en x , órdenes que están justificados por los resultados experimentales [27], obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta t \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = a \left[\Delta x \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \right] \\ + b \left[-\Delta x \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \right] \end{aligned} \quad (1.15)$$

donde hemos utilizado que al ser a y b probabilidades, se debe cumplir que $a + b = 1$. Ahora agrupando términos:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = (a - b) \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.16)$$

y podemos definir una nueva cantidad, la velocidad de arrastre:

$$v \equiv - \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} (a - b) \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (1.17)$$

como antes, $\Delta x, \Delta t$ deben decrecer de tal modo que v permanezca finita. Tomando también la definición de la constante de difusión, es decir, la expresión (1.8), obtenemos la ecuación de Fokker-Planck en una dimensión:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} \quad (1.18)$$

que describe la evolución temporal de la densidad de probabilidad $p(x, t)$, esto es, que una partícula se encuentre en la posición x al tiempo t .

Si ahora consideramos que nuestro sistema es equiprobable, entonces $a = 1/2 = b$ y por ello, de la ecuación (1.17) vemos que la velocidad de arrastre es nula ($v = 0$). Físicamente esto equivale a que el medio en el que se mueve la partícula Browniana sea isotrópico, es decir, que sus propiedades son tales que la dirección del movimiento es irrelevante para el mismo. Llegamos entonces a:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.19)$$

que es la segunda ley de Fick unidimensional, la cual podemos reescribir en términos de la concentración al hacer uso de la definición (1.1):

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.20)$$

siendo su expresión en tres dimensiones:

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t) \quad (1.21)$$

Relación entre velocidad de arrastre y flujo

Una herramienta bastante útil es el escribir un flujo como el producto de una velocidad por una densidad. Esto puede encontrarse, por ejemplo, en la teoría electromagnética al tratar con densidades de corriente. En este caso la concentración $C(x, t)$ juega el papel de la densidad, y podemos corroborarlo tomando (1.1) y la velocidad será la velocidad de arrastre definida en (1.17). El producto de ambas cantidades es:

$$C(x, t)v(x, t) = \frac{N}{A\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{N}{A\Delta t} = J(x, t) \quad (1.22)$$

obteniendo así una relación entre flujo, concentración y velocidad.

1.3 Soluciones a la ecuación de difusión

Ya se ha encontrado la ecuación de difusión (1.19) o segunda ley de Fick a partir de la ecuación maestra. Recordemos que a través de ella obtenemos la probabilidad de que una partícula esté presente en la posición x al tiempo t .

Ahora buscamos una solución general a la ecuación de difusión y recurrimos a una técnica común para resolver ecuaciones diferenciales: el desarrollo en series. En este caso proponemos que $p(x, t)$ puede escribirse como una serie de Fourier:

$$p(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[a_n(t) \cos \left(\frac{n\pi x}{L} \right) + b_n(t) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \right] \quad (1.23)$$

En esta serie $n \in \mathbb{Z}$, y L representa físicamente a la longitud del canal donde se está difundiendo la partícula de interés. Queremos también que se cumplan las siguientes condiciones sobre las soluciones:

- $p(x = 0, t) = 0$, es decir, que en la posición $x = 0$ a cualquier tiempo no hay partículas.
- $p(x, t = 0) = \delta(x - x_0)$, esto es, al tiempo inicial $t = 0$ todas las partículas se encuentran en la posición x_0 . Donde $\delta(x - x_0)$ es una delta de Dirac.

Este par de condiciones son necesarias [36] para poder encontrar de manera única la solución a la ecuación diferencial parcial (EDP), que en este caso es parabólica y en una dimensión.

Aplicando la primer condición (de frontera) a la serie (1.23) obtenemos:

$$p(0, t) = \sum_{n=0}^{\infty} [a_n(t) \cos(0) + b_n(t) \sin(0)] = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) = 0 \quad (1.24)$$

por lo que:

$$a_n(t) = 0 \quad (1.25)$$

y sustituyendo en (1.23):

$$p(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \quad (1.26)$$

Esta última igualdad la usamos dentro de la ecuación de difusión, y considerando que el operador diferencial es un operador lineal:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \right] &= D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \right] \\
 \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial b_n(t)}{\partial t} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) &= D \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \\
 \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial b_n(t)}{\partial t} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) &= -D \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \\
 \Rightarrow \frac{\partial b_n(t)}{\partial t} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) &= -D b_n(t) \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \quad (1.27) \\
 \Rightarrow \frac{\partial b_n(t)}{\partial t} &= -D b_n(t) \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \\
 \Rightarrow \frac{d}{dt} b_n(t) &= -D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} b_n(t) \\
 \Rightarrow \frac{db_n(t)}{b_n(t)} &= -D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} dt \\
 \Rightarrow \ln [b_n(t)] &= D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t + C_1
 \end{aligned}$$

De donde concluimos que:

$$b_n(t) = B_n \exp \left[-\frac{D n^2 \pi^2}{L^2} t \right] \quad (1.28)$$

Usando este valor en (1.24):

$$p(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp \left[-\frac{D n^2 \pi^2}{L^2} t \right] \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \quad (1.29)$$

donde hemos realizado un cambio de índice, $n = 0$ por $n = 1$, ya que el primer término no contribuye a la suma: $\sin(0) = 0$.

Para encontrar el coeficiente B_n utilizamos la segunda condición (inicial) sobre $p(x, t)$:

$$p(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^0 \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) = \delta(x - x_0) \quad (1.30)$$

Sabemos que la serie de Fourier que describe a la delta de Dirac es [1]:

$$\delta(x - x_0) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x_0}{L} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \quad (1.31)$$

entonces:

$$B_n = \frac{2}{L} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x_0}{L} \right) \quad (1.32)$$

para luego sustituir en (1.29):

$$p(x, t|x_0) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2} t \right] \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x_0}{L} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \quad (1.33)$$

A esta última ecuación se le conoce como el **propagador** o la función de Green correspondiente a la ecuación de difusión.

La notación $p(x, t|x_0)$ indica que la posición inicial de las partículas que difunden es x_0 .

1.3.1 Probabilidad de supervivencia

Ahora incluiremos la posibilidad de que las partículas sean absorbidas por ciertos puntos en el espacio, siendo así, estamos interesados en saber cuál es la probabilidad de que una partícula aún se encuentre en el canal a un tiempo t de haber iniciado su recorrido, es decir, que no haya sido absorbida. Para ello utilizamos las condiciones:

$$p(0|x_0) = p(L|x_0) = 0 \quad (1.34)$$

esto es, en los puntos del sistema $x = 0$ y $x = L$ la partícula será absorbida, dicho de otra manera, la probabilidad de encontrarla en esos lugares del espacio es nula; lo anterior dado que la partícula comenzó su recorrido en el punto x_0 . Recordando que $p(x, t)$ es una FDP, podemos calcular la probabilidad de encontrar a la partícula dentro del canal en $x \in [0, L]$ al tiempo t , dado que partió de la posición x_0 :

$$S(t|x_0) = \int_0^L p(x, t|x_0) dx \quad (1.35)$$

sustituyendo entonces la expresión para el propagador (1.33) y utilizando que el operador integral es un operador lineal:

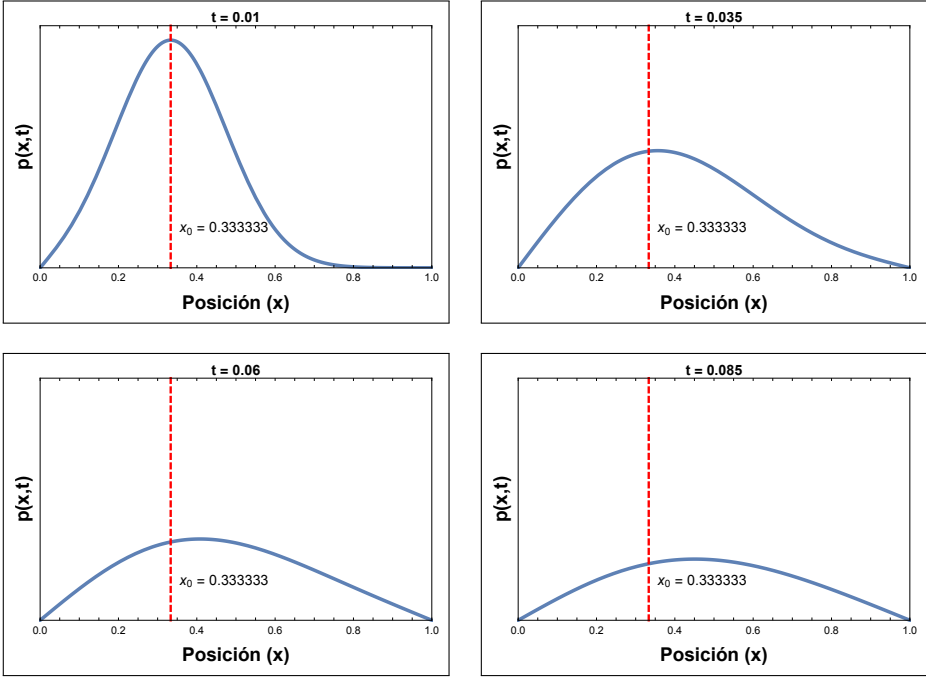


Figura 1.5: Evolución temporal de la densidad de probabilidad $p(x, t|x_0)$, ecuación (1.33). Se muestra explícitamente el valor de la posición inicial de la partícula $x_0 = L/3$, con $L = 1, D = 1$, se consideraron diez términos de la serie infinita.

$$\begin{aligned}
 S(t|x_0) &= \int_0^L \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2}t\right] \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x_0}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\
 &= \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2}t\right] \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x_0}{L}\right) \int_0^L \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\
 &= -\frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2}t\right] \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x_0}{L}\right) \left(\frac{L}{n\pi}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \Big|_0^L \\
 &= -\frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2}t\right] \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x_0}{L}\right) \frac{1}{n} [-\cos(n\pi) + \cos(0)] \\
 &= -\frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2}t\right] \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x_0}{L}\right) \frac{1}{n} [-\cos(n\pi) + 1]
 \end{aligned}$$

(1.36)

Observamos que el término $-\cos(n\pi)$ con $n = 1, 2, 3, \dots$ arroja los siguientes resultados:

- Si n es impar entonces $\cos(n\pi) = -1$
- Si n es par tenemos $\cos(n\pi) = 1$

O de otra manera $(-1)^n$. Por ello:

- $[-\cos(n\pi) + 1] = 0$ cuando n es par.
- $[-\cos(n\pi) + 1] = -2$ si n es impar.

Pudiendo entonces reescribir la ecuación (1.36) como:

$$S(t|x_0) = -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} t \right] \frac{\text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right)}{2n+1} \quad (1.37)$$

Al ser $S(t|x_0)$ la probabilidad de supervivencia entonces estamos hablando de una distribución de probabilidad, por ello podemos relacionarla directamente con una función de densidad de probabilidad que llamaremos $s(t|x_0)$. La teoría matemática de los modelos de supervivencia [15] establecen que tal relación es:

$$S(t|x_0) = \int_t^{\infty} s(\tau|x_0) d\tau \quad (1.38)$$

Para encontrar la densidad de probabilidad tomaremos la derivada temporal en ambos lados de la ecuación (1.38):

$$\frac{\partial}{\partial t} S(t|x_0) = \frac{\partial}{\partial t} \int_t^{\infty} s(\tau|x_0) d\tau = s(\tau|x_0) \Big|_{\tau=t}^{\tau=\infty} \quad (1.39)$$

y evaluando en el límite superior, $s(\tau \rightarrow \infty|x_0) = 0$. Lo anterior es fácil de entender si consideramos que para un tiempo considerablemente largo la partícula pudo haberse desplazado lo suficiente hacia uno de los puntos de absorción causando su eliminación del sistema; dicho de otro modo, la probabilidad de encontrar a la partícula en el canal cuando ha pasado demasiado tiempo es nula, siendo así:

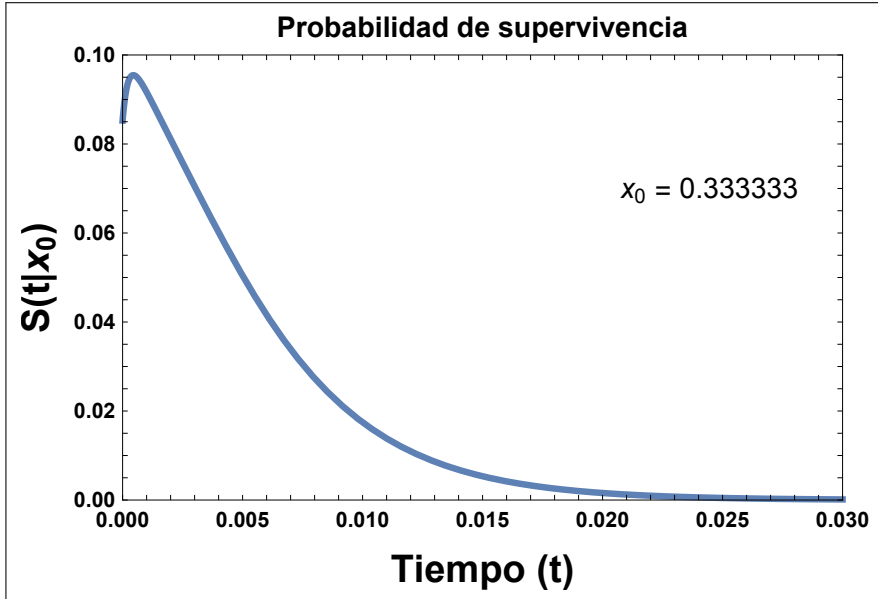


Figura 1.6: Probabilidad de supervivencia expresada en la ecuación (1.37). Los valores utilizados son $x_0 = L/3$, $L = 1$, $D = 1$. Se utilizaron diez términos de la serie infinita.

$$s(t|x_0) = -\frac{dS(t|x_0)}{dt} \quad (1.40)$$

donde podemos sustituir la expresión que encontramos para la probabilidad de supervivencia (1.37) y obtener:

$$\begin{aligned} s(t|x_0) &= -\frac{d}{dt} \left\{ \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} t \right] \frac{\text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right)}{2n+1} \right\} \\ &= -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} -(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} t \right] \frac{\text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right)}{2n+1} \end{aligned} \quad (1.41)$$

concluyendo que:

$$s(t|x_0) = \frac{4\pi D}{L^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} t \right] \text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right) \quad (1.42)$$

1.3.2 Tiempo medio de primer arribo (TMPA)

Conocido en inglés como *Mean First-Passage Time* o MFPT, es una cantidad que describe la esperanza temporal de que una partícula que ha iniciado su recorrido en la posición x_0 llegue a una de las paredes o fronteras absorbentes del sistema. Al ser una esperanza matemática o primer momento de la distribución, utilizamos la definición:

$$\langle t(x_0) \rangle = \int_0^{\infty} t s(t|x_0) dt \quad (1.43)$$

donde sustituimos la expresión (1.40):

$$\langle t(x_0) \rangle = - \int_0^{\infty} t \frac{d}{dt} S(t|x_0) dt \quad (1.44)$$

ecuación que integraremos por partes:

$$\begin{aligned} \langle t(x_0) \rangle &= \left[-t \int \frac{dS(t|x_0)}{dt} dt \right] \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \int \frac{dS(t|x_0)}{dt} dt dt \\ &= [-tS(t|x_0)] \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} S(t|x_0) dt \\ &= \int_0^{\infty} S(t|x_0) dt \end{aligned} \quad (1.45)$$

Para sustituir ahora la densidad de probabilidad (1.42):

$$\langle t(x_0) \rangle = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right)}{2n+1} \int_0^{\infty} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} t \right] dt \quad (1.46)$$

Trabajaremos ahora solamente con la integral de la ecuación anterior:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} t \right] dt \\
 &= -\frac{L^2}{(2n+1)^2 D\pi^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{D\pi^2}{L^2} t \right] \Big|_0^\infty \\
 &= -\frac{L^2}{(2n+1)^2 D\pi^2} [0 - 1] \\
 &= \frac{L^2}{(2n+1)^2 D\pi^2}
 \end{aligned} \tag{1.47}$$

y sustituyendo en (1.46):

$$\langle t(x_0) \rangle = \frac{4L^2}{D\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right)}{(2n+1)^3} \tag{1.48}$$

igualdad para la cual nos gustaría encontrar una expresión reducida de la suma infinita. Si tomamos la segunda derivada de la suma con respecto a la posición inicial x_0 obtenemos:

$$\frac{d^2 \langle t(x_0) \rangle}{dx_0^2} = -\frac{4}{D\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right)}{2n+1} \tag{1.49}$$

Y la en la referencia [38] encontramos que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\text{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi x_0}{L} \right)}{2n+1} = \frac{\pi}{4} \tag{1.50}$$

entonces:

$$\frac{d^2 \langle t(x_0) \rangle}{dx_0^2} = -\frac{1}{D} \tag{1.51}$$

e integrando:

$$\begin{aligned}
\int d \left[\frac{d \langle t(x_0) \rangle}{dx_0} \right] &= -\frac{1}{D} \int dx_0 \\
\Rightarrow \frac{d \langle t(x_0) \rangle}{dx_0} &= -\frac{1}{D} x_0 + B \\
\Rightarrow \int d [\langle t(x_0) \rangle] &= - \int \left[\frac{1}{D} x_0 + B \right] dx_0 \\
\langle t(x_0) \rangle &= -\frac{1}{2D} x_0^2 + B x_0 + A
\end{aligned} \tag{1.52}$$

donde A y B son constantes de integración. Recordemos además que las fronteras del sistema son absorbentes, es decir, si la partícula parte de los puntos $x_0 = 0$ o $x_0 = L$ el sistema los absorberá de manera inmediata y el tiempo de primer arribo será nulo:

$$\langle t(0) \rangle = \langle t(L) \rangle = 0 \tag{1.53}$$

con esta consideración es fácil concluir que $A = 0$. Con ello la expresión obtenida en (1.52) queda como:

$$\langle t(L) \rangle = 0 = BL - \frac{L^2}{2D} \tag{1.54}$$

lo que nos dice que $B = \frac{L}{2D}$, encontrando así el tiempo medio de primer arribo para un sistema de longitud L con fronteras absorbentes en $x = 0$ y $x = L$:

$$\langle t(x_0) \rangle = \frac{x_0(L - x_0)}{2D} \tag{1.55}$$

1.3.3 Difusión en una línea infinita

Hemos visto que la difusión libre puede describirse de manera adecuada con la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t|x_0) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t|x_0) \tag{1.56}$$

donde x_0 denota la posición inicial de la partícula Browniana y D es la constante de difusión, que es una medida que caracteriza a la

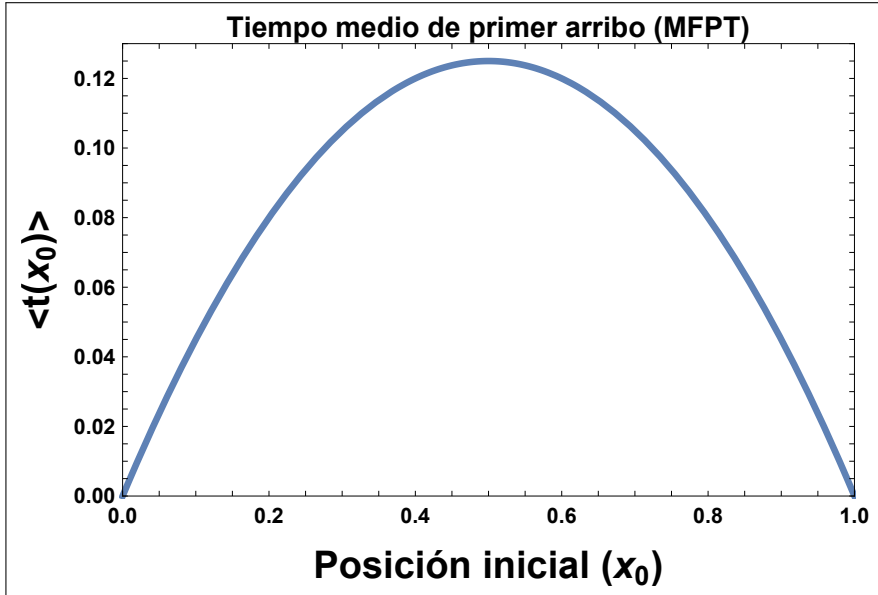


Figura 1.7: Tiempo medio de primer arribo (*TMPA*) expresado en la ecuación (1.55). Los valores utilizados son $L = 1$, $D = 1$. Las fronteras absorbentes están en $x = 0, L$. Entre más cerca de las fronteras se inicie el recorrido, el tiempo esperado de captura es mucho menor.

interacción entre las partículas y el medio. Siendo así, la condición inicial del sistema es tal que indica que la partícula Browniana parte del punto x_0 al tiempo $t = 0$ es representada como una delta de Dirac:

$$p(x, 0|x_0) = \delta(x - x_0) \quad (1.57)$$

Ahora encontraremos la solución a la ecuación de difusión con la condición anterior para una partícula inmersa en un canal unidimensional de longitud infinita.

Solución por transformada de Fourier

Consideremos a la transformada de Fourier del propagador:

$$\hat{p}(k, t|x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx \quad (1.58)$$

Ahora tomando el lado izquierdo de la ecuación (1.56) y aplicando la transformada de Fourier:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx &= \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \hat{p}(k, t|x_0) \end{aligned} \quad (1.59)$$

Luego trabajamos con el lado derecho de la ecuación de difusión y su respectiva transformada:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx &= D \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx \\ &= DI_1 \end{aligned} \quad (1.60)$$

entonces, resolviendo la integral I_1 por partes:

$$I_1 = e^{ikx} \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) \Big|_{-\infty}^{\infty} - ik \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx \quad (1.61)$$

Es necesario considerar un par de condiciones físicas. La probabilidad de encontrar a la partícula en un punto demasiado alejado de la posición inicial x_0 es nula, entonces el cambio en la probabilidad en ese punto alejado también lo es. Expresando matemáticamente ambas condiciones tenemos:

$$\begin{aligned} p(x \rightarrow \pm\infty, t|x_0) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) \Big|_{x \rightarrow \pm\infty} &= 0 \end{aligned} \quad (1.62)$$

luego:

$$I_1 = -ik \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx = -ikI_2 \quad (1.63)$$

e integrando por partes a I_2 :

$$I_2 = e^{ikx} p(x, t|x_0) \Big|_{-\infty}^{\infty} - ik \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx \quad (1.64)$$

entonces:

$$I_2 = -ik \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx \quad (1.65)$$

de donde es fácil ver que la integral es la transformada de Fourier del propagador, es decir, la expresión (1.58), por ello:

$$I_2 = -ik\hat{p}(x, t|x_0) \quad (1.66)$$

con lo que I_1 será:

$$I_1 = -ik[-ik\hat{p}(k, t|x_0)] = -k^2\hat{p}(k, t|x_0) \quad (1.67)$$

para obtener:

$$\int_{-\infty}^{\infty} D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t|x_0) e^{ikx} dx = -Dk^2\hat{p}(k, t|x_0) \quad (1.68)$$

Utilizando las ecuaciones (1.59) y (1.68) podemos escribir la ecuación de difusión en el espacio de Fourier:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{p}(k, t|x_0) = -Dk^2\hat{p}(k, t|x_0) \quad (1.69)$$

Esta igualdad tiene una solución simple mediante el método de separación de variables, a saber:

$$\hat{p}(k, t|x_0) = C e^{-Dk^2t} \quad (1.70)$$

Para determinar la constante de integración C debemos trabajar con la transformada de Fourier de la condición inicial (1.57):

$$\begin{aligned} \hat{p}(k, 0|x_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} p(x, 0|x_0) e^{ikx} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) e^{ikx} dx = e^{ikx_0} \end{aligned} \quad (1.71)$$

que en conjunto con (1.70) da como resultado:

$$\hat{p}(k, 0|x_0) = C e^{-Dk^2 \cdot 0} = C = e^{ikx_0} \quad (1.72)$$

luego:

$$\hat{p}(k, t|x_0) = e^{ikx_0} e^{-Dk^2t} \quad (1.73)$$

quedando finalmente que:

$$\hat{p}(k, t|x_0) = \exp[-Dk^2t + ikx_0] \quad (1.74)$$

Hemos encontrado entonces la solución a la ecuación de difusión en el espacio de Fourier, ahora se debe calcular la transformada inversa, definida como:

$$p(x, t|x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{p}(k, t|x_0) e^{-ikx} dk \quad (1.75)$$

y sustituyendo a (1.74):

$$\begin{aligned} p(x, t|x_0) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-Dk^2t + ikx_0] e^{-ikx} dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-Dk^2t + ik(x_0 - x)] dk \end{aligned} \quad (1.76)$$

Para resolver la integral debemos completar el cuadrado que aparece en el argumento de la exponencial:

$$\begin{aligned} &-Dk^2t + ik(x_0 - x) \\ &= Dt \left[-k^2 - \frac{ik(x - x_0)}{Dt} \right] \\ &= Dt \left\{ -k^2 - \frac{ik(x - x_0)}{Dt} - \left[\frac{i(x - x_0)}{2Dt} \right]^2 + \left[\frac{i(x - x_0)}{2Dt} \right]^2 \right\} \\ &= Dt \left\{ - \left[k + \frac{i(x - x_0)}{2Dt} \right]^2 + \left[\frac{i(x - x_0)}{2Dt} \right]^2 \right\} \\ &= Dt \left\{ -(k + \alpha)^2 + \alpha^2 \right\} \\ &= -Dt(k + \alpha)^2 + Dt\alpha^2 \end{aligned} \quad (1.77)$$

donde definimos:

$$\alpha \equiv \frac{i(x - x_0)}{2Dt} \quad (1.78)$$

quedando la transformada inversa de Fourier (1.75) como:

$$p(x, t|x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-Dt(k + \alpha)^2] \exp[Dt\alpha^2] dk \quad (1.79)$$

Además la definición [28] de la función de error es:

$$\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (1.80)$$

y resolviendo para el propagador:

$$\begin{aligned} p(x, t|x_0) &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \exp[Dt\alpha^2] \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{Dt}} \operatorname{erf}(y) \right\} \Big|_{y \rightarrow \infty} \\ &= \frac{\exp[Dt\alpha^2]}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot 1 \\ &= \frac{\exp[Dt\alpha^2]}{\sqrt{4\pi Dt}} \end{aligned} \quad (1.81)$$

Finalmente al sustituir el valor de α encontramos que la solución para la ecuación de difusión en una línea infinita está dada por lo que llamaremos el propagador en el espacio libre p_F :

$$p_F \equiv p_F(x, t|x_0) = p(x, t|x_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right] \quad (1.82)$$

1.3.4 Difusión en una línea semiinfinita

Ahora se tiene una partícula inmersa en un sistema unidimensional cuyo inicio está en $x = 0$ y se extiende infinitamente hacia la derecha, es decir, hasta $x \rightarrow +\infty$.

Una sola pared completamente reflejante

Cuando una partícula se encuentra con una pared completamente reflejante, en este caso en la posición $x = 0$, podemos ver que justo un

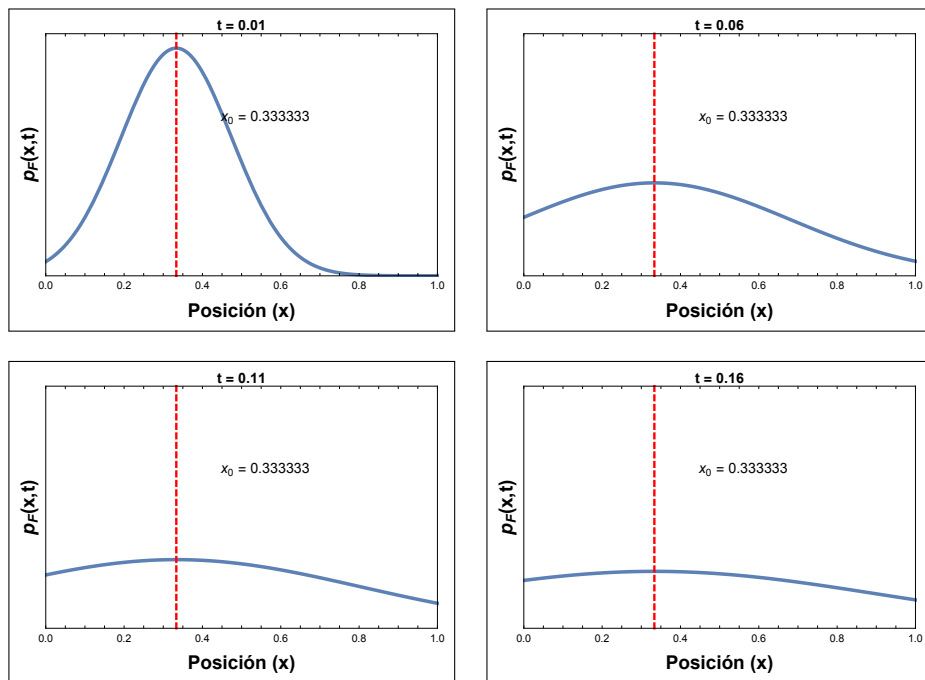


Figura 1.8: Evolución temporal de la densidad de probabilidad $p_F(x, t|x_0)$, ecuación (1.82). Se muestra explícitamente el valor de la posición inicial de la partícula $x_0 = 1/3$ (línea roja punteada), con $D = 1$.

instante después de la colisión con la pared la partícula se encontrará en el mismo lugar, es decir, no habrá cambio instantáneo en su posición.

Visto de otra manera, en el punto donde se encuentra la pared el flujo debe ser nulo, esto es, la probabilidad no debe sufrir cambio alguno. Tenemos entonces que cualquier solución p debe cumplir con:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) \right|_{x=0} = 0 \quad (1.83)$$

La solución (propagador) a este problema puede obtenerse utilizando una transformada de Fourier como en la sección (1.3.3) donde se calculó para un sistema sin paredes. También se puede hallar la solución de manera similar aplicando una transformada de Laplace. Sin embargo se seguirá un camino distinto. Encontraremos la solución por el método de las imágenes que es bastante conocido para resolver problemas de

electromagnetismo.

El sistema que queremos analizar está compuesto por una pared completamente reflejante en el punto $x = 0$, un canal que se extiende en el intervalo $x \in [0, \infty)$ y una partícula que inicia su recorrido en $x = x_0$ al tiempo $t = 0$.

Como un primer intento tomamos la solución a la ecuación de difusión en el espacio libre expresada en (1.82) y calculamos su derivada para verificar si es que cumple con la condición (1.83):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left\{ -\frac{1}{4Dt} \cdot (x-x_0) \cdot 2 \cdot \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt} \right] \right\} \\ &= -\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \frac{x-x_0}{2Dt} \cdot \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt} \right] \end{aligned} \quad (1.84)$$

y entonces en el punto $x = 0$:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) \right|_{x=0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot \frac{x_0}{2Dt} \cdot \exp \left[-\frac{-x_0^2}{4Dt} \right] \quad (1.85)$$

Si $x_0 \neq 0$, la única manera en que (1.85) puede ser nula es haciendo $x_0 \rightarrow \infty$. Entonces debemos buscar una solución distinta.

Analizando el comportamiento de este sistema podemos notar que es equivalente a tomar dos canales semiinfinitos colocados uno a lado del otro (*en espejo*), es decir, uno de ellos va de $x \in [0, \infty)$ y el otro de $x \in (-\infty, 0]$; con la condición de que una partícula inicie su recorrido en $x_1(t=0) = x_0$ y la otra en $x_2(t=0) = -x_0$, esto es, de manera simétrica. Visto de manera intuitiva, dado que a cierto tiempo ambas partículas tienen la misma probabilidad de llegar a $x = 0$, entonces chocarán entre ellas y no podrán pasar hacia el otro lado, teniendo así el mismo comportamiento que el sistema propuesto inicialmente.

El propagador en el espacio libre p_F , expresión (1.82), es una solución a la ecuación de difusión, en particular en la forma $p_F(x, t|x_0)$,

pero también lo es $p_F(x, t | -x_0)$. Al tratarse de una ecuación diferencial lineal, también una combinación lineal de soluciones es solución, tal y como lo establece el principio de superposición [2]. Proponemos entonces que la solución a nuestro problema sea:

$$p(x, t | x_0) = p_F(x, t | x_0) + p_F(x, t | -x_0) \quad (1.86)$$

Para que esta propuesta sea correcta debemos cerciorarnos de que cumple con la condición (1.83). La derivada evaluada del primer término de (1.86) ya se encuentra calculada en la expresión (1.85); la derivada del segundo término es fácil de obtener debido a que la derivada de p_F es una función impar:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t | -x_0) \right|_{x=0} = - \left. \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t | x_0) \right|_{x=0} \quad (1.87)$$

por ello:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} p(x, t | x_0) \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t | x_0) \right|_{x=0} + \left. \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t | -x_0) \right|_{x=0} \quad (1.88)$$

$$= \left. \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t | x_0) \right|_{x=0} - \left. \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t | x_0) \right|_{x=0} \quad (1.89)$$

concluyendo que:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} p(x, t | x_0) \right|_{x=0} = 0 \quad (1.90)$$

cumpliendo así con la condición necesaria. De este modo comprobamos que la expresión (1.86) es una solución correcta.

Probabilidad de supervivencia para una pared completamente reflejante

La probabilidad de supervivencia $S(t | x_0)$ para una línea semiinfinita unidimensional, que es el sistema que acabamos de estudiar, está dada por la ecuación (1.37) con el propagador adecuado expuesto en (1.86), entonces tenemos:

$$S(t | x_0) = \int_0^{\infty} [p_F(x, t | x_0) + p_F(x, t | -x_0)] dx \quad (1.91)$$

las integrales serán calculadas más adelante para el caso de la probabilidad de supervivencia con una pared completamente absorbente dado que sólo difieren en un signo. Por lo pronto únicamente mencionaremos que:

$$S(t|x_0) = 1 \quad (1.92)$$

El resultado obedece a la intuición dado que la integración se realiza para todo el canal semiinfinito sin puntos absorbentes, por lo que siempre será posible encontrar a la partícula dentro del canal. La probabilidad es entonces igual a la unidad.

Frontera completamente absorbente

En este caso la partícula Browniana tendrá que desaparecer al tocar una pared que está en la posición $x = 0$; decimos entonces que la probabilidad de encontrar a la partícula en $x = 0$ es nula:

$$p(0, t|x_0) = 0 \quad (1.93)$$

Además, para encontrar una solución no trivial a este problema es necesario imponer la condición:

$$x_0 > 0 \quad (1.94)$$

si esta condición no se cumple, la partícula desaparecerá de manera instantánea y no podremos estudiar comportamiento alguno.

En la sección anterior se utilizó el método de imágenes para encontrar la solución a una pared completamente reflejante, en este caso aplicaremos la misma estrategia siempre y cuando se cumpla (1.93).

Evaluemos entonces el propagador en el espacio libre en $x = 0$ con posiciones iniciales (aplicando el método de imágenes) en x_0 y $-x_0$:

$$p_F(0, t|x_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{x_0^2}{4Dt} \right] \quad (1.95)$$

y:

$$p_F(0, t|-x_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{x_0^2}{4Dt} \right] \quad (1.96)$$

de donde es fácil notar que si se restan ambas contribuciones estas se anulan. Por lo que de manera inmediata se obtiene la solución a este problema:

$$p(x, t|x_0) = p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0) \quad (1.97)$$

recordando, claro, que la combinación lineal de soluciones a una ecuación diferencial lineal es también solución de la misma ecuación siempre que se cumplan las condiciones iniciales y de frontera pertinentes.

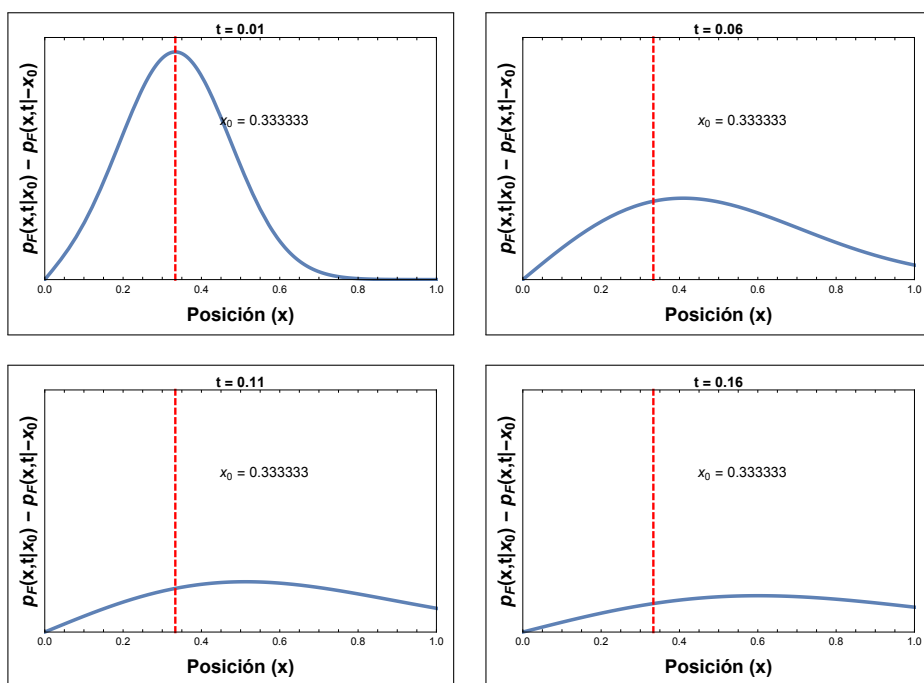


Figura 1.9: Evolución temporal de la densidad de probabilidad $p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)$, ecuación (1.97) para un sistema semiinfinito con una pared completamente absorbente en $x = 0$. Se muestra explícitamente el valor de la posición inicial de la partícula $x_0 = 1/3$ (línea roja punteada), con $D = 1$.

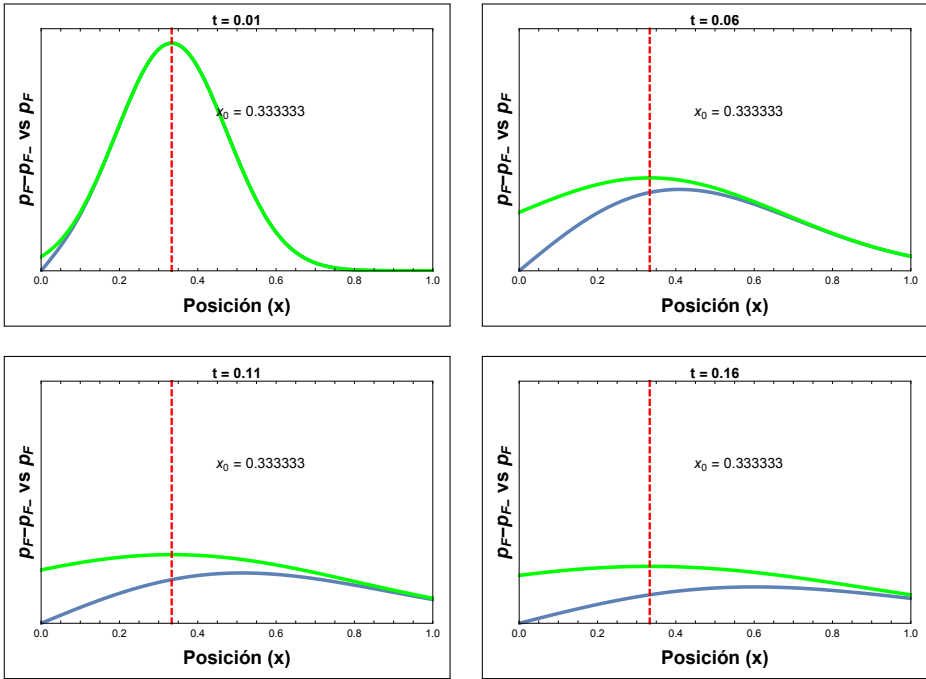


Figura 1.10: Evolución temporal de la densidad de probabilidad $p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)$, ecuación (1.97) (línea azul) vs evolución temporal de la densidad de probabilidad $p_F(x, t|x_0)$, ecuación (1.82) (línea verde). Se muestra explícitamente el valor de la posición inicial de la partícula $x_0 = 1/3$ (línea roja punteada), con $D = 1$.

Probabilidad de supervivencia para la frontera completamente absorbente

Ahora utilizaremos la ecuación (1.97) como propagador:

$$S(t|x_0) = \int_0^\infty [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] dx \quad (1.98)$$

y sustituyendo (1.82), es decir, el propagador para la difusión libre obtenemos:

$$S(t|x_0) = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}\right] \right\} dx \quad (1.99)$$

La solución se puede obtener separando en dos integrales donde la primera será:

$$I_1 \equiv \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt} \right] dx \quad (1.100)$$

y la segunda:

$$I_2 \equiv \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt} \right] dx \quad (1.101)$$

realizando entonces el siguiente cambio de variable para (1.100):

$$y \equiv \frac{x-x_0}{\sqrt{4Dt}} \Rightarrow y^2 = \frac{(x-x_0)^2}{4Dt} \Rightarrow dy = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} dx \quad (1.102)$$

tenemos ahora un nuevo intervalo de integración:

$$y \in \left[-\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}, \infty \right) \quad (1.103)$$

entonces la integral la podemos escribir como:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \sqrt{4Dt} \int_{y_1}^{y_2} e^{-y^2} dy = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0/\sqrt{4Dt}}^\infty e^{-y^2} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0/\sqrt{4Dt}}^0 e^{-y^2} dy + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-y^2} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0/\sqrt{4Dt}}^0 e^{-y^2} dy + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc}(\infty) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0/\sqrt{4Dt}}^0 e^{-y^2} dy + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.104)$$

Para la segunda integral el proceso es similar, tomando en cuenta el cambio de signo:

$$z \equiv \frac{x+x_0}{\sqrt{4Dt}} \Rightarrow z^2 = \frac{(x+x_0)^2}{4Dt} \Rightarrow dz = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} dx \quad (1.105)$$

y su intervalo de integración:

$$z \in \left[+\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}, \infty \right) \quad (1.106)$$

luego:

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \sqrt{4Dt} \int_{z_1}^{z_2} e^{-z^2} dz = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{+x_0/\sqrt{4Dt}}^{\infty} e^{-z^2} dz \\ &= -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-z^2} dz + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz \\ &= -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-z^2} dz + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc}(\infty) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-z^2} dz + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.107)$$

Tanto y como z son variables mudas, por lo que para I_1 e I_2 podemos elegir alguna de ellas. Tomemos y y reescribamos a (1.99) usando los resultados que obtuvimos:

$$\begin{aligned} S(t|x_0) &= I_1 - I_2 \\ &= \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0/\sqrt{4Dt}}^0 e^{-y^2} dy + \frac{1}{2} \right] - \left[-\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy + \frac{1}{2} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0/\sqrt{4Dt}}^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \end{aligned} \quad (1.108)$$

donde se ha utilizado varias veces la definición de la función de error. Entonces concluimos que la solución a la expresión (1.98) es:

$$S(t|x_0) = \operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (1.109)$$

Para el caso de la ecuación (1.91), la solución difiere de la expresión anterior en el signo usado para I_2 . Siendo el caso tendríamos:

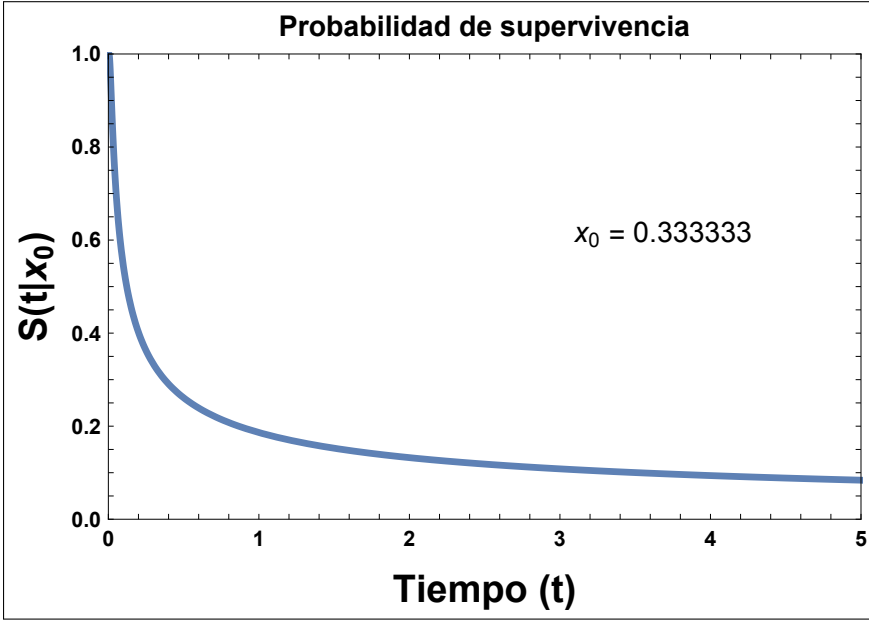


Figura 1.11: Probabilidad de supervivencia expresada en la ecuación (1.109) para un sistema semiinfinito con una pared completamente absorbente en $x = 0$. Los valores utilizados son $x_0 = 1/3$, $D = 1$.

$$\begin{aligned}
 S(t|x_0) &= I_1 + I_2 \\
 &= \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0/\sqrt{4Dt}}^0 e^{-y^2} dy + \frac{1}{2} \right] + \left[-\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy + \frac{1}{2} \right] \\
 &= 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+x_0/\sqrt{4Dt}} e^{-y^2} dy \\
 &= 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} \left(\frac{-x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} \left(\frac{+x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \\
 &= 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{+x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{+x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \\
 &= 1
 \end{aligned} \tag{1.110}$$

Donde tomamos en cuenta que la función de error es una función impar. Comprobando así el resultado para la probabilidad de supervivencia

con una pared completamente reflejante expresada en (1.92).

Frontera parcialmente absorbente

Nuestro sistema ahora se conforma por una frontera parcialmente absorbente en $x = 0$, es decir, una fracción de las partículas que llegan a este punto son absorbidas por la pared y al resto de ellas no se le permite el paso. Lo anterior es expresado matemáticamente a través de κ , si $\kappa = 0$ entonces se tiene el caso límite en el que se trata de una pared completamente reflejante; y si $\kappa \rightarrow \infty$ entonces se trata de una frontera completamente absorbente. Todo esto, en conjunto, se muestra a través de una condición de frontera de tipo radiativa, también conocida como condición de frontera tipo Robin:

$$D \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) \Big|_{x=0} = \kappa p(0, t|x_0) \quad (1.111)$$

El problema requiere de un tratamiento mucho más sofisticado que los casos anteriores. Por ello se define la función:

$$q(x, t|x_0) \equiv D \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) - \kappa p(x, t|x_0) \quad (1.112)$$

la cual derivamos dos veces con respecto a x y el resultado lo multiplicamos por D :

$$\begin{aligned} D \frac{\partial^2}{\partial x^2} q(x, t|x_0) &= D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[D \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) - \kappa p(x, t|x_0) \right] \\ &= D \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t|x_0) - \kappa D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t|x_0) \end{aligned} \quad (1.113)$$

ahora utilizamos el hecho de que $p(x, t|x_0)$ es solución a la ecuación de difusión (1.56), por lo que:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial^2}{\partial x^2} q(x, t|x_0) &= D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial t} p(x, t|x_0) \right] - \kappa \left[\frac{\partial}{\partial t} p(x, t|x_0) \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left[D \frac{\partial}{\partial x} p(x, t|x_0) - \kappa p(x, t|x_0) \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial t} q(x, t|x_0) \end{aligned} \quad (1.114)$$

llegando a:

$$\frac{\partial}{\partial t}q(x, t|x_0) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}q(x, t|x_0) \quad (1.115)$$

Con lo que concluimos que $q(x, t|x_0)$ también satisface la ecuación de difusión (1.56). Ahora necesitamos encontrar la condición a la frontera asociada a esta nueva expresión, por ello tomamos a q evaluada en el punto $x = 0$:

$$q(0, t|x_0) = D\frac{\partial}{\partial x}p(x, t|x_0)\Big|_{x=0} - \kappa p(0, t|x_0) \quad (1.116)$$

y observando a (1.111), nos lleva a que los dos términos del lado derecho de (1.116) son iguales, tenemos:

$$q(0, t|x_0) = 0 \quad (1.117)$$

Lo cual implica que la ecuación de difusión con condiciones de frontera radiativas escrita en términos de $q(x, t|x_0)$ se convierte en el problema de un canal difusivo con una pared completamente absorbente en el punto $x = 0$, problema que ya hemos resuelto.

Es posible tomar la definición de la función $q(x, t|x_0)$ como una ecuación diferencial lineal inhomogénea de primer orden y resolverla por el método del factor integrante. En términos de la variable x :

$$q(x) = Dp'(x) - \kappa p(x) \quad (1.118)$$

pudiéndose reescribir como:

$$p'(x) - \frac{\kappa}{D}p(x) = \frac{1}{D}q(x) \quad (1.119)$$

y definiendo:

$$\eta \equiv -\frac{\kappa}{D} \quad ; \quad g(x) \equiv \frac{1}{D}q(x) \quad (1.120)$$

tenemos:

$$p'(x) + \eta p(x) = g(x) \quad (1.121)$$

Ahora debemos multiplicar la ecuación (1.121) por una función $u(x)$ aún por determinar:

$$u(x)p'(x) + \eta u(x)p(x) = u(x)g(x) \quad (1.122)$$

y el lado izquierdo de la igualdad puede ser escrito como:

$$\frac{d}{dx} [u(x)p(x)] \quad (1.123)$$

bajo la condición de que:

$$u'(x) = \eta u(x) \quad (1.124)$$

De esta última expresión puede obtenerse $u(x)$:

$$\frac{du}{dx} = \eta u(x) \Rightarrow \frac{du}{u(x)} = \eta dx \quad (1.125)$$

$$\ln [u(x)] = \eta \int dx = \eta x \quad (1.126)$$

resultando:

$$u(x) = e^{\eta x} \quad (1.127)$$

Regresando a (1.122) y sustituyendo a (1.123):

$$\frac{d}{dx} [u(x)p(x)] = u(x)g(x) \Rightarrow \int d [u(x)p(x)] = \int u(x)g(x)dx \quad (1.128)$$

entonces:

$$u(x)p(x) = c + \int u(y)g(y)dy \quad (1.129)$$

donde c es una constante de integración y se ha hecho el cambio de variable (muda) $x \rightarrow y$, dado que al evaluar la integral, la variable desaparecerá. Trabajando ahora con (1.129) para obtener la función $p(x)$:

$$\begin{aligned}
p(x) &= \frac{c}{u(x)} + \frac{1}{u(x)} \int u(y)g(y)dy \\
&= c e^{-\eta x} + e^{-\eta x} \int e^{\eta y} g(y)dy \\
&= c e^{-\eta x} + \frac{1}{D} e^{-\eta x} \int e^{\eta y} q(y)dy \\
&= c e^{\kappa x/D} + \frac{1}{D} e^{\kappa x/D} \int e^{-\kappa y/D} q(y)dy
\end{aligned} \tag{1.130}$$

Sabemos que $p(x)$ representa la probabilidad de encontrar a la partícula en la posición x , entonces los límites de la integral deben ser x e ∞ , esto dado que es el intervalo donde queremos buscar a la partícula. Pero existen dos posibilidades matemáticamente hablando, que la integral vaya de $x \rightarrow \infty$ o que sea al contrario $\infty \rightarrow x$; ambas cumplen con la condición de frontera, es decir, la probabilidad de encontrar a la partícula Browniana demasiado lejos es nula:

$$p(x \rightarrow \infty) = 0 \tag{1.131}$$

Para identificar la solución correcta representaremos a la probabilidad del siguiente modo:

$$p_{\pm}(x) = c e^{\kappa x/D} \pm \frac{1}{D} e^{\kappa x/D} \int_x^{\infty} e^{-\kappa y/D} q(y)dy \tag{1.132}$$

y con la condición de frontera:

$$p_{\pm}(x \rightarrow \infty) = c e^{\kappa(x \rightarrow \infty)/D} \pm \frac{1}{D} e^{\kappa(x \rightarrow \infty)/D} \int_{\infty}^{\infty} e^{-\kappa y/D} q(y)dy \tag{1.133}$$

de donde se deduce que:

$$c = 0 \tag{1.134}$$

entonces:

$$p_{\pm}(x) = \pm \frac{1}{D} e^{\kappa x/D} \int_x^{\infty} e^{-\kappa y/D} q(y)dy \tag{1.135}$$

Sustituimos esta expresión en la ecuación diferencial (1.121):

$$\begin{aligned}
 q(x) &= D \frac{d}{dx} \left\{ \pm \frac{1}{D} e^{\kappa x/D} \int_x^\infty e^{-\kappa y/D} q(y) dy \right\} \\
 &\mp \kappa \frac{1}{D} e^{\kappa x/D} \int_x^\infty e^{-\kappa y/D} q(y) dy \\
 &= \pm \xi e^{\xi x} \int_x^\infty e^{-\kappa y/D} q(y) dy \pm e^{\xi x} \left\{ 0 - 1 \cdot e^{-\xi x} q(x) \right\} \\
 &\mp \xi e^{\xi x} \int_x^\infty e^{-\kappa y/D} q(y) dy \\
 &= \mp q(x)
 \end{aligned} \tag{1.136}$$

Por lo tanto, la elección correcta es:

$$p(x, t|x_0) = -\frac{1}{D} \int_x^\infty e^{\kappa(x-y)/D} q(y) dy \tag{1.137}$$

Con estos resultados sólo falta encontrar a la función $q(x, t|x_0)$ en términos de $p(x, t|x_0)$, para lograrlo debemos escribir la condición inicial (1.57) en términos de la definición de q :

$$\begin{aligned}
 q(x, 0|x_0) &= D \frac{\partial}{\partial x} p(x, 0|x_0) - \kappa p(x, 0|x_0) \\
 &= D \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x_0) - \kappa \delta(x - x_0)
 \end{aligned} \tag{1.138}$$

entonces:

$$q(x, 0|x_0) = \left(D \frac{\partial}{\partial x} - \kappa \right) \delta(x - x_0) \tag{1.139}$$

Tomando la ecuación (A.24), es decir, la ecuación Smoluchowski-Chapman-Kolmogorov para el propagador, tenemos:

$$q(x, t|x_0) = \int_0^\infty p(x, t|y) q(y, 0|x_0) dy \tag{1.140}$$

donde el propagador $p(x, t|y)$ corresponde al problema de la pared completamente absorbente, es decir, la expresión (1.97), por ello:

$$q(x, t|x_0) = \int_0^\infty [p_F(x, t|y) - p_F(x, t|-y)] q(y, 0|x_0) dy \tag{1.141}$$

y sustituyendo a (1.139):

$$q(x, t|x_0) = \int_0^\infty [p_F(x, t|y) - p_F(x, t|-y)] \left(D \frac{\partial}{\partial y} - \kappa \right) \delta(y - x_0) dy \quad (1.142)$$

que integrando nos da:

$$\begin{aligned} q(x, t|x_0) &= \int_0^\infty p_F(x, t|y) D \frac{\partial}{\partial y} \delta(y - x_0) dy \\ &\quad - \int_0^\infty p_F(x, t|-y) D \frac{\partial}{\partial y} \delta(y - x_0) dy \\ &\quad - \int_0^\infty p_F(x, t|y) \kappa \delta(y - x_0) dy \\ &\quad + \int_0^\infty p_F(x, t|-y) \kappa \delta(y - x_0) dy \\ &= - \int_0^\infty \delta(y - x_0) D \frac{\partial}{\partial y} p_F(x, t|y) dy \\ &\quad + \int_0^\infty \delta(y - x_0) D \frac{\partial}{\partial y} p_F(x, t|-y) dy \\ &\quad - \kappa p_F(x, t|x_0) H(x_0) \\ &\quad + \kappa p_F(x, t|-x_0) H(x_0) \\ &= -D \frac{\partial}{\partial x_0} p_F(x, t|x_0) H(x_0) \\ &\quad + D \frac{\partial}{\partial x_0} p_F(x, t|-x_0) H(x_0) \\ &\quad - H(x_0) \kappa [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] \\ &= -H(x_0) D \frac{\partial}{\partial x_0} [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] \\ &\quad - H(x_0) \kappa [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] \end{aligned} \quad (1.143)$$

donde se ha utilizado la propiedad de la delta de Dirac:

$$\int f(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x_0) dx = - \int \delta(x - x_0) \frac{\partial}{\partial x} f(x) dx \quad (1.144)$$

y también:

$$\int_0^{\infty} f(x)\delta(x-x_0)dx = f(x_0)H(x_0) \quad (1.145)$$

Aquí, H es la función de Heaviside definida por la expresión:

$$H(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases} \quad (1.146)$$

Una de las condiciones es que $x_0 > 0$, por lo que $H(x_0) = 1$. Entonces:

$$\begin{aligned} q(x, t|x_0) = & -D \frac{\partial}{\partial x_0} [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] \\ & - \kappa [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] \end{aligned} \quad (1.147)$$

Sabemos que para el propagador en el espacio libre se cumple:

$$- \frac{\partial}{\partial x_0} p_F(x, t|x_0) = \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) \quad (1.148)$$

y también:

$$\frac{\partial}{\partial x_0} p_F(x, t|-x_0) = \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|-x_0) \quad (1.149)$$

entonces:

$$\begin{aligned} q(x, t|x_0) = & D \frac{\partial}{\partial x} [p_F(x, t|x_0) + p_F(x, t|-x_0)] \\ & - \kappa [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] \end{aligned} \quad (1.150)$$

Ahora que encontramos a $q(x, t|x_0)$ como función del propagador podemos sustituir en (1.137), con $\xi = \kappa/D$ para obtener:

$$\begin{aligned} p(x, t|x_0) = & -e^{\xi x} \int_x^{\infty} e^{-\xi y} \frac{\partial}{\partial y} p_F(y, t|x_0) dy \\ & - e^{\xi x} \int_x^{\infty} e^{-\xi y} \frac{\partial}{\partial y} p_F(y, t|-x_0) dy \\ & + \xi e^{\xi x} \int_x^{\infty} e^{-\xi y} p_F(y, t|x_0) dy \\ & - \xi e^{\xi x} \int_x^{\infty} e^{-\xi y} p_F(y, t|-x_0) dy \end{aligned} \quad (1.151)$$

La primera y segunda integrales tienen la misma forma, las resolvemos como sigue:

$$\begin{aligned}
& \int_x^\infty e^{-\xi y} \frac{\partial}{\partial y} p_F(y, t | \pm x_0) dy \\
&= e^{-\xi y} \int \frac{\partial}{\partial y} p_F(y, t | \pm x_0) dy \Big|_x^\infty \\
&+ \int_x^\infty \xi e^{-\xi y} \left[\int \frac{\partial}{\partial y} p_F(y, t | \pm x_0) dy \right] dy \qquad (1.152) \\
&= e^{-\xi(x \rightarrow \infty)} p_F(x \rightarrow \infty, t | \pm x_0) - e^{-\xi x} p_F(x, t | \pm x_0) \\
&+ \xi \int_x^\infty e^{-\xi y} p_F(y, t | \pm x_0) dy \\
&= -e^{-\xi x} p_F(x, t | \pm x_0) + \xi \int_x^\infty e^{-\xi y} p_F(y, t | \pm x_0) dy
\end{aligned}$$

donde la última integral se resolverá en la siguiente sección, está expresada en (1.173) y tiene la misma forma que las últimas dos integrales de (1.151), por ello:

$$\begin{aligned}
p(x, t | x_0) &= -e^{\xi x} \left[-e^{-\xi x} p_F(x, t | x_0) + \xi A_+ \right] \\
&- e^{\xi x} \left[-e^{-\xi x} p_F(x, t | -x_0) + \xi A_- \right] \qquad (1.153) \\
&+ \xi e^{\xi x} A_+ - \xi e^{\xi x} A_-
\end{aligned}$$

y simplificando:

$$\begin{aligned}
p(x, t | x_0) &= p_F(x, t | x_0) - \xi e^{\xi x} A_+ \\
&+ p_F(x, t | -x_0) - \xi e^{\xi x} A_- \\
&+ \xi e^{\xi x} A_+ - \xi e^{\xi x} A_- \qquad (1.154) \\
&= p_F(x, t | x_0) + p_F(x, t | -x_0) - 2\xi e^{\xi x} A_-
\end{aligned}$$

sustituyendo ahora las ecuaciones (1.82) y (1.173) obtenemos finalmente el propagador para una pared semiabsorbente:

$$\begin{aligned}
 p(x, t|x_0) = & \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right] \\
 & + \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}\right] \\
 & - \frac{\kappa}{D} e^{\kappa x/D} \exp\left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt}\right] \operatorname{erfc}\left(\frac{x + (x_0 + 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}}\right)
 \end{aligned}
 \tag{1.155}$$

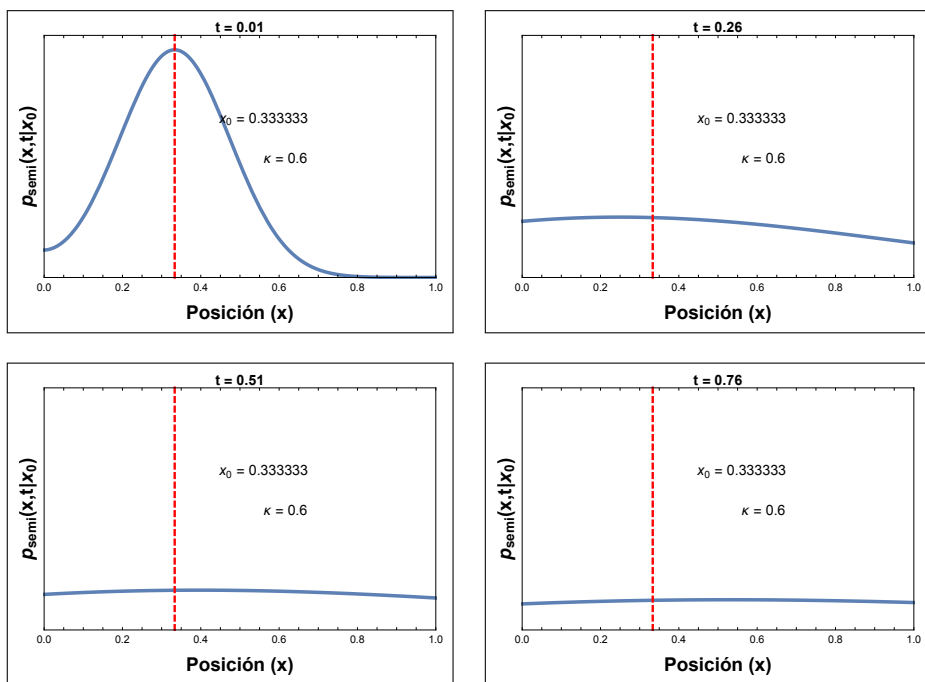


Figura 1.12: Evolución temporal de la densidad de probabilidad de (1.155) para un sistema semiinfinito con una pared semiabsorbente en $x = 0$. Se muestra explícitamente el valor de la posición inicial de la partícula $x_0 = 1/3$ (línea roja punteada), con $D = 1$ y $\kappa = 0.6$.

1.3.5 Probabilidad de supervivencia

Sabemos que la probabilidad de supervivencia está dada por (1.35), entonces, sustituyendo la expresión (1.137):

$$S(t|x_0) = - \int_0^\infty \frac{1}{D} \int_x^\infty \exp[\kappa(x-y)/D] q(y, t|x_0) dy dx \quad (1.156)$$

y utilizando $\xi \equiv \kappa/D$:

$$\begin{aligned} S(t|x_0) &= -\frac{1}{D} \int_0^\infty e^{\xi x} \int_x^\infty e^{-\xi y} q(y, t|x_0) dy dx \\ &= -\frac{1}{D} \int_x^\infty e^{-\xi y} q(x, t|x_0) dy \int e^{\xi x} dx \Big|_0^\infty \\ &+ \frac{1}{D} \int_0^\infty \int e^{\xi x} dx \cdot \frac{d}{dx} \left[\int_x^\infty e^{-\xi y} q(y, t|x_0) dy \right] dx \\ &= -\frac{1}{D} \int_0^\infty e^{-\xi y} q(y, t|x_0) dy \cdot \frac{1}{\xi} e^{\xi(x \rightarrow \infty)} \\ &+ \frac{1}{D} \int_0^\infty e^{-\xi y} q(y, t|x_0) dy \cdot \frac{1}{\xi} e^{\xi 0} \\ &+ \frac{1}{D} \int_0^\infty \frac{1}{\xi} e^{\xi x} [0 - 1 \cdot e^{-\xi x} q(x, t|x_0)] dx \\ &= -\frac{1}{\xi D} \int_0^\infty [-e^{-\xi x} q(x, t|x_0) + q(x, t|x_0)] dx \end{aligned} \quad (1.157)$$

de donde concluimos:

$$S(t|x_0) = -\frac{1}{\kappa} \int_0^\infty (1 - e^{-\kappa x/D}) q(x, t|x_0) dx \quad (1.158)$$

Ahora debemos sustituir la expresión (1.150) que encontramos anteriormente, es decir, la ecuación para q :

$$\begin{aligned}
S(t|x_0) &= -\frac{1}{\kappa} \int_0^\infty \left(1 - e^{-\kappa x/D}\right) \left\{ D \frac{\partial}{\partial x} [p_F(x, t|x_0) + p_F(x, t|-x_0)] \right. \\
&\quad \left. - \kappa [p_F(x, t|x_0) - p_F(x, t|-x_0)] \right\} dx \\
&= -\frac{1}{\kappa} \int_0^\infty D \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx - \frac{1}{\kappa} \int_0^\infty D \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|-x_0) dx \\
&\quad + \int_0^\infty p_F(x, t|x_0) dx - \int_0^\infty p_F(x, t|-x_0) dx \\
&\quad + \frac{1}{\kappa} \int_0^\infty D e^{-\xi x} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx + \frac{1}{\kappa} \int_0^\infty D e^{-\xi x} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|-x_0) dx \\
&\quad - \int_0^\infty e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) dx + \int_0^\infty e^{-\xi x} p_F(x, t|-x_0) dx
\end{aligned} \tag{1.159}$$

Notamos que el resultado de las dos primeras integrales es el propagador en el espacio libre multiplicado por una constante y que el propagador cuando $x \rightarrow \infty$ es nulo, es decir:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\kappa} \int_0^\infty D \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx + \frac{1}{\kappa} \int_0^\infty D \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|-x_0) dx \\
&= \frac{D}{\xi} \{ p_F(x \rightarrow \infty, t|x_0) - p_F(0, t|x_0) \\
&\quad + p_F(x \rightarrow \infty, t|-x_0) - p_F(0, t|-x_0) \} \\
&= -\frac{1}{\xi} \{ p_F(0, t|x_0) + p_F(0, t|-x_0) \}
\end{aligned} \tag{1.160}$$

La tercera y cuarta integrales ya las hemos evaluado y su resultado está expresado (1.109). Para las integrales restantes calculamos:

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{\xi} e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) \right] \\
&= \frac{1}{\xi} \left[e^{-\xi x} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) - \xi e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) \right] \\
&= \frac{D}{\kappa} e^{-\xi x} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) - e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0)
\end{aligned} \tag{1.161}$$

entonces:

$$\begin{aligned}
 \frac{D}{\kappa} \int_0^\infty e^{-\xi x} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx - \int_0^\infty e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) dx \\
 &= \int_0^\infty \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{\xi} e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) \right] dx \\
 &= \frac{1}{\xi} e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) \Big|_0^\infty \\
 &= -\frac{1}{\xi} p_F(0, t|x_0)
 \end{aligned} \tag{1.162}$$

Además:

$$\begin{aligned}
 \int e^{-\xi x} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx &= e^{-\xi x} \int \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx \Big|_0^\infty \\
 &+ \int_0^\infty \xi e^{-\xi x} \int \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx dx \\
 &= \xi \int_0^\infty e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) dx - p_F(0, t|x_0)
 \end{aligned} \tag{1.163}$$

y por ello:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\kappa} \int_0^\infty D e^{-\xi x} \frac{\partial}{\partial x} p_F(x, t|x_0) dx + \int_0^\infty e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) dx \\
 = 2 \int_0^\infty e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) dx - \frac{1}{\xi} p_F(0, t|x_0)
 \end{aligned} \tag{1.164}$$

Utilizando (1.162), (1.164), (1.109) en la expresión (1.159) se obtiene la probabilidad de supervivencia en términos de una integral:

$$S(t|x_0) = \operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) + 2 \int_0^\infty e^{-\xi x} p_F(x, t|x_0) dx \tag{1.165}$$

Para resolver la integral del lado derecho de la igualdad debemos sustituir (1.82) con $-x_0$:

$$\begin{aligned}
 A &\equiv \int_x^\infty e^{-\xi y} p_F(y, t | -x_0) dy \\
 &= \int_x^\infty e^{-\xi y} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(y+x_0)^2}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_x^\infty e^{-\kappa y/D} \exp\left[-\frac{(y+x_0)^2}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_x^\infty \exp\left[-\frac{\kappa y}{D} - \frac{y^2 + x_0^2 + 2yx_0}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_x^\infty \exp\left[-\frac{4\kappa ty + y^2 + x_0^2 + 2yx_0}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_x^\infty \exp\left[-\frac{y^2 + 2y(x_0 + 2\kappa t) + x_0^2}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_x^\infty \exp\left[-\frac{[y + (x_0 + 2\kappa t)]^2 + x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_x^\infty \exp\left[-\frac{[y + (x_0 + 2\kappa t)]^2}{4Dt} - \frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt}\right] \\
 &\quad \times \int_x^\infty \exp\left[-\frac{[y + (x_0 + 2\kappa t)]^2}{4Dt}\right] dy \\
 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt}\right] \\
 &\quad \times \int_x^\infty \exp\left[-\left(\frac{y + (x_0 + 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}}\right)^2\right] dy
 \end{aligned} \tag{1.166}$$

y definimos:

$$z \equiv \frac{y + (x_0 + 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}} \tag{1.167}$$

por lo que:

$$dz = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} dy \quad (1.168)$$

pudiendo escribir la integral como:

$$A = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt} \right] \sqrt{4Dt} \int_x^\infty e^{-z^2} dz \quad (1.169)$$

luego, utilizando los resultados de (1.104) y sabiendo que la función de error complementaria se define como:

$$\operatorname{erfc}(z) \equiv 1 - \operatorname{erf}(z) \quad (1.170)$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt} \right] \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{y + (x_0 + 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}} \right) \Big|_x^\infty \\ &= \frac{1}{2} \exp \left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt} \right] \left[\operatorname{erf}(x \rightarrow \infty) - \operatorname{erf} \left(\frac{x + (x_0 + 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.171)$$

y finalmente:

$$\begin{aligned} A &\equiv \int_x^\infty e^{-\xi y} p_F(y, t | -x_0) dy \\ &= \frac{1}{2} \exp \left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt} \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{x + (x_0 + 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}} \right) \end{aligned} \quad (1.172)$$

Para tener una expresión más general, se puede escribir:

$$\begin{aligned} A_\pm &\equiv \int_x^\infty e^{-\xi y} p_F(y, t | \pm x_0) dy \\ &= \frac{1}{2} \exp \left[-\frac{x_0^2 - (x_0 \mp 2\kappa t)^2}{4Dt} \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{x \mp (x_0 \mp 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}} \right) \end{aligned} \quad (1.173)$$

Nuestro caso requiere que $x = 0$, por lo que la probabilidad de supervivencia expresada en (1.165) quedará como:

$$S(t|x_0) = \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}\right) + \exp\left[-\frac{x_0^2 - (x_0 + 2\kappa t)^2}{4Dt}\right] \operatorname{erfc}\left(\frac{(x_0 + 2\kappa t)}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (1.174)$$

Un caso límite se da cuando $\kappa = 0$, es decir, cuando se tiene una pared

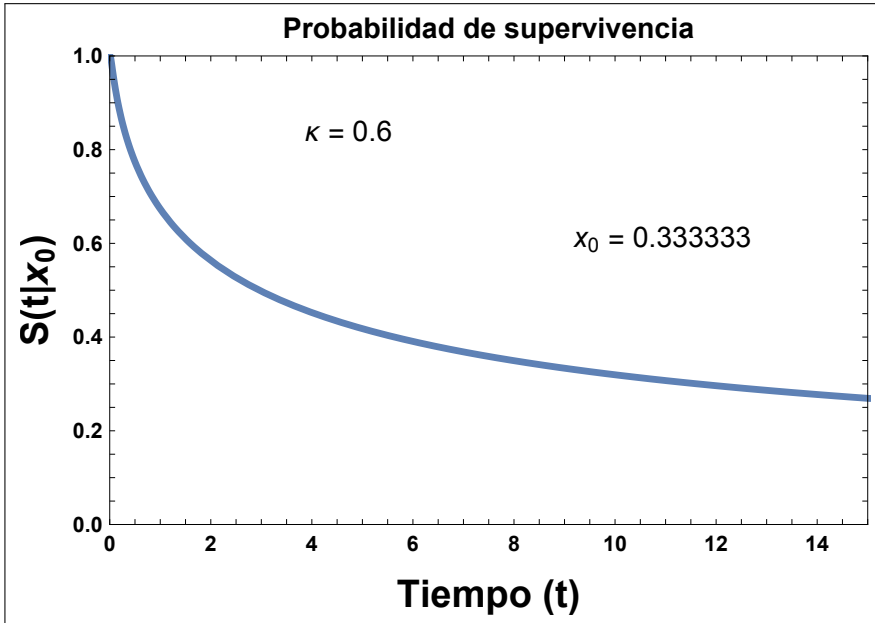


Figura 1.13: Probabilidad de supervivencia expresada en la ecuación (1.174) para un sistema semiinfinito con una pared semiabsorbente en $x = 0$. Los valores utilizados son $x_0 = 1/3, D = 1, \kappa = 0.6$.

completamente reflejante. Vemos que la expresión (1.174) queda como:

$$\begin{aligned} S(t|x_0) &= \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}\right) + \overset{1}{\cancel{e^{\dots}}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}\right) \\ &= \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}\right) + \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}\right)\right] \\ &= 1 \end{aligned} \quad (1.175)$$

recuperando así la expresión (1.92). Otro caso se obtiene si hacemos $\kappa \rightarrow \infty$, lo que nos lleva a:

$$\begin{aligned}
 S(t|x_0) &= \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}\right) + e^{-\infty} \operatorname{erfc}(\kappa \rightarrow \infty) \\
 &= \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{4Dt}}\right)
 \end{aligned}
 \tag{1.176}$$

que es idéntica a la ecuación (1.109) y que calcula la probabilidad de supervivencia para un sistema con una pared completamente absorbente.

Capítulo 2

Difusión confinada

En el capítulo anterior tratamos con sistemas difusivos unidimensionales cuyas condiciones de contorno eran libres, o a lo más, se encontraban delimitados por barreras de absorción o reflexión, y nuestro interés se centró en una única y simple interacción con ellas. En el caso de las barreras completamente absorbentes el estudio terminaba cuando la partícula era absorbida y con ello analizamos la probabilidad de supervivencia. Para el caso completamente reflejante (proceso similar al de la frontera parcialmente absorbente) nos limitamos a tratar al sistema hasta el momento en el que la partícula entraba en contacto con la pared por primera vez, lo que nos llevó al tiempo medio de primer arribo (*TMPA*).

Si bien las fronteras del sistema estaban presentes, su interacción con las partículas que difunden no se daba de forma repetida o continua influyendo en su trayectoria posterior.

Ahora bien, si queremos añadir fronteras que limiten a nuestros sistemas, debemos notar que la ecuación de difusión no contiene las características geométricas de este. Para solventar este problema, Fick la modificó [17] para incluir el área de la sección transversal de confinamiento w :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{w} \frac{dw}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

Con esta expresión, el mismo Fick estudió la difusión confinada para

dos casos particulares: un cilindro y un cono invertido. Para el cilindro es fácil ver que al ser $w(x)$ una constante, el segundo término del lado derecho de (2.1) se anula y obtenemos la ecuación de difusión. Si tenemos $w(x)$ variable, su análisis requiere un tratamiento más elaborado. Aún así las dos soluciones que obtuvo fueron para los casos estacionarios, esto es, cuando la concentración no cambia con el tiempo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

En este tenor, en 1935 Merkel Jacobs obtuvo y validó de manera experimental [21] una ecuación que en esencia se asemeja a (2.1), ahora se conoce como la ecuación de Fick-Jacobs y se deducirá más adelante en este capítulo. Pero no fue sino hasta 1992 que Robert Zwanzig presentó [45] una derivación formal de la ecuación de Fick-Jacobs a partir de la ecuación de Smoluchowski.

En general resulta complicado encontrar soluciones analíticas al problema de difusión a menos que las condiciones del problema sean lo suficientemente simples, esto ya lo hemos constatado en el capítulo anterior. Además, si ahora añadimos confinamientos que no son regulares o que posean geometrías complejas, como usualmente se presentan en la naturaleza, las dificultades enfrentadas para su solución serán mayores. Una de las principales herramientas para atacar este tipo de problemas es la reducción dimensional. La idea fundamental es modificar las ecuaciones que describen a nuestro sistema de tal manera que dependan cada vez de menos variables con el fin de hacerlos más manejables matemáticamente, conservando, claro está, una fuerte relación entre el nuevo sistema y el propuesto originalmente. A estos sistemas se les ha llamado cuasi-unidimensionales.

2.1 Ecuación de Smoluchowski

Marian Smoluchowski fue un científico polaco nacido en el siglo XIX que estudió bajo la tutela de grandes personalidades como Exner, Stefan y Boltzmann. Realizó importantes contribuciones a la física estadística primigenia, la teoría cinética y el movimiento Browniano.

En 1906 Smoluchowski presentó [39] una ecuación que describe el movimiento de las partículas Brownianas considerando también la in-

fluencia de una fuerza de arrastre a través de un potencial. Encontrar la ecuación de conservación de flujo es el primer paso para llegar a la ecuación de Smoluchowski, que es un caso particular de la ecuación de Fokker-Planck (1.18).

Conservación del flujo

Tomaremos las ecuaciones de la primera y segunda leyes de Fick. Calculamos ahora la derivada de (1.9) respecto a x :

$$\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) = -D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

sabiendo de la segunda ley de Fick (1.19) que:

$$\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

sustituimos en (2.3):

$$\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = -D \left(\frac{1}{D} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right) = -\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \quad (2.5)$$

Usando ahora los extremos de (2.5) llegamos a:

$$\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.6)$$

que es la ecuación de conservación del flujo. Escrita en términos de la probabilidad también se conoce como ecuación de conservación de la probabilidad:

$$\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

Deducción de la ecuación de Smoluchowski

Al igual que en el caso de la ecuación de Fick, sólo se deducirá la forma unidimensional de la ecuación de Smoluchowski. Primero tomaremos el flujo debido al arrastre que ya se ha obtenido en (1.22):

$$J_a(x, t) = v(x, t)C(x, t) \quad (2.8)$$

Ahora definimos la movilidad μ como la proporción entre la velocidad de arrastre $v(x, t)$ y una fuerza $F(x)$ derivable de un potencial, misma que actúa sobre el sistema:

$$\mu \equiv \frac{v(x, t)}{F(x)} = \frac{v(x, t)}{-\frac{dU(x)}{dx}} \quad (2.9)$$

entonces la velocidad será:

$$v(x, t) = -\mu \frac{dU(x)}{dx} \quad (2.10)$$

y con ello el flujo debido al arrastre es:

$$J_a(x, t) = -\mu \frac{dU(x)}{dx} C(x, t) \quad (2.11)$$

El flujo total $J(x, t)$ está dado por las contribuciones del flujo debido al arrastre $J_a(x, t)$ y el flujo causado por la difusión misma $J_d(x, t)$, donde este último queda descrito por la primera ley de Fick (1.9). Entonces:

$$\begin{aligned} J(x, t) &= J_d(x, t) + J_a(x, t) \\ &= \left[-D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right] + \left[-\mu \frac{dU(x)}{dx} C(x, t) \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

y agrupando términos:

$$J(x, t) = -D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \frac{\mu}{D} \frac{dU(x)}{dx} C(x, t) \right] \quad (2.13)$$

Para que el sistema tienda al equilibrio debemos esperar un tiempo lo suficientemente grande, esto es $t \rightarrow \infty$, y así ver que $C(x, t) \rightarrow C_{eq}(x)$, donde $C_{eq}(x)$ es la concentración en el equilibrio. Además bajo esta condición el flujo es cero: $J_{eq} = 0$. También:

$$C_{eq}(x) \propto e^{-\beta U(x)} \quad (2.14)$$

Dicho de otro modo, la probabilidad de encontrar una partícula en la posición x es proporcional al factor de Boltzmann, donde $\beta = 1/k_B T$, con T la temperatura del sistema y k_B la constante de Boltzmann.

Tomando la unidad como la constante de proporcionalidad y derivando (2.14) respecto a la posición tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial x} C_{eq}(x) = \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x)} \quad (2.15)$$

Entonces vemos que en el equilibrio las ecuaciones (2.15) y (2.14) sustituidas en (2.13) quedan como:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x)} + \frac{\mu}{D} \frac{dU(x)}{dx} e^{-\beta U(x)} \\ &= -\frac{dU(x)}{dx} \beta e^{-\beta U(x)} + \frac{\mu}{D} \frac{dU(x)}{dx} e^{-\beta U(x)} \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde simplificando:

$$\frac{dU(x)}{dx} \beta e^{-\beta U(x)} = \frac{\mu}{D} \frac{dU(x)}{dx} e^{-\beta U(x)} \quad (2.17)$$

es decir:

$$\mu = \beta D \quad (2.18)$$

que es la relación de Einstein-Smoluchowski. Sustituyendo en (2.13):

$$J(x, t) = -D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \beta \frac{dU(x)}{dx} C(x, t) \right] \quad (2.19)$$

luego, multiplicando toda la ecuación por $e^{\beta U(x)}$ obtenemos:

$$\begin{aligned} J(x, t) &= -D e^{-\beta U(x)} \left[e^{\beta U(x)} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + C(x, t) \beta \frac{dU(x)}{dx} e^{\beta U(x)} \right] \\ &= -D e^{-\beta U(x)} \left[e^{\beta U(x)} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + C(x, t) \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x)} \right] \end{aligned} \quad (2.20)$$

para luego aplicar la regla de la cadena:

$$J(x, t) = -D e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{\beta U(x)} C(x, t) \right] \quad (2.21)$$

y tomando la derivada con respecto a x :

$$\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ -D e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{\beta U(x)} C(x, t) \right] \right\} \quad (2.22)$$

Sustituimos entonces la ecuación de la conservación del flujo (2.6) en (2.22) y obtenemos la ecuación de Smoluchowski en una dimensión:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ -D e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{\beta U(x)} C(x, t) \right] \right\} \quad (2.23)$$

aunque en la literatura suele encontrarse como:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x)} C(x, t) \quad (2.24)$$

donde se ha supuesto que D es constante. La expresión de la ecuación de Smoluchowski en 2 dimensiones es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C(x, y, t) = & -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ -D_x e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) \right] \right\} \\ & -\frac{\partial}{\partial y} \left\{ -D_y e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} \left[e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.25)$$

o escrita de otro modo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C(x, y, t) = & D_x \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) \\ & + D_y \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde D_x y D_y son las constantes de difusión en las direcciones longitudinal y transversal respectivamente.

2.2 Ecuación de Fick-Jacobs

2.2.1 Deducción clásica

Consideremos un canal bidimensional de área transversal $A(x)$ cuya concentración $C(x, y, t)$ de partículas es uniforme y por ende:

$$C(x, y, t) = \frac{c(x, t)}{A(x)} \quad (2.27)$$

Que si se observa en términos de probabilidades, puede interpretarse como una probabilidad condicional. Por definición tenemos que la corriente I es:

$$I(x, t) \equiv A(x)J(x, t) \quad (2.28)$$

donde introducimos la primera ley de Fick (1.9) para el flujo unidimensional a lo largo de la dirección x :

$$I(x, t) = A(x) \left[-D \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right] \quad (2.29)$$

esta será la corriente de entrada I_e al área transversal de nuestro canal. Para encontrar la corriente de salida I_s hacemos un desarrollo en serie de Taylor a primer orden:

$$\begin{aligned} I_s(x + \Delta x, t) = -D \left\{ A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right] \Delta x + \dots \right\} \end{aligned} \quad (2.30)$$

y restando de (2.29) obtenemos:

$$\begin{aligned} I_e - I_s &= A(x) \left[-D \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right] \\ &+ D \left\{ A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right] \Delta x \right\} \\ &= -D \left\{ A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) - A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right] \Delta x \right\} \end{aligned} \quad (2.31)$$

por ello:

$$I_e - I_s = D \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right] \Delta x \quad (2.32)$$

Utilizando ahora la definición de corriente en (2.28) y tomando en cuenta que los puntos donde se miden I_s e I_e están separados una distancia Δx , podemos desarrollar en serie de Taylor como sigue:

$$\begin{aligned} I_e - I_s &= A_e(x)J_e(x, t) - A_s(x)J_s(x, t) \\ &= A(x)J(x, t) - A(x + \Delta x)J(x + \Delta x, t) \\ &= A(x)J(x, t) - [A(x) + \Delta x A'(x) + \dots] \\ &\quad \times [J(x, t) + \Delta x J'(x, t) + \dots] \\ &= A(x)J(x, t) - A(x)J(x, t) - \Delta x A(x)J'(x, t) + \mathcal{O}(\Delta x^2) \end{aligned} \quad (2.33)$$

considerando sólo términos lineales en Δx y escribiendo de manera explícita las derivadas:

$$\begin{aligned} I_e - I_s &= -\Delta x A(x) \frac{\partial}{\partial x} J(x, t) = -\Delta x A(x) \left[-\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) \right] \\ &= A(x) \frac{\partial}{\partial t} C(x, t) \Delta x \end{aligned} \quad (2.34)$$

donde nuevamente se utilizó la ecuación de conservación del flujo (2.6). Esto junto a (2.32) arroja:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) \Delta x = D \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right] \Delta x \quad (2.35)$$

o de otro modo:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C(x, t)}{A(x)} \right) \right] \quad (2.36)$$

que es la ecuación de Fick-Jacobs que para un sistema difusivo con área transversal descrita por $A(x)$. Es común encontrar que la ecuación de Fick-Jacobs es escrita con un cambio en la notación: $A(x) \rightarrow w(x)$.

Ahora bien, si se toma el caso en el que $A(x)$ es una constante, entonces tenemos que la ecuación (2.36) se escribe como:

$$\frac{\partial G(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{A}{A} \frac{\partial}{\partial x} G(x, t) \right] \quad (2.37)$$

entonces la ecuación de Fick-Jacobs se reduce a:

$$\frac{\partial G(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 G(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.38)$$

que es la segunda ley de Fick, es decir, la ecuación (1.20).

2.2.2 Método de Zwanzig

Robert Zwanzig presentó en 1992 [45] una derivación formal de la ecuación de Fick-Jacobs, la cual desarrollaremos a continuación.

Comenzamos definiendo la concentración marginal sobre la coordenada y como:

$$G(x, t) = \int C(x, y, t) dy \quad (2.39)$$

Debemos resaltar un aspecto fundamental, la expresión recién expuesta constituye la base del método de reducción dimensional. El integrar a la concentración $C(x, y, t)$ sobre una de sus variables espaciales, en este caso y , nos lleva a un tratamiento mucho más sencillo del problema en términos de la ecuación diferencial a resolver. El costo que debe pagarse es la «pérdida» de información al respecto de la variable integrada ya que la función resultante $G(x, t)$ es independiente de ella.

Continuemos ahora considerando un potencial bidimensional independiente del tiempo $U(x, y)$ dentro de la ecuación en dos dimensiones de Smoluchowski (2.26):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C(x, y, t) &= D_x \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) \\ &+ D_y \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Integramos esta última igualdad respecto de la variable y :

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial}{\partial t} C(x, y, t) dy &= \int D_x \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) dy \\ &+ \int D_y \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) dy \end{aligned} \quad (2.40)$$

Para el tratamiento de estas integrales debemos aplicar la Regla de Leibniz (A.1), lo haremos miembro a miembro tomando en cuenta que el potencial es simétrico en torno a la coordenada x , por lo que el intervalo de integración será $x \in [-w(x), w(x)]$, siendo $w(x)$ una función que describe a la frontera superior del sistema bajo estudio. Además tomaremos desde ahora que D_x y D_y son constantes. Comencemos con el único miembro del lado izquierdo:

$$\begin{aligned} &\int_{-w(x)}^{w(x)} \frac{\partial}{\partial t} C(x, y, t) dy \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \int_{-w(x)}^{w(x)} C(x, y, t) dy - [C(x, y, t)] \Big|_{y=w(x)} \cdot \frac{d}{dy} w(x) \\ &\quad + [C(x, y, t)] \Big|_{y=-w(x)} \cdot \frac{d}{dy} [-w(x)] \\ &= G(x, t) \end{aligned} \quad (2.41)$$

donde se ha sustituido la definición de concentración marginal (2.39). Los demás términos de (2.41) son nulos debido a que las derivadas de los límites de integración, que dependen de x , son respecto a la variable y ; en los siguientes cálculos sucede lo mismo y por ello se omitirán algunos pasos.

Ahora tomemos el segundo miembro del lado derecho en (2.40), al cual sólo es necesario aplicarle el teorema fundamental del cálculo:

$$\begin{aligned} &\int_{-w(x)}^{w(x)} D_y \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) dy \\ &= D \frac{\partial}{\partial y} \int_{-w(x)}^{w(x)} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x, y)} C(x, y, t) dy \\ &= \frac{\partial}{\partial y} H(x, t) = 0 \end{aligned} \quad (2.42)$$

Al ser la integral definida sobre la variable y se obtiene una función (desconocida) $H = H(x, t)$ y al calcular la derivada parcial respecto de y , se anula.

Por último trabajemos con el segundo término del lado derecho de (2.40) aplicando (A.1):

$$\begin{aligned} & \int_{-w(x)}^{w(x)} D_x \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) dy \\ &= D \frac{\partial}{\partial x} \int_{-w(x)}^{w(x)} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) dy \end{aligned} \quad (2.43)$$

donde se ha utilizado que $\partial(\pm w(x))/\partial y = 0$. Ahora, sustituyendo las ecuaciones (2.41), (2.42) y (2.42) en (2.40) obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) = D \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) dy \quad (2.44)$$

Supongamos que la concentración en la dirección y se encuentra en un equilibrio relativo, siendo así, podemos definir una energía libre $A(x)$ de la siguiente manera:

$$e^{-\beta A(x)} = \int e^{-\beta U(x,y)} dy \quad (2.45)$$

donde se han omitido las constantes. En este punto Zwanzig propuso que $C(x, y, t) \propto G(x, t)$ a través de una función que depende de y , suponiendo también que el sistema está en equilibrio en el eje y , podemos definir una probabilidad condicional que hará las veces de función de proporcionalidad:

$$\rho(y|x) = \frac{e^{-\beta U(x,y)}}{e^{-\beta A(x)}} = \frac{e^{-\beta U(x,y)}}{\int e^{-\beta U(x,y)} dy} \quad (2.46)$$

Es decir:

$$C(x, y, t) \cong G(x, t) \rho(y|x) \quad (2.47)$$

donde intuitivamente puede entenderse como una separación de variables. Sustituyendo (2.47) en la ecuación (2.44) queda:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) = D \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} G(x, t) \rho(y|x) dy \quad (2.48)$$

luego con (2.46) podemos obtener:

$$\rho(y|x) e^{\beta U(x, y)} = e^{\beta A(x)} \quad (2.49)$$

y si derivamos la expresión (2.45) respecto de y :

$$\frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta A(x)} = \frac{\partial}{\partial y} \int e^{-\beta U(x, y)} dy = e^{-\beta U(x, y)} \quad (2.50)$$

donde la derivada no es cero debido a que la integral no es definida y por lo tanto la expresión puede quedar en términos de y .

Sustituyendo (2.49) y (2.50) en (2.48):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= D \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{\partial}{\partial y} [e^{-\beta A(x)}] \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) dy \\ &= D \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \right] \end{aligned} \quad (2.51)$$

cuyo resultado final es:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) = D \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \quad (2.52)$$

que es la ecuación de Fick-Jacobs con coeficiente de difusión D constante.

2.2.3 Derivación de Zwanzig vs Derivación clásica

Si comparamos las expresiones (2.52) y (2.36):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= D \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} C(x, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= D \frac{\partial}{\partial x} \left[w(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C(x, t)}{w(x)} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.53)$$

notamos que son la misma ecuación si:

$$\begin{aligned} e^{-\beta A(x)} &= w(x) \\ e^{\beta A(x)} &= \frac{1}{w(x)} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Con lo cual vemos que el confinamiento del sistema puede ser descrito mediante un potencial entrópico, es decir, un potencial que no depende de la temperatura como en este caso lo es $A(x)$.

Resulta conveniente aclarar que en esta comparación, $w(x)$ es el área transversal del canal difusivo, mientras que $A(x)$ representa a un potencial entrópico definido a través de (2.49).

2.3 Coeficiente de difusión efectivo

El mismo Zwanzig propuso [45] una corrección a la ecuación de Fick-Jacobs (2.36) suponiendo que el coeficiente de difusión D no es constante sino que depende del valor de la coordenada longitudinal x , es decir:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D(x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \quad (2.55)$$

A esta nueva cantidad $D(x)$ la llamó coeficiente de difusión efectivo. Encontrarlo no es una tarea fácil. Zwanzig lo calculó para dos casos particulares: un potencial tipo caja y un potencial armónico, ambos para dos dimensiones y sólo mencionando en su trabajo el resultado para los casos tridimensionales.

Para deducir el nuevo coeficiente partimos de la ecuación de Smoluchowski en 2 dimensiones (2.26) y luego se integra respecto a la variable transversal (y), lo cual ya se realizó en la sección 2.2, obtenemos entonces:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) = D \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) dy \quad (2.44)$$

Anteriormente se tomó una aproximación para $C(x, y, t)$, pero en este caso se tomará la siguiente expresión para la desviación de C :

$$\delta C(x, y, t) = C(x, y, t) - G(x, t)\rho(y|x) \quad (2.56)$$

de donde despejamos a $C(x, y, t)$ y sustituimos en (2.44) para obtener (omitiendo al coeficiente D de ahora en adelante):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} [\delta C(x, y, t) + G(x, t)\rho(y|x)] dy \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} \delta C(x, y, t) dy \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} G(x, t)\rho(y|x) dy \end{aligned} \quad (2.57)$$

Notamos que el segundo término ya se ha resuelto y está expresado en (2.36), por lo que tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} G(x, t)\rho(y|x) dy \\ = \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Si utilizamos la definición de equilibrio local dada en (2.46) y lo sustituimos en el primer término de (2.57) llegamos a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \int e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} \delta C(x, y, t) dy \\ = \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \end{aligned} \quad (2.59)$$

sustituyendo entonces a (2.58) y (2.59) en (2.57) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \end{aligned} \quad (2.60)$$

y con el segundo miembro del lado derecho:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \\ &= \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \int \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \end{aligned} \quad (2.61)$$

Observando el integrando de la expresión anterior podemos ver que proviene de aplicar la regla de la cadena, a saber:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho(y|x) \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) \right] \\ &= \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} [\rho(y|x)] \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) \end{aligned} \quad (2.62)$$

y por ello:

$$\begin{aligned} & \int \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \\ &- \int \frac{\partial}{\partial x} [\rho(y|x)] \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \end{aligned} \quad (2.63)$$

La integral anterior se calcula en la ecuación (2.81). El primer término del lado derecho da como resultado:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \\ &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} \int \delta C(x, y, t) dy \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.64)$$

Por lo anterior llegamos a:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \\
&= -\frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) dy
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Sustituyendo en la expresión (2.60):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) dy
\end{aligned} \tag{2.66}$$

Ahora trabajemos en encontrar una expresión para $\delta C(x, y, t)$ tomando la derivada temporal de (2.56):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \delta C(x, y, t) &= \frac{\partial}{\partial t} C(x, y, t) - \frac{\partial}{\partial t} G(x, t) \rho(y|x) \\
&= \frac{\partial}{\partial t} C(x, y, t) - \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial t} G(x, t)
\end{aligned} \tag{2.67}$$

y sustituyendo las ecuaciones (2.26) y (2.60) en (2.67) obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \delta C(x, y, t) = \\
& \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} C(x, y, t) \\
& \quad - \rho(y|x) \left\{ \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \right. \\
& \quad \left. + \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \right\}
\end{aligned} \tag{2.68}$$

Tomando nuevamente a $C(x, y, t) = \delta C(x, y, t) + G(x, t)\rho(y|x)$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \delta C(x, y, t) = & \\
 \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} \delta C(x, y, t) + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} \delta C(x, y, t) & \\
 + \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} \rho(y|x) G(x, t) & \\
 + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} \rho(y|x) G(x, t) & \\
 - \rho(y|x) \left\{ \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \right. & \\
 \left. + \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \right\} &
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

El primer término de la derecha puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D} \delta C(x, y, t) = \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} \delta C(x, y, t) & \\
 + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} \delta C(x, y, t) &
 \end{aligned} \tag{2.70}$$

donde se ha utilizado la definición del operador de Smoluchowski:

$$\mathcal{D} \equiv \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} \tag{2.71}$$

Ahora sustituímos la definición (2.39) en el segundo término de la derecha de (2.69):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} \rho(y|x) G(x,t) \\
& + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} \rho(y|x) G(x,t) \\
& = \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} G(x,t) \\
& + \frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} G(x,t) \\
& = \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x,t) \\
& + \frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta A(x)} G(x,t)
\end{aligned} \tag{2.72}$$

donde es fácil notar que:

$$\frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta A(x)} G(x,t) = 0 \tag{2.73}$$

y sustituyendo en (2.72):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x,y)} \rho(y|x) G(x,t) \\
& + \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} \rho(y|x) G(x,t) \\
& = \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x,t)
\end{aligned} \tag{2.74}$$

Además, tomando esta última ecuación junto con el tercer término de la derecha de (2.69):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x,t) \\
& - \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x,t)
\end{aligned} \tag{2.75}$$

y aplicando la regla de la cadena a las derivadas respecto de x :

$$\begin{aligned}
 & \left. \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [\rho(y|x)] e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \right\} \right. \\
 &= \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \quad (2.76) \\
 &+ \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t)
 \end{aligned}$$

implica que:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) - \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\
 &= \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \quad (2.77)
 \end{aligned}$$

por lo que (2.69) queda como:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \delta C(x, y, t) = \\
 & \mathcal{D} \delta C(x, y, t) \\
 & + \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \quad (2.78) \\
 & - \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \int \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy
 \end{aligned}$$

Tomando el integrando del último término de esta ecuación y aplicando la regla de la cadena vemos que:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) \\
 &= \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) \quad (2.79) \\
 &+ \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t)
 \end{aligned}$$

y regresando a la integral de la ecuación (2.78):

$$\begin{aligned}
 & \int \rho(y|x) e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\rho(y|x)} e^{\beta A(x)} \delta C(x, y, t) dy \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) dy \quad (2.80) \\
 & - \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) dy
 \end{aligned}$$

Luego con el primer término del lado derecho vemos que:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial x} \int \rho(y|x) \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) dy \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} \int \delta C(x, y, t) dy \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} \int [C(x, y, t) - G(x, t) \rho(y|x)] dy \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} \left[\int C(x, y, t) dy - G(x, t) \int \rho(y|x) dy \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} \left[G(x, t) - G(x, t) \int \frac{e^{-\beta U(x, y)}}{e^{-\beta A(x)}} dy \right] \quad (2.81) \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} \left[G(x, t) - \frac{G(x, t)}{e^{-\beta A(x)}} \int e^{-\beta U(x, y)} dy \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} \left[G(x, t) - \frac{G(x, t)}{e^{-\beta A(x)}} \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} [G(x, t) - G(x, t)] \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

donde se han utilizado las ecuaciones (2.39) y (2.45). Si (2.81) y (2.80) se sustituyen en (2.78):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \delta C(x, y, t) &= \\
 &\mathcal{D} \delta C(x, y, t) \\
 &+ \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\
 &+ \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) dy
 \end{aligned} \tag{2.82}$$

y simplificando obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \delta C(x, y, t) &= \\
 &= \mathcal{D} \delta C(x, y, t) \\
 &+ \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\
 &+ \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial x} \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{1}{\rho(y|x)} \delta C(x, y, t) dy
 \end{aligned} \tag{2.83}$$

esta expresión es tal que si tomamos una aproximación a primer orden en $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ se obtiene:

$$\delta C(x, y, t) = \int_0^t e^{t' \mathcal{D}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t-t') dt' \tag{2.84}$$

Sustituyendo (2.84) en (2.66):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{e^{\beta A(x)}}{\rho(y|x)} \int_0^t e^{t'\mathcal{D}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \\
&\quad \times e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t - t') dt' dy \\
&= \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial x} \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{1}{\rho(y|x)} \int_0^t e^{t'\mathcal{D}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \\
&\quad \times e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t - t') dt' dy
\end{aligned} \tag{2.85}$$

Podemos considerar que $G(x, t)$ varía muy lentamente con x y por ello el operador de Smoluchowski (2.71) sólo contendrá términos en $\frac{\partial}{\partial y}$:

$$\mathcal{D}' = \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x,y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x,y)} = \frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{\rho(y|x)} \tag{2.86}$$

donde se ha usado la relación (2.46). Con una aproximación markoviana sobre (2.85) podemos definir:

$$\kappa(x) = \int \int_0^\infty \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \frac{1}{\rho(y|x)} e^{t\mathcal{D}'} \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] dt dy \tag{2.87}$$

Finalmente tenemos una expresión para $G(x, t)$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} G(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t) \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta A(x)} \kappa(x) \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta A(x)} G(x, t)
\end{aligned} \tag{2.88}$$

Recordamos haber omitido el coeficiente de difusión $D(x)$ para simplificar los cálculos; con esto en mente observamos la ecuación (2.55) y podemos escribir:

$$D(x) = D [1 - \kappa(x)] = \frac{D}{1 + \kappa(x)} \quad (2.89)$$

Donde Zwanzig propone que el término entre corchetes es en realidad una serie infinita, y dice, la segunda igualdad funciona mucho mejor. Debemos obtener el valor de $\kappa(x)$. Primero se reescribirá el operador \mathcal{D}' :

$$\mathcal{D}'\rho(y|x)f = \rho(y|x)\mathcal{L}f \quad (2.90)$$

por lo que:

$$\kappa(x) = \int \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] \int_0^\infty \frac{1}{\rho(y|x)} e^{t\mathcal{D}'} \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] dt dy \quad (2.91)$$

Definimos ahora la integral temporal como:

$$\psi(y|x) \equiv \int_0^\infty \frac{1}{\rho(y|x)} e^{t\mathcal{D}'} \left[\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) \right] dt \quad (2.92)$$

y el operador (2.90) debe cumplir que:

$$\mathcal{L}\psi(y|x) = -\frac{\partial}{\partial x} \ln [\rho(y|x)] \quad (2.93)$$

entonces:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\psi(y|x) &= -\frac{\partial}{\partial x} \ln [\rho(y|x)] \\ &= -\frac{1}{\rho(y|x)} \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) = \frac{1}{\rho(y|x)} \mathcal{D}' [\rho(y|x)\psi(y|x)] \end{aligned} \quad (2.94)$$

es decir:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) = \mathcal{D}' [\rho(y|x)\psi(y|x)] = \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\rho(y|x)}{\rho(y|x)} \psi(y|x) \right] \right\} \quad (2.95)$$

y:

$$-\frac{\partial}{\partial x}\rho(y|x) = \frac{\partial}{\partial y}\rho(y|x)\frac{\partial}{\partial y}\psi(y|x) \quad (2.96)$$

Ahora podemos reescribir a (2.91) como:

$$\kappa(x) = \int \left[\frac{\partial}{\partial x}\rho(y|x) \right] \psi(y|x) dy \quad (2.97)$$

Eligiendo el potencial de manera cuidadosa puede llegarse a una expresión mucho más manejable para $\kappa(x)$, entonces proponemos que sea de la forma:

$$U(x, y) = V\left(\frac{y}{w(x)}\right) = V(z) \quad (2.98)$$

donde la frontera $w(x)$ sirve como factor de escala para la coordenada y :

$$z \equiv \frac{y}{w(x)} \quad (2.99)$$

Si definimos también:

$$q \equiv \int e^{-\beta V(z)} dz \quad (2.100)$$

y recordando la definición de equilibrio local (condicional) dada en (2.46) obtenemos:

$$\rho(y|x) = \frac{e^{-\beta V(z)}}{qw(x)} \quad (2.101)$$

con:

$$e^{-\beta A(x)} = qw(x) \quad (2.102)$$

Calculando ahora las siguientes derivadas:

$$\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{y}{w(x)} \right] = \frac{1}{w(x)} \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{y}{w(x)} \right] = y \frac{w'(x)}{w^2(x)} \quad (2.104)$$

podemos hacer:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) &= \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{e^{-\beta V(z)}}{qw(x)} \right] = \frac{1}{qw(x)} \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta V(z)} \\
 &= \frac{1}{qw(x)} \left[-\beta V'(z) \frac{\partial z}{\partial y} e^{-\beta V(z)} \right] \\
 &= -\frac{\beta V'(z)}{qw(x)} e^{-\beta V(z)} \frac{1}{w(x)} = -\beta \frac{V'(z)}{w(x)} \rho(y|x)
 \end{aligned} \tag{2.105}$$

para que al multiplicar por y obtengamos:

$$y \frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) = -\beta \frac{y}{w(x)} V'(z) \rho(y|x) \tag{2.106}$$

Realizando un procedimiento análogo para la coordenada x :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{e^{-\beta V(z)}}{qw(x)} \right] \\
 &= \frac{1}{q} \left\{ e^{-\beta V(z)} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{w(x)} \right) + \frac{1}{w(x)} \frac{\partial}{\partial x} (e^{-\beta V(z)}) \right\} \\
 &= \frac{1}{q} \left\{ -e^{-\beta V(z)} \frac{w'(x)}{w^2(x)} + \frac{1}{w(x)} \left[-\beta V'(z) \frac{\partial z}{\partial x} e^{-\beta V(z)} \right] \right\} \\
 &= -\frac{1}{qw(x)} e^{-\beta V(z)} \left[\frac{w'(x)}{w(x)} + \beta V'(z) y \frac{w'(x)}{w^2(x)} \right] \\
 &= -\frac{w'(x)}{w(x)} \rho(y|x) \left[1 + \beta V'(z) y \frac{1}{w(x)} \right] \\
 &= -\frac{w'(x)}{w(x)} \left[\rho(y|x) + y \frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) \right]
 \end{aligned} \tag{2.107}$$

es decir:

$$\frac{\partial}{\partial x} \rho(y|x) = -\frac{w'(x)}{w(x)} \frac{\partial}{\partial y} [y \rho(y|x)] \tag{2.108}$$

y sustituyendo (2.96) tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial y} \rho(y|x) \frac{\partial}{\partial y} \psi(y|x) = \frac{w'(x)}{w(x)} \frac{\partial}{\partial y} [y\rho(y|x)] \quad (2.109)$$

la cual integramos respecto de y y simplificamos:

$$\frac{\partial}{\partial y} \psi(y|x) = \frac{w'(x)}{w(x)} y + c_1 \quad (2.110)$$

con c_1 una constante de integración. Ahora utilicemos (2.108) en la última ecuación de $\kappa(x)$, es decir (2.97):

$$\begin{aligned} \kappa(x) &= \int \left\{ -\frac{w'(x)}{w(x)} \frac{\partial}{\partial y} [y\rho(y|x)] \right\} \psi(y|x) dy \\ &= -\frac{w'(x)}{w(x)} \int \psi(y|x) \frac{\partial}{\partial y} [y\rho(y|x)] dy \end{aligned} \quad (2.111)$$

e integrando por partes usando:

$$\kappa(x) = -\frac{w'(x)}{w(x)} \left\{ [\psi(y|x)y\rho(y|x)] \Big|_a^b - \int y\rho(y|x) \frac{\partial}{\partial y} \psi(y|x) dy \right\} \quad (2.112)$$

donde el primer término de la derecha es una constante que despreciamos, además utilizando (2.110):

$$\kappa(x) = \frac{w'(x)}{w(x)} \int y\rho(y|x) \frac{w'(x)}{w(x)} y dy = (w'(x))^2 \int \frac{y^2}{w^2(x)} \rho(y|x) dy \quad (2.113)$$

con la ayuda de (2.101) y (2.99):

$$\kappa(x) = (w'(x))^2 \frac{1}{q} \int z^2 \frac{e^{-\beta V(z)}}{w(x)} w dz \quad (2.114)$$

obtenemos finalmente con la ecuación (2.100):

$$\kappa(x) = [w'(x)]^2 \frac{\int z^2 e^{-\beta V(z)} dz}{\int e^{-\beta V(z)} dz} \quad (2.115)$$

Concluyendo, la expresión para el coeficiente de difusión efectivo está dada por:

$$D(x) = \frac{D}{1 + \kappa(x)} = \frac{D}{1 + [w'(x)]^2 \frac{\int z^2 e^{-\beta V(z)} dz}{\int e^{-\beta V(z)} dz}} \quad (2.116)$$

2.3.1 Caso particular: potencial armónico

El potencial armónico está dado por:

$$V(z) = \frac{z^2}{2} \quad ; \quad 0 \leq z < \infty \quad (2.117)$$

Calculamos las integrales necesarias por separado. Primero utilizamos (A.5) para calcular:

$$\int_0^\infty z^2 e^{-\beta \frac{z^2}{2}} dz = \int_0^\infty z^2 e^{-\alpha z^2} dz = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8\pi}{\beta^3}} \quad (2.118)$$

y ahora la segunda integral con ayuda de (A.2):

$$\int_0^\infty e^{-\beta \frac{z^2}{2}} dz = \int_0^\infty e^{-\alpha z^2} dz = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \quad (2.119)$$

Luego dividiendo (2.118) entre (2.119):

$$\frac{\int_0^\infty z^2 e^{-\beta \frac{z^2}{2}} dz}{\int_0^\infty e^{-\beta \frac{z^2}{2}} dz} = \frac{\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8\pi}{\beta^3}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi\beta}{2\pi\beta^3}} = \frac{1}{\beta} \quad (2.120)$$

entonces:

$$\kappa(x) = [w'(x)]^2 \frac{1}{\beta} = [w'(x)]^2 k_B T \quad (2.121)$$

Con esto el coeficiente de difusión efectivo será:

$$D(x) = \frac{D}{1 + \kappa(x)} = \frac{D}{1 + [w'(x)]^2 k_B T} \quad (2.122)$$

2.3.2 Caso particular: potencial tipo caja

Para el caso de un potencial tipo caja tenemos:

$$V(z) = 0 \quad ; \quad -1 \leq z \leq 1 \quad (2.123)$$

donde hemos asumido que las fronteras de la caja están en -1 y 1 . Calculando las integrales:

$$\int_{-1}^1 z^2 e^{-\beta \cdot 0} dz = \int_{-1}^1 z^2 dz = \frac{1}{3} z^3 \Big|_{-1}^1 = \frac{1}{3} [1 - (-1)] = \frac{2}{3} \quad (2.124)$$

$$\int_{-1}^1 e^{-\beta \cdot 0} dz = \int_{-1}^1 dz = z \Big|_{-1}^1 = [1 - (-1)] = 2 \quad (2.125)$$

y dividiendo (2.124) entre (2.125):

$$\frac{\int_{-1}^1 z^2 e^{-\beta \cdot 0} dz}{\int_{-1}^1 e^{-\beta \cdot 0} dz} = \frac{\frac{2}{3}}{2} = \frac{1}{3} \quad (2.126)$$

por lo que $\kappa(x)$ es:

$$\kappa(x) = [w'(x)]^2 \frac{1}{3} = \frac{1}{3} [w'(x)]^2 \quad (2.127)$$

y el coeficiente de difusión efectivo del sistema queda como:

$$D(x) = \frac{D}{1 + \kappa(x)} = \frac{D}{1 + \frac{1}{3} [w'(x)]^2} \quad (2.128)$$

Capítulo 3

Difusión en presencia de campos externos

Los desarrollos realizados hasta ahora han considerado de manera progresiva los fenómenos en orden de complejidad. Iniciamos con la difusión libre y después se añadieron algunas paredes con diferentes magnitudes de absorción de partículas. Enseguida se presentaron extensiones para cuando las fronteras del sistema juegan un papel fundamental en el movimiento de las partículas difusivas, como es el caso de las ecuaciones de Fick-Jacobs (2.36) y Fick-Jacobs-Zwanzig (2.55).

El coeficiente de difusión efectivo surgió como una manera de obtener una descripción o caracterización mucho más real de los problemas a estudiar ayudándonos de la reducción dimensional para conseguir ecuaciones diferenciales en menos variables y con ello obtener expresiones matemáticamente menos complejas, o al menos, solubles en algunos casos.

En la ecuación de Smoluchowski y en FJZ se encuentran codificadas las fronteras del sistema mediante el potencial entrópico. Sin embargo, aún no se ha considerado la influencia de fuerzas externas al sistema. Consideraremos al campo gravitacional como caso de estudio teniendo en cuenta su naturaleza tal que permite ser descrito a partir de una fuerza derivable de un potencial.

El primer enfoque que tomaremos será el sugerido por Reguera y Rubí [34], obteniendo la llamada ecuación cinética a partir de algu-

nos elementos de la termodinámica irreversible lineal (TIL). Siguiendo después un camino diferente, utilizando el método de proyección de Kalinay y Percus [23] a través de la reducción dimensional bajo un campo gravitacional tal como lo trabajó Kalinay [24].

3.1 Ecuación cinética

Partimos tomando el postulado de la entropía de Gibbs para la termodinámica fuera de equilibrio, a saber [19]:

$$S = -k \int P(\mathbf{x}, t) \ln \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_{eq}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} + S_{eq} \quad (3.1)$$

donde \mathbf{x} es un conjunto de coordenadas cualesquiera que definen el estado del sistema en el espacio fase y P_{eq} describe el estado de equilibrio del sistema. Además S_{eq} representa la entropía en el estado de equilibrio. Tomando la derivada temporal de la entropía:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -k \frac{\partial}{\partial t} \int P(\mathbf{x}, t) \ln \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_{eq}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} + \frac{\partial}{\partial t} S_{eq} \\ &= -k \int \left\{ P(\mathbf{x}, t) \frac{P_{eq}(\mathbf{x})}{P(\mathbf{x}, t)} \left[P(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{P_{eq}(\mathbf{x})} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{P_{eq}(\mathbf{x})} \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) \right] + \ln \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_{eq}(\mathbf{x})} \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) \right\} d\mathbf{x} \end{aligned}$$

y si la probabilidad está sujeta a una condición de continuidad análoga a la ecuación (2.7):

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (3.2)$$

donde $\mathbf{J}(\mathbf{x}, t)$ es una densidad de corriente generalizada. Considerando que el flujo en las fronteras es nulo:

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \Big|_{-y_1} = \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \Big|^{y_2} = 0 \quad (3.3)$$

donde $-y_1$ y y_2 son fronteras del sistema, entonces:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k \int \left\{ \ln \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_{eq}(\mathbf{x})} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \right\} d\mathbf{x} \quad (3.4)$$

Ahora integramos por partes y vemos que:

$$\sigma \equiv \frac{\partial S}{\partial t} = -k \int \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \ln \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_{eq}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \quad (3.5)$$

donde σ es la producción de entropía del sistema.

Ecuaciones de continuidad

Tomemos la siguiente relación fundamental de la termodinámica:

$$du = Tds + \sum_j \mu_j dN_j + \phi d\rho \quad (3.6)$$

o de otro modo:

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{1}{T} \sum_j \mu_j dN_j - \frac{\phi}{T} d\rho \quad (3.7)$$

donde u es la densidad de energía interna, μ_j es el potencial químico de la especie j y ϕ el potencial eléctrico. Los términos que acompañan a las diferenciales son las cantidades intensivas que pueden pensarse como energías potenciales.

Ahora bien, las cantidades extensivas deben conservarse, si definimos a ρ_k como una densidad generalizada y a $\phi_k = \frac{\partial s}{\partial \rho_k}$ como su potencial generalizado, entonces podemos escribir de manera general a la ecuación (3.7) como:

$$ds = \sum_k \phi_k d\rho_k \quad (3.8)$$

donde cada densidad generalizada (o cantidad extensiva) sigue una ecuación de continuidad (o de conservación):

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = 0 \quad (3.9)$$

Aquí \mathbf{J}_k es una densidad de corriente generalizada. Cabe aclarar que la entropía no se conserva y por ello tiene su propia ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{J}_s = \frac{\partial s_i}{\partial t} \quad (3.10)$$

siendo $\frac{\partial s_i}{\partial t}$ el cambio en la densidad entrópica debida a procesos irreversibles.

Coefficientes cinéticos

La respuesta de un sistema ante una fuerza aplicada se da, en general, en forma de una corriente estacionaria. Si ahora consideramos a esa respuesta como un fenómeno puramente lineal:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \nabla \phi_j \quad (3.11)$$

donde los L_{ij} son llamados coeficientes cinéticos. Lars Onsager demostró [29] que son simétricos, lo que se conoce como relaciones recíprocas de Onsager:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (3.12)$$

Ecuación cinética

Habiendo encontrado la ecuación (3.5) y al saber que la corriente \mathbf{J} está relacionada con su fuerza conjugada a través de un coeficiente cinético $L(\mathbf{x})$, podemos escribir:

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = -kL(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \ln \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_{eq}(\mathbf{x})} \quad (3.13)$$

y al seguir una ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left[D(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \ln \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_{eq}(\mathbf{x})} \right] \quad (3.14)$$

donde se definió que:

$$D(\mathbf{x}) \equiv \frac{kL(\mathbf{x})}{P(\mathbf{x}, t)} \quad (3.15)$$

Y recordando de la física estadística que la expresión de la probabilidad para encontrar al sistema en un estado de equilibrio está dado por:

$$P_{eq}(\mathbf{x}) \sim \exp[-\beta\Delta W(\mathbf{x})] \quad (3.16)$$

donde $W(\mathbf{x})$ es la cantidad mínima de trabajo reversible para cambiar el estado del sistema, sustituímos en (3.14):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{x}, t) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left[D(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\ln P(\mathbf{x}, t) + \beta\Delta W(\mathbf{x})) \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left\{ D(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) \left[\frac{1}{P(\mathbf{x}, t)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) + \beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \Delta W(\mathbf{x}) \right] \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left[D(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) + \beta D(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \Delta W(\mathbf{x}) \right] \end{aligned}$$

por lo que obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left[D(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) + \beta D(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \Delta W(\mathbf{x}) \right] \quad (3.17)$$

Ahora consideremos que la expresión para el trabajo W está dada por la energía libre de Helmholtz:

$$W = F = U - TS \quad (3.18)$$

para que (3.17) quede como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{x}, t) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left[D(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} P(\mathbf{x}, t) \right. \\ &\quad \left. + \beta D(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\Delta U(\mathbf{x}) - \Delta S(\mathbf{x})) \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ésta última ecuación contiene 3 partes importantes, si observamos del lado derecho vemos que:

- El primer término corresponde a la difusión, aunque en éste caso, al ser $D = D(\mathbf{x})$, tenemos una ecuación tipo Zwanzig.
- El segundo término corresponde a una barrera de tipo energético.
- El tercer término es un término de barrera entrópica, equivalente a la ecuación de Fick-Jacobs-Zwanzig (2.55).

3.1.1 Ecuación cinética para el campo gravitacional

Si ahora se considera que la difusión está siendo influenciada por un campo externo, en este caso el gravitatorio, tenemos entonces una expresión específica para el factor de Boltzmann (3.16). Trabajando para el caso bidimensional:

$$\mathbf{x} \rightarrow x \quad (3.20)$$

$$\epsilon = mgy \quad (3.21)$$

y con ello:

$$P_{eq}(x, y) \sim e^{-\beta\epsilon} = e^{-\beta mgy} \quad (3.22)$$

y al ser una distribución de probabilidad debe estar normalizada:

$$\int \int P_{eq}(x, y) dx dy = \int P_{eq}(x) dx = 1 \quad (3.23)$$

donde sustituyendo a (3.22) obtenemos:

$$\begin{aligned} P_{eq}(x) &\sim \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} P_{eq}(x, y) dy = \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} e^{-\beta mgy} dy \\ &= \frac{1}{mg\beta} \left[e^{-\beta mgy_2(x)} - e^{-\beta mgy_1(x)} \right] \end{aligned}$$

Como $y_2(x)$ y $y_1(x)$ son las fronteras del sistema entonces podemos tomar la línea media del canal $w(x)$:

$$w(x) = \frac{1}{2} [y_2(x) - y_1(x)] \quad ; \quad 2w(x) = y_2(x) - y_1(x) \quad (3.24)$$

Y entonces podemos escribir la siguiente relación:

$$e^{-mg\beta y_2(x)} = e^{-mg\beta[y_2(x)+y_1(x)-y_1(x)]} = e^{-mg\beta[y_1(x)+2w(x)]} \quad (3.25)$$

que sustituyendo en la ecuación de $P_{eq}(x)$:

$$P_{eq}(x) \sim \frac{1}{mg\beta} e^{-mg\beta y_1(x)} \left[1 - e^{-2mg\beta w(x)} \right] \quad (3.26)$$

Recordando a (3.14) podemos escribir:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) P(x, t) \frac{P_{eq}(x)}{P(x, t)} \left[P(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{P_{eq}(x)} \right) + \frac{1}{P_{eq}(x)} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) \right] \right) \quad (3.27)$$

simplificando:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + D(x) P(x, t) P_{eq}(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{P_{eq}(x)} \right] \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Trabajando ahora con el segundo miembro del lado derecho y sustituyendo (3.26):

$$\begin{aligned} \xi &= D(x) P(x, t) P_{eq}(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{P_{eq}(x)} \right] \\ &= D(x) P(x, t) \frac{e^{-mg\beta y_1(x)}}{mg\beta} \left[1 - e^{-2mg\beta w(x)} \right] \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{mg\beta e^{mg\beta y_1(x)}}{1 - e^{-2mg\beta w(x)}} \right] \\ &= \frac{D(x) P(x, t)}{mg\beta (1 - e^{-2mg\beta w(x)})} \left[y_1'(x) \left(1 - e^{-2mg\beta w(x)} \right) - 2w'(x) e^{-2mg\beta w(x)} \right] \\ &= \frac{D(x) P(x, t)}{mg\beta} \frac{1}{(1 - e^{-2mg\beta w(x)})} y_1'(x) \left[1 - e^{-2mg\beta w(x)} - 2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} e^{-2mg\beta w(x)} \right] \end{aligned} \quad (3.29)$$

es decir:

$$\xi = \frac{D(x) P(x, t)}{mg\beta} \frac{1}{(1 - e^{-2mg\beta w(x)})} y_1'(x) \left[1 - e^{-2mg\beta w(x)} - 2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} e^{-2mg\beta w(x)} \right] \quad (3.30)$$

En este punto haremos una consideración adicional, y es que el canal es simétrico, es decir:

$$y_2(x) = -y_1(x) \quad (3.31)$$

Y con la ecuación de la línea media del canal (3.24) obtenemos las siguientes relaciones útiles:

$$2w'(x) = y_2'(x) - y_1'(x) \quad ; \quad y_2'(x) = -y_1'(x) \quad ; \quad 2\frac{w'(x)}{y_1'(x)} = -2 \quad (3.32)$$

donde la primera es general y las siguientes dos son para el caso de un canal simétrico. Sustituyéndolas en la ecuación (3.30):

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{D(x)P(x,t)}{mg\beta} y_1'(x) \frac{1 - e^{-2mg\beta w(x)} + 2e^{-2mg\beta w(x)}}{1 - e^{-2mg\beta w(x)}} \\ &= \frac{D(x)P(x,t)}{mg\beta} y_1'(x) \frac{1 + e^{-2mg\beta w(x)}}{1 - e^{-2mg\beta w(x)}} \\ &= \frac{D(x)P(x,t)}{mg\beta} y_1'(x) \coth [mg\beta w(x)] \end{aligned} \quad (3.33)$$

y usando este resultado en (3.28) obtenemos la ecuación dinámica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) \right. \\ &\quad \left. + \frac{D(x)P(x,t)}{mg\beta} y_1'(x) \coth [mg\beta w(x)] \right\} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Por simplicidad definiremos:

$$\epsilon \equiv mg\beta w(x) \quad (3.35)$$

Y notamos que pueden distinguirse tres casos:

- $y_1(x) = -y_2(x) = cte$. Lo que implica que $y_1'(x) = 0 = y_2'(x)$, por lo que (3.34) se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) \right] \quad (3.36)$$

que es la ecuación de Smoluchowski en una dimensión. Y si también tomamos $D = cte$, entonces se convierte en la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) \quad (3.37)$$

- $\epsilon \gg 1$, es decir, domina la gravedad, por ello $\coth(\epsilon) \rightarrow 1$ y:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + \frac{D(x)P(x, t)}{mg\beta} y_1'(x) \right\} \quad (3.38)$$

es decir, se tiene una barrera energética (potencial) como lo es la gravedad en este caso.

- $\epsilon \ll 1$, analicemos este caso haciendo un desarrollo en serie de Taylor alrededor de ϵ para las exponenciales que aparecen en la expresión para $P_{eq}(x)$, es decir, la ecuación (3.29)

$$\begin{aligned} e^{-mg\beta y_1(x)} &= 1 + \mathcal{O}(\epsilon) \\ e^{-2mg\beta w(x)} &= 1 - 2mg\beta w(x) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (3.39)$$

por ello:

$$\begin{aligned} P_{eq}(x) &\sim \frac{1}{mg\beta} [1 + \mathcal{O}(\epsilon)] [1 - 1 + 2mg\beta w(x) + \mathcal{O}(\epsilon^2)] \\ &\approx 2w(x) \end{aligned} \quad (3.40)$$

y sustituyendo en (3.28):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + D(x) P(x, t) P_{eq}(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{P_{eq}(x)} \right] \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + D(x) P(x, t) [2w(x)] \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{2w(x)} \right] \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + D(x) P(x, t) [2w(x)] \right. \\
&\quad \times \left. \left[-\frac{1}{2w^2(x)} 2w'(x) \right] \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) - D(x) P(x, t) \left[\frac{w'(x)}{w(x)} \right] \right)
\end{aligned} \tag{3.41}$$

luego:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) - D(x) P(x, t) \left[\frac{w'(x)}{w(x)} \right] \right) \tag{3.42}$$

Si tomamos la expresión dentro de la derivada:

$$\begin{aligned}
\eta &\equiv D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) - D(x) P(x, t) \left[\frac{w'(x)}{w(x)} \right] \\
&= D(x) w(x) \left[\frac{1}{w(x)} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) - P(x, t) \left(\frac{w'(x)}{w^2(x)} \right) \right] \\
&= D(x) w(x) \left[\frac{1}{w(x)} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) - P(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{w(x)} \right) \right] \\
&= D(x) w(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P(x, t)}{w(x)} \right)
\end{aligned} \tag{3.43}$$

por lo que (3.42) queda como:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x)w(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P(x, t)}{w(x)} \right) \right] \quad (3.44)$$

que es la ecuación de Fick-Jacobs-Zwanzig.

3.1.2 Ecuación para fronteras asimétricas

En la sección anterior se consideró el caso de un canal simétrico, es decir, donde $y_2(x) = -y_1(x)$. La versión asimétrica no se ha reportado aún en literatura, se desarrollará en esta sección. Entonces, para el caso general tomamos (3.30), que es uno de los miembros de la ecuación que se desarrolló anteriormente. Trabajemos con ella sin suponer simetría:

$$\xi = \frac{D(x)P(x, t)}{mg\beta} \frac{1}{(1 - e^{-2mg\beta w(x)})} y_1'(x) \left[1 - e^{-2mg\beta w(x)} - 2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} e^{-2mg\beta w(x)} \right] \quad (3.30)$$

consideremos ahora que:

$$\frac{1}{1 - e^{-2mg\beta w(x)}} = \frac{\coth [mg\beta w(x)]}{1 + e^{-2mg\beta w(x)}} \quad (3.45)$$

tenemos:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{D(x)P(x, t)}{mg\beta} y_1'(x) \frac{\coth [mg\beta w(x)]}{1 + e^{-2mg\beta w(x)}} \\ &\times \left[1 + e^{-2mg\beta w(x)} \left(-1 - 2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} \right) \right] \\ &= \frac{D(x)P(x, t)}{mg\beta} y_1'(x) \frac{\coth [mg\beta w(x)]}{1 + e^{-2mg\beta w(x)}} \\ &\times \left[-1 - e^{-2mg\beta w(x)} - 2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} - 2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} e^{-2mg\beta w(x)} \right] \\ &= \frac{D(x)P(x, t)}{mg\beta} y_1'(x) \coth [mg\beta w(x)] \left[-1 - 2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} \right] \end{aligned} \quad (3.46)$$

utilizando la expresión para la línea media del canal (3.24) tenemos:

$$2 \frac{w'(x)}{y_1'(x)} = \frac{y_2'(x) - y_1'(x)}{y_1'(x)} = \frac{y_2'(x)}{y_1'(x)} - 1 \quad (3.47)$$

para que al sustituir esta última expresión en (3.46):

$$\xi = -\frac{D(x)P(x,t)}{mg\beta} y_2'(x) \coth [mg\beta w(x)] \quad (3.48)$$

y junto con (3.28) nos lleva a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) \right. \\ \left. + \frac{D(x)P(x,t)}{mg\beta} [y_2'(x) - 2w'(x)] \coth [mg\beta w(x)] \right\} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Que es la ecuación cinética para fronteras asimétricas, la cual es presentada por primera vez en este trabajo. A partir de ella se observa que si el canal es simétrico, $y_2(x) = -y_1(x)$, entonces se recupera la ecuación (3.34).

3.1.3 Coeficiente de difusión

Después de desarrollar sus ecuaciones tipo Fick-Jacobs, o cinéticas como las llamaron, Reguera y Rubí observando el trabajo de Zwanzig, quien obtuvo su expresión a partir de una serie truncada, hicieron la siguiente propuesta de coeficiente de difusión efectivo:

$$D_{RR} = \frac{D_0}{\left[1 + \frac{1}{4}w'^2(x)\right]^\alpha} \quad (3.50)$$

donde $\alpha = 1/3$ para sistemas bidimensionales y $\alpha = 1/2$ para canales en tres dimensiones.

3.2 Reducción dimensional en un campo gravitacional

En este capítulo se tomará un enfoque diferente al que tomaron Reguera y Rubí en su artículo [34]. Partiremos de la ecuación de Smoluchowski en 2 dimensiones (2.26) y seguiremos el desarrollo que presentó

inicialmente Pavol Kalinay [24], donde utilizó el método de proyección que él mismo desarrolló junto con Jerome Percus [23].

Anteriormente se encontró la ecuación de Smoluchowski y para ello se utilizaron las concentraciones $C(x, y, t)$ como parte fundamental de la ecuación, aquí se intercambiarán por densidades $\rho(x, y, t)$ en el fluido donde se difunden las partículas Brownianas. Reescribiendo la ecuación (2.26) en términos de estas densidades tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, y, t) = & D_x \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x, y)} \rho(x, y, t) \\ & + D_y \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta U(x, y)} \frac{\partial}{\partial y} e^{\beta U(x, y)} \rho(x, y, t) \end{aligned} \quad (3.51)$$

Para el caso en el que el potencial $U(x, y)$ es del tipo gravitacional:

$$U(x, y) = Gy \quad (3.52)$$

y de (3.51) vemos que el potencial está multiplicado por β , entonces es conveniente definir:

$$g \equiv G\beta \quad (3.53)$$

y así reescribir la ecuación de Smoluchowski bidimensional (3.51) como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, y, t) = & D_x \frac{\partial}{\partial x} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} e^{gy} \rho(x, y, t) \\ & + D_y \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t) \end{aligned} \quad (3.54)$$

Si trabajamos con el primer término de la derecha, omitiendo D_x :

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} e^{gy} \rho(x, y, t) \\
&= e^{-gy} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(e^{gy} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) + \rho(x, y, t) \frac{\partial}{\partial x} e^{gy} \right) \right] \\
&+ \left(\frac{\partial}{\partial x} e^{gy} \rho(x, y, t) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} e^{gy} \right) \\
&= e^{-gy} \left[\frac{\partial}{\partial x} e^{gy} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) \right] \\
&= e^{-gy} \left[e^{gy} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, t) + \left(\frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} e^{gy} \right) \right] \\
&= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, t)
\end{aligned} \tag{3.55}$$

donde se ha utilizado que:

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{\pm gy} = \frac{\partial}{\partial x} (\pm gy) e^{\pm gy} = 0 \tag{3.56}$$

por lo que (3.54) queda como:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, y, t) &= D_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, t) \\
&+ D_y \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t)
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Ahora consideremos dos ecuaciones importantes, una de ellas es la primera ley de Fick (1.10) y la segunda una ecuación de conservación como la expresada en (2.6), pero ahora escrita en términos de la densidad. Luego, a partir de (3.57) podemos encontrar fácilmente las componentes del flujo:

$$J_x = -D_x \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) \tag{3.58}$$

$$J_y = -D_y e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t) \tag{3.59}$$

siendo el vector de flujo:

$$\mathbf{J} = (J_x, J_y, 0) \tag{3.60}$$

3.2.1 Fronteras simétricas

Las componentes del flujo son importantes para definir las condiciones a la frontera en nuestro sistema. Supondremos además que las fronteras son simétricas y están definidas por:

$$y = \pm h(x) \quad (3.61)$$

Al no existir fuentes ni sumideros, el flujo a través de ellas debe ser nulo. Otra manera de expresar lo anterior es que la derivada de la frontera en cuestión debe ser paralela al flujo:

$$\mathbf{J} \times \pm \mathbf{h}'(x) = 0 \quad (3.62)$$

Utilizando a (3.61), se puede escribir el vector que define las fronteras del sistema como:

$$\pm \mathbf{h}(x) = (x, \pm h(x)) \quad (3.63)$$

y su derivada:

$$\pm \mathbf{h}'(x) = (1, \pm h'(x)) \quad (3.64)$$

Desarrollando a (3.62):

$$\begin{aligned} \mathbf{J} \times \pm \mathbf{h}'(x) &= \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{i}} & \hat{\mathbf{j}} & \hat{\mathbf{k}} \\ J_x & J_y & 0 \\ 1 & h'(x) & 0 \end{vmatrix} \\ &= \hat{\mathbf{k}} [\pm h'(x) J_x - J_y] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.65)$$

entonces:

$$\pm h'(x) J_x = J_y \quad (3.66)$$

Ahora tomamos las componentes del flujo expresadas en (3.58) y (3.59):

$$\pm h'(x) D_x \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) \Big|_{y=\pm h(x)} = D_y e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t) \Big|_{y=\pm h(x)} \quad (3.67)$$

que son las condiciones a la frontera para nuestro sistema.

Reducción dimensional

Tomaremos ahora la ecuación (3.57) y seguiremos la misma idea usada para derivar la ecuación de Fick-Jacobs (2.36) utilizando el método de Zwanzig [45], con el fin de lograr una reducción dimensional.

Primero, una densidad unidimensional (espacialmente) resulta de la integración de la densidad en dimensiones mayores, en este caso se obtiene al integrar la densidad bidimensional en la coordenada transversal (y):

$$p(x, t) = \int_{-h(x)}^{h(x)} \rho(x, y, t) dy \quad (3.68)$$

por lo que (3.57) se reescribe como sigue si usamos el teorema fundamental del cálculo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t) &= D_x \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, t) dy \\ &+ D_y \left[e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t) \right] \Big|_{y=-h(x)}^{y=h(x)} \end{aligned} \quad (3.69)$$

Trabajando ahora con el segundo miembro del lado derecho tenemos:

$$\begin{aligned} &D_y \left[e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t) \right] \Big|_{y=-h(x)}^{y=h(x)} \\ &= D_y \left[e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t) \Big|_{y=h(x)} - e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \rho(x, y, t) \Big|_{y=-h(x)} \right] \\ &= D_y \left[h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) + h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) \right] \\ &= 2h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) \end{aligned} \quad (3.70)$$

donde se ha utilizado la condición a la frontera (3.67). Si utilizamos la regla de Leibniz para integrales (A.1) en el primer miembro del lado derecho de (3.69):

$$\begin{aligned}
 D_x \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) dy = \\
 D_x \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, t) dy \\
 + D_x h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) - D_x [-h'(x)] \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t)
 \end{aligned} \tag{3.71}$$

entonces:

$$\begin{aligned}
 D_x \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y, t) dy \\
 = D_x \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) dy - 2D_x h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t)
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

Sustituyendo ahora las ecuaciones (3.70) y (3.72) en (3.69), llegamos a:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D_x \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, y, t) dy \tag{3.73}$$

Solución para el estado de equilibrio

El problema consiste ahora en encontrar la solución a la ecuación (3.73). Para ello comenzaremos con el caso en el que $D_y \rightarrow \infty$, es decir, no importa que avancemos en la dirección longitudinal (coordenada x), la difusión se estabilizará casi de manera inmediata en la dirección transversal (coordenada y), por lo que podemos decir que nos encontramos en una situación de equilibrio. Si este es el caso, proponemos una densidad de equilibrio:

$$\rho_0(x, y, t) = \frac{1}{A(x)} e^{-gy} p(x, t) \tag{3.74}$$

que es similar a la $C(x, y, t)$ de Zwanzig (2.46). Los elementos análogos son:

- $C(x, y, t) \rightarrow \rho_0(x, y, t)$

- $G(x, t) \rightarrow p(x, t)$
- $\rho(y|x) = e^{-\beta U(x,y)} / e^{-\beta A(x)} \rightarrow e^{-gy} / A(x)$
- $e^{-\beta U(x,y)} \rightarrow e^{-gy}$

Y al igual que Zwanzig, Kalinay [24] propone la siguiente función de normalización. Aclaremos que la función $A(x)$ no es la misma que utiliza Zwanzig, entonces:

$$A(x) = \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy = -\frac{1}{g} e^{-gy} \Big|_{-h(x)}^{h(x)} = \frac{2}{g} \left[\frac{e^{+gh(x)} - e^{-gh(x)}}{2} \right] \quad (3.75)$$

y:

$$A(x) = \frac{2}{g} \sinh [gh(x)] \quad (3.76)$$

Para luego sustituir (3.74) y (3.76) en la ecuación reducida (3.73):

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D_x \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-gy} p(x, t)}{A(x)} dy \quad (3.77)$$

$$= D_x \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (3.78)$$

y utilizando la definición de $A(x)$ (3.75):

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D_x \frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (3.79)$$

que tiene la misma forma que la ecuación de Fick-Jacobs (2.36). Como ya lo habíamos mencionado, $A(x)$ no expresa lo mismo que en el desarrollo de Zwanzig, donde denotaba el ancho del canal difusivo. Ahora contiene información acerca del potencial externo y de las fronteras.

Caso límite

Si el campo externo gravitacional es muy pequeño, $g \rightarrow 0$, entonces la expresión para $A(x)$ es la siguiente:

$$A(x) = \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy = \int_{-h(x)}^{h(x)} dy = 2h(x) \quad (3.80)$$

es decir, para el caso límite se recupera el problema donde sólo se tiene una barrera entrópica (difusión confinada) sin un potencial externo, en el cual $A(x)$ vuelve a representar el ancho del canal.

Solución general

Si ahora $D_y \neq \infty$ entonces no podemos considerar a (3.74) como solución válida para la ecuación de Smoluchowski. Pero conociendo ya la solución en el estado de equilibrio, podemos proponer que la solución más general puede obtenerse a partir de una serie perturbativa:

$$\rho(x, y, t) = e^{-gy} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (3.81)$$

donde se ha definido que:

$$\epsilon \equiv \frac{D_x}{D_y} \quad (3.82)$$

la cual es una medida (parámetro) de la anisotropía del sistema. También, por comodidad, usaremos que $\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}$. Escribiendo ahora de manera explícita el primer término de la serie tenemos:

$$\rho(x, y, t) = e^{-gy} \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} + e^{-gy} \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (3.83)$$

Al ser (3.83) una serie perturbativa, se debe recuperar el caso conocido (base). Por ello:

$$\hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) = 1 \quad (3.84)$$

entonces:

$$\rho(x, y, t) = e^{-gy} \frac{p(x, t)}{A(x)} + e^{-gy} \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (3.85)$$

Si ahora aplicamos la definición de $A(x)$ (3.75) y también la serie perturbativa (3.85) a la ecuación (3.73):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ e^{-gy} \frac{p(x, t)}{A(x)} \right. \\
&\quad \left. + e^{-gy} \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \hat{\omega}_k(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \right\} dy \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{-gy} \frac{p(x, t)}{A(x)} dy \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{-gy} \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \hat{\omega}_k(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} dy \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial x} \frac{A(x)}{A(x)} \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_k(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} dy \\
&= \frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial x} A(x) \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \frac{1}{A(x)} \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_k(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} dy
\end{aligned} \tag{3.86}$$

Definiendo un operador:

$$\hat{Z}_k(x, \partial_x) \partial_x \square \equiv -\frac{1}{A(x)} \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_k(x, y, \partial_x) \square \cdot dy \tag{3.87}$$

donde \square es el lugar que ocupa el operando. Utilizando una notación más cómoda:

$$\hat{Z}_k(x, \partial_x) \partial_x \square \equiv -\frac{1}{A(x)} \int_{-h(x)}^{h(x)} dy e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_k(x, y, \partial_x) \square \tag{3.88}$$

Y también podemos definir:

$$\epsilon \hat{Z}(x, \partial_x) \square \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \hat{Z}_k(x, \partial_x) \square \tag{3.89}$$

Combinando las definiciones (3.88), (3.89) y la ecuación (3.86):

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} A(x) \left[1 - \epsilon \hat{\mathbf{Z}}(x, \partial_x) \right] \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (3.90)$$

Por construcción, la serie perturbativa (3.81) debe ser solución de la ecuación de Smoluchowski (3.51), donde $D_x t \rightarrow t$ y $\epsilon = D_x/D_y$:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \right] \left[e^{-gy} \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \right] \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \left[e^{-gy} \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) - \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \right] \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.91)$$

Distribuyendo el producto y sabiendo que $\hat{\omega}_j(x, y, \partial_x)$ no actúa sobre la variable temporal t :

$$\begin{aligned} & - e^{-gy} \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} - \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \right\} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^{j-1} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \\ &= \sum_{n=-1}^{\infty} \epsilon^{j-1} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \\ &= \epsilon^{-1} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \\ &+ \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^{j-1} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^{j-1} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \end{aligned} \quad (3.92)$$

donde se ha usado que $j-1 \rightarrow n$ y que $\hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) = 1$, además de que $\frac{\partial}{\partial y} [p(x, t)/A(x)] = 0$, luego:

$$\begin{aligned}
& - e^{-gy} \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} - \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \right\} \\
& = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^{j-1} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)}
\end{aligned} \tag{3.93}$$

Ahora trabajando sólo con el término que contiene la derivada temporal y sustituyendo a (3.90):

$$\begin{aligned}
& \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{\partial}{\partial t} \frac{p(x, t)}{A(x)} \\
& = \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{1}{A(x)} \left[\frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \right. \\
& \quad \left. - \frac{\partial}{\partial x} A(x) \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \hat{Z}_k(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \right] \\
& = - \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{1}{A(x)} \frac{\partial}{\partial x} A(x) \sum_{k=0}^{\infty} \epsilon^k \hat{Z}_k(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)}
\end{aligned} \tag{3.94}$$

lo anterior debido a que:

$$\frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} = - \frac{\partial}{\partial x} A(x) \epsilon^0 \hat{Z}_0(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \tag{3.95}$$

con $\epsilon^0 = 1$ y $\hat{Z}_0(x, \partial_x) = -1$. Con el producto de Cauchy para series de potencias infinitas (A.8), tenemos que la ecuación (3.93) queda como:

$$- \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\omega}_{j-k}(x, y, \partial_x) \frac{1}{A(x)} \frac{\partial}{\partial x} A(x) \hat{Z}_k(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \tag{3.96}$$

cambiando el índice mudo $j \rightarrow n$ y sustituyendo en (3.93) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \left\{ \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \right. \\
 & \quad + e^{-gy} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{\omega}_j(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \right. \\
 & \quad \left. \left. + \sum_{k=0}^n \hat{\omega}_{n-k}(x, y, \partial_x) \frac{1}{A(x)} \frac{\partial}{\partial x} A(x) \hat{\mathbf{Z}}_k(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \right] \right\} \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{3.97}$$

Como todas las potencias de ϵ son linealmente independientes y la expresión (3.97) es igual a cero, entonces podemos escribir:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \\
 & = - e^{-gy} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} \right. \\
 & \quad \left. + \sum_{k=0}^n \hat{\omega}_{n-k}(x, y, \partial_x) \frac{1}{A(x)} \frac{\partial}{\partial x} A(x) \hat{\mathbf{Z}}_k(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \right]
 \end{aligned} \tag{3.98}$$

de donde vemos que es un operador actuando sobre $p(x, t)/A(x)$, por lo que el propio operador se escribe como:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \\
 & = - e^{-gy} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \right. \\
 & \quad \left. + \sum_{k=0}^n \hat{\omega}_{n-k}(x, y, \partial_x) \frac{1}{A(x)} \frac{\partial}{\partial x} A(x) \hat{\mathbf{Z}}_k(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \right]
 \end{aligned} \tag{3.99}$$

No olvidemos que la ecuación anterior constituye una relación de recurrencia para las $\hat{\omega}_i(x, y, \partial_x)$.

Ahora bien, sustituyendo la serie perturbativa (3.81) en las condiciones a la frontera (3.67) obtenemos (en forma de operadores):

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\epsilon} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} e^{gy} \left[e^{-gy} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \right] \Big|_{y=\pm h(x)} \\
&= \pm h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-gy} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \right] \Big|_{y=\pm h(x)}
\end{aligned} \tag{3.100}$$

y simplificando:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial y} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^{n-1} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} \\
&= \pm h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)}
\end{aligned} \tag{3.101}$$

Si ahora $j = n - 1$, entonces $n = j + 1$:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial y} \sum_{j=-1}^{\infty} \epsilon^j \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} \\
&= \pm h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)}
\end{aligned} \tag{3.102}$$

y cambiando el índice mudo $j \rightarrow n$ para luego escribir explícitamente el término $n = 0$:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial y} \epsilon^{-1} \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} + \frac{\partial}{\partial y} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} \\
&= \pm h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)}
\end{aligned} \tag{3.103}$$

donde el primer término de la izquierda se anula al ser la derivada de una constante. Además, repitiendo el argumento de independencia lineal entre las potencias de ϵ :

$$\frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_{n+1}(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} = \pm h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} \tag{3.104}$$

Corrección de primer orden

Buscamos la primer corrección $\hat{\omega}_1(x, y, \partial_x)$ a la ecuación de difusión. Para ello tomamos la relación de recurrencia (3.99) sabiendo que $\hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) = 1$ y que $\hat{Z}_0(x, \partial_x) = -1$:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \\
 &= -e^{-gy} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \right. \\
 &+ \sum_{k=0}^0 \hat{\omega}_{0-k}(x, y, \partial_x) \frac{1}{A(x)} \frac{\partial}{\partial x} A(x) \hat{Z}_k(x, \partial_x) \frac{\partial}{\partial x} \left. \right] \\
 &= e^{-gy} \frac{1}{A(x)} \frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{3.105}$$

y sabemos que el valor de $A(x)$ está dado en (3.76):

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \\
 &= -e^{-gy} \frac{2gh'(x) \cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} \frac{\partial}{\partial x} \\
 &= e^{-gy} gh'(x) \coth[gh(x)] \frac{\partial}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{3.106}$$

Integrando a ambos lados de la igualdad:

$$\begin{aligned}
 & \int \partial \left[e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \right] \\
 &= \int e^{-gy} gh'(x) \coth[gh(x)] \frac{\partial}{\partial x} \partial y \\
 &= -e^{-gy} h'(x) \coth[gh(x)] \frac{\partial}{\partial x} + \hat{C}_1
 \end{aligned} \tag{3.107}$$

y para encontrar la constante (operador) \hat{C}_1 utilizamos las condiciones de frontera (3.104) con $n = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} = \pm h'(x) \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \Big|_{y=\pm h(x)} \quad (3.108)$$

que en conjunto con (3.107) da como resultado:

$$\pm h'(x) \frac{\partial}{\partial x} = -h'(x) \coth[gh(x)] \frac{\partial}{\partial x} + e^{gy} \hat{C}_1 \Big|_{y=\pm h(x)} \quad (3.109)$$

Considerando que se trata de la frontera superior, $y = h(x)$, obtenemos:

$$\hat{C}_1 = h'(x) e^{-gh(x)} (1 + \coth[gh(x)]) \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.110)$$

y si sustituimos el valor encontrado:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \\ &= -h'(x) \coth[gh(x)] \frac{\partial}{\partial x} + h'(x) e^{-gh(x)} e^{-gy} (1 + \coth[gh(x)]) \frac{\partial}{\partial x} \\ &= \frac{h'(x)}{\sinh[gh(x)]} (-\cosh[gh(x)] \\ &+ e^{-gh(x)} e^{-gy} \{ \sinh[gh(x)] + \cosh[gh(x)] \}) \frac{\partial}{\partial x} \\ &= \frac{h'(x)}{\sinh[gh(x)]} \left(-\cosh[gh(x)] + e^{-gh(x)} e^{-gy} e^{gh(x)} \right) \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.111)$$

donde se ha utilizado la relación (A.9). Con lo que se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) = \frac{h'(x)}{\sinh[gh(x)]} \left(e^{-gy} - \cosh[gh(x)] \right) \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.112)$$

Procedemos entonces a integrar la ecuación anterior para encontrar $\hat{\omega}_1(x, y, \partial_x)$, lo que es sencillo ya que sólo el término exponencial depende de y :

$$\hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) = \frac{h'(x)}{\sinh[gh(x)]} \left(\frac{1}{g} e^{-gy} - y \cosh[gh(x)] \right) \frac{\partial}{\partial x} + \hat{C}_0 \quad (3.113)$$

La constante \hat{C}_0 se obtendrá de la condición que resulta de sustituir la serie perturbativa (3.81) en (3.68):

$$\begin{aligned} p(x, t) &= \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) dy \\ &= \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} dy \\ &= \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \epsilon^0 \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} dy \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) \frac{p(x, t)}{A(x)} dy \\ &= \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \frac{p(x, t)}{A(x)} \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) dy \frac{p(x, t)}{A(x)} \\ &= p(x, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) dy \frac{p(x, t)}{A(x)} \end{aligned} \quad (3.114)$$

lo que implica que:

$$0 = \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) dy \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (3.115)$$

Como para cualquier término de la serie $\epsilon \neq 0$ y $p(x, t)/A(x) \neq 0$, entonces la única posibilidad es que:

$$\int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \hat{\omega}_n(x, y, \partial_x) dy = 0 \quad ; \quad \forall n > 0 \quad (3.116)$$

Entonces, integrando a $\hat{\omega}_1$:

$$\begin{aligned}
& \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \left\{ \frac{h'(x)}{\sinh[gh(x)]} \left(\frac{1}{g} e^{-gy} - y \cosh[gh(x)] \right) \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathcal{C}}_0 \right\} dy \\
&= \frac{h'(x)}{g \sinh[gh(x)]} 2h(x) \frac{\partial}{\partial x} - \frac{h'(x) \cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} \int_{-h(x)}^{h(x)} y e^{-gy} dy \frac{\partial}{\partial x} \\
&+ \hat{\mathcal{C}}_0 \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \\
&= \frac{2h(x)h'(x)}{g \sinh[gh(x)]} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{h'(x) \cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} \int_{-h(x)}^{h(x)} y e^{-gy} dy \frac{\partial}{\partial x} \\
&+ \hat{\mathcal{C}}_0 \left[-\frac{1}{g} e^{-gy} \right] \Big|_{-h(x)}^{h(x)} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{3.117}$$

La integral restante se resuelve por partes:

$$\begin{aligned}
\int_{-h(x)}^{h(x)} y e^{-gy} dy &= -y \frac{1}{g} e^{-gy} \Big|_{-h(x)}^{h(x)} + \frac{1}{g} \left[-\frac{1}{g} e^{-gy} \right] \Big|_{-h(x)}^{h(x)} \\
&= -\frac{h(x)}{g} [e^{-gh(x)} + e^{gh(x)}] - \frac{1}{g^2} [e^{-gh(x)} - e^{gh(x)}]
\end{aligned} \tag{3.118}$$

Usando de las relaciones (A.9) y (A.10) tenemos que:

$$\int_{-h(x)}^{h(x)} y e^{-gy} dy = -\frac{h(x)}{g} (2 \cosh[gh(x)]) + \frac{1}{g^2} (2 \sinh[gh(x)]) \tag{3.119}$$

para que al sustituir en la expresión (3.117) obtengamos:

$$\begin{aligned}
& \frac{2h(x)h'(x)}{g \sinh[gh(x)]} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathcal{C}}_0 (2 \sinh[gh(x)]) \\
&- \frac{h'(x) \cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} \left\{ -\frac{h(x)}{g} (2 \cosh[gh(x)]) + \frac{1}{g^2} (2 \sinh[gh(x)]) \right\} \frac{\partial}{\partial x} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{3.120}$$

y:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{C}}_0 &= \frac{h'(x)}{g} \left\{ \frac{\cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} - \frac{h(x)g (\cosh^2[gh(x)] + 1)}{\sinh^2[gh(x)]} \right\} \frac{\partial}{\partial x} \\ &= \frac{h'(x)}{g} \left\{ \frac{\cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} - gh(x) \left(\frac{1 + \sinh^2[gh(x)] + 1}{\sinh^2[gh(x)]} \right) \right\} \frac{\partial}{\partial x}\end{aligned}\quad (3.121)$$

luego, el valor de la constante (operador) $\hat{\mathbf{C}}_0$ es:

$$\hat{\mathbf{C}}_0 = \frac{h'(x)}{g} \left\{ \frac{\cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} - gh(x) \left(1 + \frac{2}{\sinh^2[gh(x)]} \right) \right\} \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.122)$$

para que al sustituir en (3.113) obtengamos:

$$\begin{aligned}\hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) &= \frac{h'(x)}{g} \left[\frac{e^{gy} + (1 - gy) \cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} - gh(x) \left(1 + \frac{2}{\sinh^2[gh(x)]} \right) \right] \frac{\partial}{\partial x}\end{aligned}\quad (3.123)$$

Operador de corrección

Ahora encontraremos a $\hat{\mathbf{Z}}_1(x, \partial_x)$, usaremos la expresión (3.88) con $k = 1$:

$$\hat{\mathbf{Z}}_1(x, \partial_x) = -\frac{1}{A(x)} \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) dy \quad (3.124)$$

Calculando primero la derivada:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \\
&= \frac{h''(x)}{g} \left[\frac{e^{gy} + (1 - gy) \cosh[gh(x)]}{\sinh[gh(x)]} - gh(x) \left(1 + \frac{2}{\sinh^2[gh(x)]} \right) \right] \\
&+ \frac{h'(x)}{g} \left\{ \frac{\sinh[gh(x)] (gh'(x) [1 - gy] \sinh[gh(x)])}{\sinh^2[gh(x)]} \right. \\
&- \frac{[e^{gy} + (1 - gy) \cosh[gh(x)]] gh'(x) \cosh[gh(x)]}{\sinh^2[gh(x)]} \\
&- gh'(x) \left(1 + \frac{2}{\sinh^2[gh(x)]} \right) \\
&\left. - gh(x) (-4gh'(x) \coth[gh(x)] \operatorname{csch}^2[gh(x)]) \right\}
\end{aligned} \tag{3.125}$$

Si multiplicamos por e^{-gy} e integramos el término que multiplica a $h''(x)$:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{1}{\sinh[gh(x)]} \left\{ \int_{-h(x)}^{h(x)} dy + \cosh[gh(x)] \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \right. \\
&- g \cosh[gh(x)] \int_{-h(x)}^{h(x)} y e^{-gy} dy \left. \right\} - gh(x) \left\{ \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \right. \\
&\left. + \frac{2}{\sinh^2[gh]} \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \right\}
\end{aligned} \tag{3.126}$$

simplificando:

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{\sinh[gh(x)]} \left\{ 2h(x) + \frac{2}{g} \sinh[gh(x)] \cosh[gh(x)] \right. \\
 &\quad \left. - g \cosh[gh(x)] \left(-\frac{2h(x)}{g} \cosh[gh(x)] + \frac{2}{g^2} \sinh[gh(x)] \right) \right\} \\
 &\quad - 2h(x) \sinh[gh(x)] \left(1 + \frac{2}{\sinh^2[gh(x)]} \right) \\
 &= \frac{1}{\sinh[gh(x)]} \left\{ 2h(x) + \frac{2}{g} \sinh[gh(x)] \cosh[gh(x)] \right. \\
 &\quad \left. + 2h(x) \cosh^2[gh(x)] - \frac{2}{g} \sinh[gh(x)] \cosh[gh(x)] \right\} \\
 &\quad - 2h(x) \sinh[gh(x)] - \frac{4h(x)}{\sinh[2h(x)]}
 \end{aligned} \tag{3.127}$$

con lo que obtenemos:

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{\sinh[gh(x)]} \left(2h(x) [1 + \cosh^2[gh(x)]] \right) \\
 &\quad - 2h(x) \sinh[gh(x)] - \frac{4h(x)}{\sinh[2h(x)]} \\
 &= 2h(x) \sinh[gh(x)] + \frac{4h(x)}{\sinh[2h(x)]} - 2h(x) \sinh[gh(x)] \\
 &\quad - \frac{4h(x)}{\sinh[2h(x)]} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{3.128}$$

Debemos simplificar lo que resta del integrando:

$$\begin{aligned}
 &\frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \\
 &= \frac{h^2(x)}{\sinh[gh(x)]} \{ \sinh[gh(x)] - gy \sinh[gh(x)] - e^{gy} \coth[gh(x)] \\
 &\quad - \cosh[gh(x)] \coth[gh(x)] + gy \cosh[gh(x)] \coth[gh(x)] \\
 &\quad - \sinh[gh(x)] - 2 \operatorname{csch}[gh(x)] + 4gh(x) \coth[gh(x)] \operatorname{csch}[gh(x)] \}
 \end{aligned} \tag{3.129}$$

Si ahora integramos respecto de y :

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) dy \\
 &= (-\cosh[gh(x)] \coth[gh(x)] - 2 \operatorname{csch}[gh(x)] \\
 &\quad + 4gh(x) \coth[gh(x)] \operatorname{csch}[gh(x)]) \int_{-h(x)}^{h(x)} e^{-gy} dy \\
 &\quad + g (\cosh[gh(x)] \coth[gh(x)] - \sinh[gh(x)]) \int_{-h(x)}^{h(x)} y e^{-gy} dy \\
 &\quad - \coth[gh(x)] \int_{-h(x)}^{h(x)} dy \\
 &= -\frac{2}{g} \cosh^2[gh(x)] - \frac{4}{g} + 8h(x) \coth[gh(x)] \\
 &\quad + g (\cosh[gh(x)] \coth[gh(x)] - \sinh[gh(x)]) \\
 &\quad \quad \times \left[\frac{2}{g^2} \sinh[gh(x)] - \frac{2h(x)}{g} \cosh[gh(x)] \right] \\
 &= -\frac{2}{g} \cosh^2[gh(x)] - \frac{4}{g} + 8h(x) \coth[gh(x)] \\
 &\quad - 2h(x) \coth[gh(x)] + \frac{2}{g} \cosh^2[gh(x)] \\
 &\quad - 2h(x) \cosh[gh(x)] \coth[gh(x)] \\
 &\quad - \frac{2}{g} \sinh^2[gh(x)] + 2h(x) \sinh[gh(x)] \cosh[gh(x)] \\
 &= 6h(x) \coth[gh(x)] - \frac{4}{g} - \frac{2}{g} \sinh^2[gh(x)] \\
 &\quad - 2h(x) \cosh^2[gh(x)] \coth[gh(x)] + 2h(x) \sinh[gh(x)] \cosh[gh(x)]
 \end{aligned} \tag{3.130}$$

$A(x)$ está dada por (3.76):

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{Z}}_1(x, \partial_x) &= -\frac{1}{A(x)} I_2 \\
 &= \frac{h'^2(x)}{\sinh^2[gh(x)]} \left\{ -3gh(x) \coth[gh(x)] + 2 + \sinh^2[gh(x)] \right. \\
 &\quad \left. + gh(x) \cosh^2[gh(x)] \coth[gh(x)] - gh(x) \sinh[gh(x)] \cosh[gh(x)] \right\} \\
 &= \frac{h'^2(x)}{\sinh^2[gh(x)]} \left\{ -3gh(x) \coth[gh(x)] + 2 + \cosh^2[gh(x)] \right. \\
 &\quad \left. - 1 + gh(x) \coth[gh(x)] (1 + \sinh^2[gh(x)]) \right. \\
 &\quad \left. - gh(x) \sinh[gh(x)] \cosh[gh(x)] \right\}
 \end{aligned} \tag{3.131}$$

llegando finalmente a:

$$\hat{\mathbf{Z}}_1(x, \partial_x) = \frac{h'^2(x)}{\sinh^2[gh(x)]} \left(1 + \cosh^2[gh(x)] - 2gh(x) \coth[gh(x)] \right) \tag{3.132}$$

que es el primer operador de corrección presentado por Kalinay [24].

Caso límite

Si el desarrollo anterior consistente, debe reducirse a casos conocidos. Hacemos $g \rightarrow 0$, para ello desarrollamos la expresión (3.132) en serie de Taylor con las fórmulas expresadas en la sección (A.5). Además haremos un cambio de variable donde $gh(x) \rightarrow \alpha$ y omitiremos momentáneamente el término $h'^2(x)$ ya que no influye en el cálculo:

$$\hat{\mathbf{Z}}_1 = \operatorname{csch}^2[\alpha] \left(1 + \cosh^2[\alpha] - 2\alpha \coth[\alpha] \right) \quad (3.133)$$

$$= \operatorname{csch}^2[\alpha] + \operatorname{csch}^2[\alpha] \cosh^2[\alpha] - 2\alpha \operatorname{csch}^2[\alpha] \coth[\alpha] \quad (3.134)$$

$$= \operatorname{csch}^2[\alpha] + \coth^2[\alpha] - 2\alpha \operatorname{csch}^2[\alpha] \coth[\alpha] \quad (3.135)$$

$$= \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{3} + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (3.136)$$

$$+ \frac{1}{\alpha^2} + \frac{2}{3} + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (3.137)$$

$$- \frac{2}{\alpha^2} + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (3.138)$$

$$\approx \frac{2}{\alpha^2} - \frac{1}{3} + \frac{2}{3} - \frac{2}{\alpha^2} \quad (3.139)$$

$$= \frac{1}{3} \quad (3.140)$$

de donde podemos concluir que:

$$\lim_{g \rightarrow 0} \hat{\mathbf{Z}}_1(x, \partial_x) = \frac{h^2(x)}{3} \quad (3.141)$$

Es decir, se recupera el caso debido a Zwanzig y plasmado en la ecuación (2.127). Podemos hacer la analogía:

$$\kappa(x) \rightarrow \hat{\mathbf{Z}}_1(x, \partial_x) \quad (3.142)$$

Desarrollo en serie del coeficiente de difusión efectivo

Si utilizamos de nueva cuenta las expresiones para el flujo, es decir, (3.58) y (3.59), y las aplicamos a (3.79) y (3.90) tenemos que:

$$J(x, t) = -A(x) \left[1 - \epsilon \hat{\mathbf{Z}}(x, \partial_x) \right] \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.143)$$

$$J(x, t) = -A(x) D(x) \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.144)$$

Con un flujo constante (está en estado estacionario), $J(x, t) = J$ y al comparar las ecuaciones (3.143) y (3.144) obtenemos:

$$D(x) = \left[1 - \epsilon \hat{\mathbf{Z}}(x, \partial_x) \right] \quad (3.145)$$

y con la definición (3.89):

$$D(x) = 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \hat{Z}_k(x, \partial_x) \quad (3.146)$$

Ahora el coeficiente de difusión efectivo puede ser encontrado como una serie de potencias de ϵ que, recordemos, es un parámetro de la anisotropía del sistema. Si dejamos explícito el primer término que ya hemos calculado, la ecuación anterior queda como:

$$D(x) = 1 - \epsilon \frac{h'^2(x)}{\sinh^2[gh(x)]} \left(1 + \cosh^2[gh(x)] - 2gh(x) \coth[gh(x)] \right) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (3.147)$$

O siguiendo la sugerencia de Zwanzig [45] y haciendo $\epsilon = 1$ para un sistema isotrópico:

$$D(x) = \left(1 - \epsilon \frac{h'^2(x)}{\sinh^2[gh(x)]} \left(1 + \cosh^2[gh(x)] - 2gh(x) \coth[gh(x)] \right) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \right)^{-1} \quad (3.148)$$

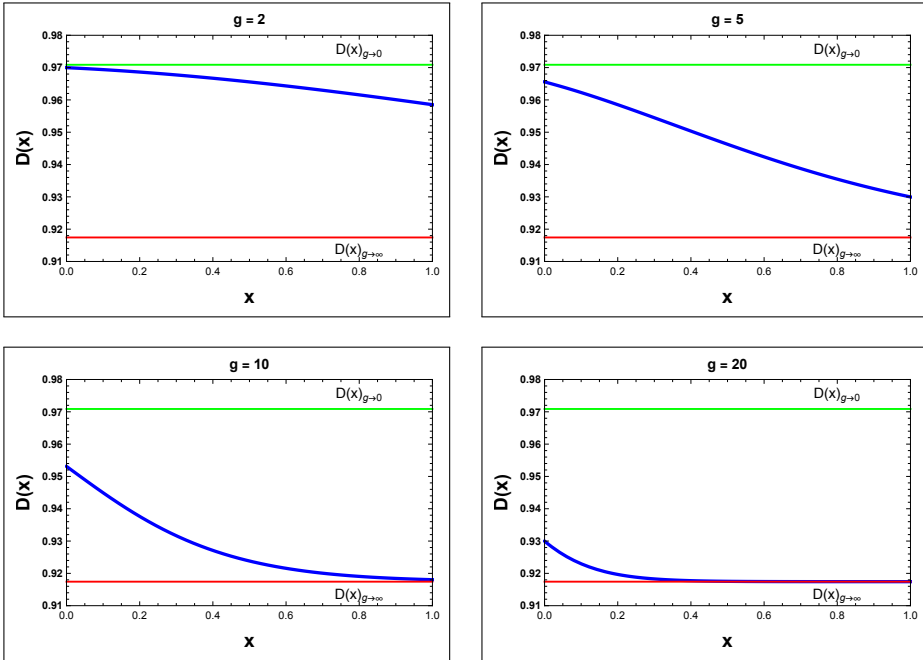


Figura 3.1: Se muestra el comportamiento del coeficiente de difusión efectivo, ecuación (3.147) y línea azul, para los valores de $g = 2, 5, 10, 20$. Las líneas horizontales son los coeficientes para los casos límite cuando $g \rightarrow 0$ (línea verde) y $g \rightarrow \infty$ (línea roja). Se utilizó un cono simétrico cuyas fronteras están dadas por $y_{\pm} = \pm mx \pm b$, con $m = 0.3$ y $b = 0.1$.

Capítulo 4

Reducción dimensional asimétrica con gravedad

El desarrollo de la sección 3.2.1, se realizó considerando que el sistema bidimensional difusivo estaba compuesto por fronteras simétricas $\pm h(x)$. Ahora se generalizará el tratamiento para incluir fronteras asimétricas que denotaremos mediante $h_i(x)$ con $i = 1, 2$; siendo $h_1(x)$ la frontera inferior y $h_2(x)$ la frontera superior.

El cálculo es completamente análogo al anterior y omitiremos algunas partes de la ominosa álgebra.

Desde la expresión (3.61) y hasta (3.75) pueden ser reescritas de manera correcta para el caso asimétrico tomando la correspondencia $\pm h(x) \rightarrow h_i(x)$. La razón es que en la mayoría de las integrales quedaron indicadas y no se realizó un cálculo explícito, por lo que no fue necesario evaluar en los límites de integración que representan a las fronteras del sistema. Solamente en (3.69) se utilizan las expresiones para las fronteras, pero sus contribuciones se anulan, por lo que se obtendrán resultados equivalentes y con la misma forma.

4.1 Solución para el estado de equilibrio

El primer cambio significativo para el problema asimétrico es la forma que toma la función de normalización $A(x)$, que ahora carece de simetría:

$$A(x) = \int_{h_1(x)}^{h_2(x)} e^{-gy} dy = \frac{1}{g} \left[e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)} \right] \quad (4.1)$$

Para la solución en el estado de equilibrio llegamos a la ecuación de Fick-Jacobs:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = D_x \frac{\partial}{\partial x} A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{p(x, t)}{A(x)} \quad (4.2)$$

que es idéntica en su forma funcional a (3.79), la diferencia radica en $A(x)$, que para el caso simétrico se trata de una función hiperbólica (3.76) y ahora, para un sistema con fronteras asimétricas $A(x)$ está dada en (4.1).

4.2 Solución general

La ecuación (3.111) representa una relación de recurrencia para los operadores $\hat{\omega}_j$ y en el desarrollo utilizado para llegar a ella las condiciones a la frontera no juegan un papel determinante hasta que se toma un valor específico de $A(x)$ que, recordemos, es en realidad quien contiene la información de las fronteras del sistema.

Como primer paso para encontrar a $\hat{\omega}_1$ debemos tomar la derivada de $A(x)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} A(x) &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{g} \left[e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{g} \left[-gh'_1(x) e^{-gh_1(x)} + gh'_2(x) e^{-gh_2(x)} \right] \\ &= h'_2(x) e^{-gh_2(x)} - h'_1(x) e^{-gh_1(x)} \end{aligned} \quad (4.3)$$

y sustituyendo en la relación de recurrencia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \\ = e^{-gy} \frac{g}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \left[h'_2(x) e^{-gh_2(x)} - h'_1(x) e^{-gh_1(x)} \right] \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Notemos que se el operador está en términos de sus derivadas, debemos integrar ambos lados de la igualdad:

$$\begin{aligned} & \int \partial \left[e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \right] \\ &= \int \frac{g e^{-gy}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \left[h_2'(x) e^{-gh_2(x)} - h_1'(x) e^{-gh_1(x)} \right] \frac{\partial}{\partial x} \partial y \end{aligned} \quad (4.5)$$

lo que nos lleva a:

$$\begin{aligned} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) &= \frac{h_1'(x) e^{-gh_1(x)} - h_2'(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{gy} \frac{\partial}{\partial x} \\ &+ \hat{C}_1 \end{aligned} \quad (4.6)$$

con \hat{C}_1 un operador (constante) de integración a determinar. Para el caso simétrico también se encontraron ecuaciones que modelan las condiciones a la frontera, haciendo ahora la correspondencia $\pm h(x) \rightarrow h_i(x)$ podemos utilizar a (3.104), y en el caso en el que $n = 0$:

$$\left. \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) \right|_{y=h_i(x)} = h_i'(x) \left. \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \right|_{y=h_i(x)} \quad (4.7)$$

Y sabemos que $\hat{\omega}_0 = 1$, por ello:

$$h_i'(x) \left. \frac{\partial}{\partial x} \hat{\omega}_0(x, y, \partial_x) \right|_{y=h_i(x)} = h_i'(x) \left. \frac{\partial}{\partial x} \right|_{y=h_i(x)} \quad (4.8)$$

Es prudente recordar que $\hat{\omega}_k$ actúa primero sobre el operando a su lado derecho y después lo hace el operador diferencial sobre el resultado que arroja $\hat{\omega}_k$, por ello el lado derecho de la expresión anterior no se anula. Luego:

$$h_i'(x) \frac{\partial}{\partial x} = \frac{h_1'(x) e^{-gh_1(x)} - h_2'(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \frac{\partial}{\partial x} + e^{gy} \hat{C}_1 \Big|_{y=h_i(x)} \quad (4.9)$$

Con la frontera superior ($i = 2$), es decir, $y = h_2(x)$ podemos encontrar el valor de la constante de integración:

$$\hat{C}_1 = h'_2(x) e^{-gh_2(x)} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.10)$$

que sustituyendo en la relación de recurrencia (4.6) da:

$$e^{-gy} \frac{\partial}{\partial y} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) = \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{gy} \frac{\partial}{\partial x} + h'_2(x) e^{-gh_2(x)} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.11)$$

entonces sólo queda integrar:

$$\begin{aligned} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) &= \int \left\{ \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \right. \\ &\quad + h'_2(x) e^{-gh_2(x)} e^{gy} \\ &\quad \left. - \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} e^{gy} \right\} \frac{\partial}{\partial x} \partial y \\ &= \left\{ y \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \right. \\ &\quad + h'_2(x) e^{-gh_2(x)} e^{gy} \frac{1}{g} \\ &\quad \left. - \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} e^{gy} \frac{1}{g} \right\} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{C}_0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Debemos encontrar al operador constante \hat{C}_0 , integramos entonces la expresión anterior respecto de la variable transversal y :

$$\begin{aligned}
 0 &= \int_{h_1(x)}^{h_2(x)} e^{-gy} \hat{\omega}_1(x, t, \partial_x) dy \\
 &= \hat{C}_0 \int_{h_1(x)}^{h_2(x)} e^{-gy} dy \\
 &\quad - \frac{1}{g} [h_2(x) - h_1(x)] \left[h_2'(x) e^{-gh_2(x)} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{h_1'(x) e^{-gh_1(x)} - h_2'(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} \right] \frac{\partial}{\partial x} \\
 &\quad + \frac{h_1'(x) e^{-gh_1(x)} - h_2'(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \int_{h_1(x)}^{h_2(x)} y e^{-gy} dy \frac{\partial}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

La nulidad de la expresión anterior es consecuencia de (3.116) con la apropiada correspondencia de las fronteras para el caso asimétrico. Las integrales que aparecen en la ecuación son fácilmente solubles, la primera de manera directa y la última por partes, lo que nos permite escribir:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{1}{g} [e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}] \hat{C}_0 + \frac{1}{g} [h_2(x) - h_1(x)] \left[h_2'(x) e^{-gh_2(x)} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{h_1'(x) e^{-gh_1(x)} - h_2'(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} \right] \frac{\partial}{\partial x} \\
 &\quad - \frac{h_1'(x) e^{-gh_1(x)} - h_2'(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \left\{ \frac{1}{g} [h_2(x) e^{-gh_2(x)} \right. \\
 &\quad \left. - h_1(x) e^{-gh_1(x)}] + \frac{1}{g^2} [e^{-gh_2(x)} - e^{-gh_1(x)}] \right\} \frac{\partial}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Despejando se puede obtener el operador constante:

$$\begin{aligned}
\hat{C}_0 = & \frac{h_2(x) - h_1(x)}{e^{-gh_2(x)} - e^{-gh_1(x)}} \left[h'_2(x) e^{-gh_2(x)} \right. \\
& + \left. \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} \right] \frac{\partial}{\partial x} \\
& + \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{[e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}]^2} \left\{ h'_2(x) e^{-gh_2(x)} \right. \\
& \left. - h'_1(x) e^{-gh_1(x)} + \frac{1}{g} [e^{-gh_2(x)} - e^{-gh_1(x)}] \right\} \frac{\partial}{\partial x}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Conociendo esta igualdad podemos sustituírla en (4.12):

$$\begin{aligned}
\hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) = & \left\{ y \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} \right. \\
& + h'_2(x) e^{-gh_2(x)} e^{gy} \frac{1}{g} \\
& \left. - \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} e^{gy} \frac{1}{g} \right\} \frac{\partial}{\partial x} \\
& + \frac{h_2(x) - h_1(x)}{e^{-gh_2(x)} - e^{-gh_1(x)}} \left[h'_2(x) e^{-gh_2(x)} \right. \\
& + \left. \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}} e^{-gh_2(x)} \right] \frac{\partial}{\partial x} \\
& + \frac{h'_1(x) e^{-gh_1(x)} - h'_2(x) e^{-gh_2(x)}}{[e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}]^2} \left\{ h'_2(x) e^{-gh_2(x)} \right. \\
& \left. - h'_1(x) e^{-gh_1(x)} + \frac{1}{g} [e^{-gh_2(x)} - e^{-gh_1(x)}] \right\} \frac{\partial}{\partial x}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Definamos algunas cantidades por conveniencia, se entenderá que todas ellas sólo son funciones dependientes de x . Comencemos por el ancho del canal:

$$w(x) \equiv h_2(x) - h_1(x) \tag{4.17}$$

para luego tomar la línea media:

$$y_0(x) \equiv \frac{1}{2} [h_1(x) + h_2(x)] \quad (4.18)$$

Para identificar de una manera más clara dentro de los cálculos a las funciones que representan a las fronteras utilicemos:

$$y_{\pm}(x) \equiv y_0(x) \pm \frac{1}{2}w(x) \quad (4.19)$$

que son equivalentes a:

$$y_+(x) = h_2(x) \quad ; \quad y_-(x) = h_1(x) \quad (4.20)$$

Y por último tomemos:

$$\xi(x) \equiv \frac{1}{2}gw(x) \quad (4.21)$$

recordando que las cantidades primadas denotarán a sus derivadas con respecto a la variable x . Con las definiciones anteriores y la ayuda de funciones hiperbólicas, la expresión (4.16) puede verse de manera mucho más compacta y manejable:

$$\begin{aligned} \hat{\omega}_1(x, y, \partial_x) = & \left\{ y \left[y'_0 - \frac{1}{2}w' \coth \xi \right] \right. \\ & + \frac{1}{2g} e^{+gy} e^{-gy_+} w' [1 + \coth \xi] - \frac{1}{4}ww' [2 \coth^2 \xi - 1] \\ & + \frac{1}{2}w'y_0 \coth \xi + \frac{1}{2}wy'_0 \coth \xi - y_0y'_0 \\ & \left. - \frac{1}{g}y'_0 + \frac{1}{2g}w' \coth \xi \right\} \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.22)$$

El siguiente paso es tomar la derivada con respecto a x . Por practicidad omitiremos el carácter de operador diferencial, recordando que la expresión que encontremos actuará por la izquierda como una derivada parcial con respecto a x sobre cualquier función a su derecha. Para marcar una diferencia usaremos ω_1 en lugar de $\hat{\omega}$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} \omega_1(x, y, \partial_x) &= y \left\{ y_0'' - \frac{1}{2} w'' \coth \xi + \frac{1}{2} \xi' w' \operatorname{csch}^2 \xi \right\} \\
&+ \frac{1}{2g} e^{+gy} e^{-gy_+} \left\{ w'' + w'' \coth \xi - \xi' w' \operatorname{csch}^2 \xi \right\} \\
&- \frac{1}{4} w w' \left\{ -4 \xi' \coth \xi \operatorname{csch}^2 \xi \right\} - \frac{1}{4} \left\{ 2 \coth^2 \xi - 1 \right\} \{ w w'' + w' w' \} \\
&- y_0' y_0' - y_0 y_0'' + \frac{1}{2g} w'' \coth \xi - \frac{1}{2g} \xi' w' \operatorname{csch}^2 \xi \\
&+ \frac{1}{2} [w' y_0' + w'' y_0] \coth \xi - \frac{1}{2} \xi' w' y_0 \operatorname{csch}^2 \xi \\
&+ \frac{1}{2} [w' y_0' + w y_0''] \coth \xi - \frac{1}{2} \xi' w y_0' \operatorname{csch}^2 \xi \\
&+ \frac{1}{2g} e^{+gy} e^{-gy_+} [w' + w' \coth \xi] \left\{ -g \left[y_0' + \frac{1}{2} w' \right] \right\} - \frac{1}{g} y_0''
\end{aligned} \tag{4.23}$$

donde sustituyendo el valor de ξ' y simplificando, obtenemos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} \omega_1(x, y, \partial_x) &= y \left\{ y_0'' - \frac{1}{2} w'' \coth \xi + \frac{1}{4} g w' w' \operatorname{csch}^2 \xi \right\} \\
&+ \frac{1}{2g} e^{+gy} e^{-gy_+} \left\{ w'' + w'' \coth \xi - \frac{1}{2} g w' w' \operatorname{csch}^2 \xi \right. \\
&\left. - g w' y_0' - \frac{1}{2} g w' w' - g w' y_0' \coth \xi - \frac{1}{2} g w' w' \coth \xi \right\} \\
&+ \frac{1}{2} g w w' w' \coth \xi \operatorname{csch}^2 \xi + \frac{1}{4} w w'' + \frac{1}{4} w' w' - \frac{1}{2} w w'' \coth^2 \xi \\
&- \frac{1}{2} w' w' \coth^2 \xi - y_0' y_0' - y_0 y_0'' + \frac{1}{2g} w'' \coth \xi - \frac{1}{4} w' w' \operatorname{csch}^2 \xi \\
&+ w' y_0' \coth \xi + \frac{1}{2} w'' y_0 \coth \xi - \frac{1}{4} g w' w' y_0 \operatorname{csch}^2 \xi + \frac{1}{2} w y_0'' \coth \xi \\
&- \frac{1}{4} g w w' y_0' \operatorname{csch}^2 \xi - \frac{1}{g} y_0''
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Ahora es necesario calcular:

$$\frac{1}{A(x)} \int_{y_-}^{y_+} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \omega_1(x, y, \partial_x) dy \tag{4.25}$$

La integral es sencilla dado que (4.23) tiene como factores comunes a las expresiones que incluyen a la variable y . Por lo que podemos identificar fácilmente tres integrales que debemos calcular:

$$\int_{y_-}^{y_+} dy = y_+ - y_- = w \quad (4.26)$$

$$\int_{y_-}^{y_+} e^{-gy} dy = -\frac{1}{g} [e^{-gy_+} - e^{-gy_-}] = \frac{2}{g} e^{-gy_0} \sinh \xi \quad (4.27)$$

$$\int_{y_-}^{y_+} y e^{-gy} dy = \frac{1}{g} e^{-gy_0} [2y_0 \sinh \xi - w \cosh \xi] + \frac{2}{g^2} e^{-gy_0} \sinh \xi \quad (4.28)$$

Ahora bien, es posible escribir $1/A(x)$ en términos de funciones hiperbólicas:

$$\frac{1}{A(x)} = \frac{1}{2} g e^{+gy_0} \operatorname{csch} \xi \quad (4.29)$$

por lo que:

$$\frac{1}{A(x)} \int_{y_-}^{y_+} dy = \frac{1}{2} g w e^{+gy_0} \operatorname{csch} \xi \quad (4.30)$$

$$\frac{1}{A(x)} \int_{y_-}^{y_+} e^{-gy} dy = 1 \quad (4.31)$$

$$\frac{1}{A(x)} \int_{y_-}^{y_+} y e^{-gy} dy = y_0 - \frac{1}{2} w \coth \xi + \frac{1}{g} \quad (4.32)$$

Considerando estas igualdades tenemos:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{A(x)} \int_{y_-}^{y_+} e^{-gy} \frac{\partial}{\partial x} \omega_1(x, y, \partial_x) dy = \left\{ y_0 - \frac{1}{2} w \coth \xi + \frac{1}{g} \right\} \\
& \times \left\{ y_0'' - \frac{1}{2} w'' \coth \xi + \frac{1}{4} g w' w' \operatorname{csch}^2 \xi \right\} + \frac{1}{4} e^{-gy_+} e^{+gy_0} w \operatorname{csch} \xi \\
& \times \left\{ w'' + w'' \coth \xi - \frac{1}{2} g w' w' \operatorname{csch}^2 \xi - g w' y_0' - \frac{1}{2} g w' w' \right. \\
& \left. - g w' y_0' \coth \xi - \frac{1}{2} g w' w' \coth \xi \right\} + \frac{1}{2} g w w' w' \coth \xi \operatorname{csch}^2 \xi \\
& + \frac{1}{4} w w'' + \frac{1}{4} w' w' - \frac{1}{2} w w'' \coth^2 \xi - \frac{1}{2} w' w' \coth^2 \xi - y_0' y_0'' - y_0 y_0'' \\
& + \frac{1}{2g} w'' \coth \xi - \frac{1}{4} w' w' \operatorname{csch}^2 \xi + w' y_0' \coth \xi + \frac{1}{2} w'' y_0 \coth \xi \\
& - \frac{1}{4} g w' w' y_0 \operatorname{csch}^2 \xi + \frac{1}{2} w y_0'' \coth \xi - \frac{1}{4} g w w' y_0' \operatorname{csch}^2 \xi - \frac{1}{g} y_0'' \\
& = \frac{1}{4} g w w' w' \coth \xi \operatorname{csch}^2 \xi + \frac{1}{4} g w w' y_0' - \frac{1}{4} g w w' y_0' \coth^2 \xi \\
& + \frac{1}{4} w' w' - \frac{1}{2} w' w' \coth^2 \xi - y_0' y_0'' + w' y_0' \coth \xi - \frac{1}{4} g w w' y_0' \operatorname{csch}^2 \xi
\end{aligned} \tag{4.33}$$

Recuperando la definición (3.88), retomando la naturaleza como operador de $\hat{\omega}_1$ y sustituyendo el valor de $\xi(x)$:

$$\begin{aligned}
\hat{Z}_1 &= \frac{w^2(x)}{4 \operatorname{senh}^2 \left[\frac{1}{2} g w(x) \right]} \\
& \times \left\{ 1 + \cosh^2 \left[\frac{1}{2} g w(x) \right] - g w(x) \coth \left[\frac{1}{2} g w(x) \right] \right\} \frac{\partial}{\partial x} \\
& + y_0' \left\{ y_0' - w' \coth \left[\frac{1}{2} g w(x) \right] + \frac{1}{2} g w w' \operatorname{csch}^2 \left[\frac{1}{2} g w(x) \right] \right\} \frac{\partial}{\partial x}
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Este es el primer operador de corrección, que sustituido en la ecuación (3.146) da como resultado:

$$\begin{aligned}
 D(x) &= 1 - \epsilon \frac{w'^2(x)}{4 \sinh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right]} \\
 &\times \left\{ 1 + \cosh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] - gw(x) \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\} \\
 &- \epsilon y'_0 \left\{ y'_0 - w' \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] + \frac{1}{2} gww' \operatorname{csch}^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\} \\
 &+ \mathcal{O}(\epsilon^2)
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

Entonces, se propone un nuevo coeficiente de difusión efectivo, $D_T(x)$, para un canal difusivo bidimensional asimétrico bajo un potencial gravitatorio, el cual representa la principal aportación de esta tesis:

$$\begin{aligned}
 D_T(x) &= 1 - \epsilon \frac{w'^2(x)}{4 \sinh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right]} \\
 &\times \left\{ 1 + \cosh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] - gw(x) \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\} \\
 &- \epsilon y'_0 \left\{ y'_0 - w' \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] + \frac{1}{2} gww' \operatorname{csch}^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

Tomando el caso de un sistema isotrópico ($\epsilon = 1$):

$$\begin{aligned}
 D_T(x) &= 1 - \frac{w'^2(x)}{4 \sinh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right]} \\
 &\times \left\{ 1 + \cosh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] - gw(x) \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\} \\
 &- y'_0 \left\{ y'_0 - w' \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] + \frac{1}{2} gww' \operatorname{csch}^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

Y sin olvidar que se obtienen mejores resultados siguiendo la sugerencia de Zwanzig, escribimos:

$$\begin{aligned}
D_T(x) &= \left(1 + \frac{w'^2(x)}{4 \sinh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right]} \right. \\
&\times \left\{ 1 + \cosh^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] - gw(x) \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\} \\
&\left. + y'_0 \left\{ y'_0 - w' \coth \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] + \frac{1}{2} gww' \operatorname{csch}^2 \left[\frac{1}{2} gw(x) \right] \right\} \right)^{-1}
\end{aligned} \tag{4.38}$$

La forma de la ecuación (4.37), es totalmente conveniente para identificar que la tercer linea, es decir, la que se encuentra multiplicada por y'_0 , describe el comportamiento del sistema debido a la asimetría del mismo. Este último término desaparece por completo si el sistema tiene fronteras simétricas, caso que se estudiará en una sección posterior.

Para escribir el coeficiente de difusión efectivo se utilizaron las ecuaciones (3.143) y (3.144), que provienen de la ecuación de Smoluchowski, por lo que el potencial puede ser obtenido a partir de esta y la función de normalización $A(x)$:

$$-\beta U(x) = \frac{1}{g} \ln \left[e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)} \right] \tag{4.39}$$

por lo que una diferencia de potencial está dada por:

$$-\beta U(x) = -\beta [U(x) - U(x_0)] = \ln \left[\frac{e^{-gh_1(x)} - e^{-gh_2(x)}}{e^{-gh_1(x_0)} - e^{-gh_2(x_0)}} \right] \tag{4.40}$$

donde hemos definido como referencia a $U(x_0) = 0$. Recordemos que el potencial U no es tan solo del tipo entrópico sino también energético, contiene la información correspondiente a las fronteras y también a las fuerzas externas que actúan sobre las partículas Brownianas, en este caso la gravedad.

4.3 Fórmula de interpolación bidimensional

A partir de la propuesta inicial de Zwanzig para el coeficiente de difusión efectivo y sugiriendo de que se trataba de los primeros términos de

una serie truncada, Reguera y Rubí propusieron [34] que el coeficiente fuera escrito como en la sección 3.1.3, recomendación que Kalinay también siguió [24]. Si bien en los diferentes artículos de referencia [34, 24] se encuentran diferentes notaciones, podemos escribir a manera de unificación:

$$D(x) \approx \frac{D_0}{\left[1 + \frac{1}{4} \epsilon w'^2(x)\right]^{\eta(gw, y'_0)}} \quad (4.41)$$

donde η es una función que depende del producto gw y de $y'_0(x) = (h'_1(x) + h'_2(x))/2$ que es la derivada de la línea media y $w'(x) = h'_2(x) - h'_1(x)$ siendo la derivada del ancho del canal.

La finalidad de escribir el coeficiente de difusión efectivo de esta manera es el obtener términos adicionales a los calculados que pudieran, en principio, mejorar la precisión y rango de aplicabilidad de la $D(x)$ propuesta inicialmente. En otras palabras, si partimos de la idea de que la expresión encontrada del coeficiente de difusión representa a los primeros términos de una serie infinita, entonces al proponer una expresión como (4.41) debemos recuperar los términos propuestos y además obtener sumandos adicionales.

Al desarrollar en serie de Taylor a la ecuación (4.41) obtenemos:

$$D(x) \approx \frac{D_0}{1 + \frac{1}{4} \eta \epsilon w'^2(x) + \mathcal{O}(\epsilon^2)} \quad (4.42)$$

Proponemos entonces una nueva función η_T a partir del coeficiente $D_T(x)$:

$$\begin{aligned} \eta_T(gw, y'_0) = & \frac{1}{\sinh^2 \left[\frac{1}{2} gw \right]} \left\{ 1 + \cosh^2 \left[\frac{1}{2} gw \right] - gw \coth \left[\frac{1}{2} gw \right] \right\} \\ & + 4 \frac{y'_0}{w'^2} \left\{ y'_0 - w' \coth \left[\frac{1}{2} gw \right] + \frac{1}{2} gw w' \operatorname{csch}^2 \left[\frac{1}{2} gw \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.43)$$

que al sustituir en (4.41) y desarrollar en serie, arroja en sus primeros términos la expresión (4.38), es decir, la nueva propuesta $D_T(x)$. En

la siguiente sección se analizan los casos límite para $D_T(x)$ y a partir de ellos se propone una función η para cada caso que reproduzca los resultados ya conocidos.

4.4 Casos límite

4.4.1 Canal simétrico con gravedad

Para el caso en el que el canal es simétrico tenemos que $y_0(x) = 0$ y como consecuencia $y'_0(x) = 0$, además $w(x) = 2h(x)$, por ello (4.36) se reduce al resultado reportado por Kalinay [24] haciendo $\epsilon = 1$:

$$D(x) = 1 - \frac{h'^2(x)}{\sinh^2[gh(x)]} \left(1 + \cosh^2[gh(x)] - 2gh(x) \coth[gh(x)] \right) \quad (4.44)$$

el cual se encontró previamente. Ahora bien, aplicando los mismos criterios a (4.43) obtenemos la propuesta de Kalinay para la función η :

$$\eta_K = \frac{1}{\sinh^2[gh]} \left\{ 1 + \cosh^2[gh] - 2gh \coth[gh] \right\} \quad (4.45)$$

y sustituyendo en (4.42) para después tomar los primeros términos de la serie, recuperamos correctamente la ecuación (3.147).

4.4.2 g dominante

Para encontrar que sucede cuando el campo gravitatorio es dominante podemos considerar que $g \rightarrow \pm\infty$ en la expresión (4.36) o, por simplicidad, en (4.37). En términos de la variable ξ que hemos utilizado quedaría como:

$$g \rightarrow \pm\infty \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{1}{2}gw \rightarrow \pm\infty \quad (4.46)$$

Lo anterior suponiendo que la función $w(x)$ y su derivada $w'(x)$ permanecen finitas, suposiciones que resultan razonables ya que representan al ancho del canal difusivo y su cambio con la posición respectivamente. Consideremos el límite:

$$\begin{aligned}
 \lim_{g \rightarrow \pm\infty} gw \operatorname{csch}^2 \xi &= \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \frac{gw}{\operatorname{senh}^2 \left[\frac{1}{2}gw \right]} \\
 &= \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \frac{w}{\left[2\frac{1}{2}g \right] \operatorname{senh} \left[\frac{1}{2}gw \right] \operatorname{cosh} \left[\frac{1}{2}gw \right]} \\
 &= \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \frac{4}{\left[e^\xi - e^{-\xi} \right] \left[e^\xi + e^{-\xi} \right]} \\
 &= \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \frac{4}{e^{2\xi} - e^{-2\xi}} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

donde se ha utilizado la regla de L'Hôpital. Además:

$$\begin{aligned}
 \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \operatorname{coth}^2 \xi &= 1 \quad ; \quad \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \operatorname{coth} \xi = \pm 1 \\
 \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \operatorname{coth} \xi \operatorname{csch}^2 \xi &= 0 \quad ; \quad \lim_{g \rightarrow \pm\infty} \operatorname{csch}^2 \xi = 0
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

Tomando en cuenta estos límites tenemos que nuestro coeficiente de difusión efectivo $D_T(x)$ cuando $g \rightarrow \pm\infty$ es:

$$\begin{aligned}
 D_{T,g \rightarrow \pm\infty} &= 1 - \frac{w'^2(x)}{4} \\
 &\times \left\{ \operatorname{csch}^2 \xi + \operatorname{coth}^2 \xi - gw(x) \operatorname{coth} \xi \operatorname{csch}^2 \xi \right\} \\
 &- y'_0 \left\{ y'_0 - w' \operatorname{coth} \xi + \frac{1}{2} g w w' \operatorname{csch}^2 \xi \right\} \\
 &= 1 - \frac{w'^2(x)}{4} \{ 0 + 1 - 0 \} - y'_0 \{ y'_0 \mp w' + 0 \}
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

Entonces:

$$D_{T,g \rightarrow \pm\infty} = 1 - y_0'^2 - \frac{1}{4} w'^2(x) \pm y_0' w' \tag{4.50}$$

Es importante señalar que el signo del término $\pm y_0' w'$, depende de la dirección de la fuerza constante proveniente del campo externo. Este término desaparece en el caso de fronteras simétricas dado que $y'_0 = 0$.

Además, si (4.50) se reescribe en términos de las expresiones para las fronteras, es decir, utilizando h_1 y h_2 , tenemos:

$$D_{T,g \rightarrow \pm\infty} = 1 - \frac{1}{2} \left\{ h_1'^2 + h_2'^2 \mp (h_2'^2 - h_1'^2) \right\} \quad (4.51)$$

y separando ambos casos:

$$D_{T,g \rightarrow +\infty} = 1 - h_1'^2 \quad ; \quad D_{T,g \rightarrow -\infty} = 1 - h_2'^2 \quad (4.52)$$

O escribiéndolas como lo sugirió Zwanzig [45]:

$$D_{T,g \rightarrow +\infty} = \frac{1}{1 + h_1'^2} \quad ; \quad D_{T,g \rightarrow -\infty} = \frac{1}{1 + h_2'^2} \quad (4.53)$$

Aclaremos que el hecho de hacer $g \rightarrow \pm\infty$ implica que $G \rightarrow \mp\infty$ debido a la relación (3.53), lo que se traduce en:

$$D_{T,G \rightarrow -\infty} = \frac{1}{1 + h_1'^2} \quad ; \quad D_{T,G \rightarrow +\infty} = \frac{1}{1 + h_2'^2} \quad (4.54)$$

Es decir, bajo un campo muy intenso, el caminante se acercará cada vez más a una de las fronteras y cuando llegue a ella, el mismo campo la obligará a seguir un movimiento unidimensional sobre la barrera inclinada correspondiente.

4.4.3 Canal asimétrico sin gravedad

En este caso debemos verificar qué sucede cuando $g \rightarrow 0$. Tomaremos la función de normalización del canal asimétrico cuando el campo gravitacional es muy pequeño. Partimos de la expresión (4.1) tomando en cuenta, con $i = 1, 2$, que debemos utilizar al menos los primeros dos términos de la serie de Taylor de la exponencial negativa, de lo contrario la función de normalización será nula:

$$e^{-gh_i(x)} \approx 1 - gh_i(x) \quad (4.55)$$

entonces:

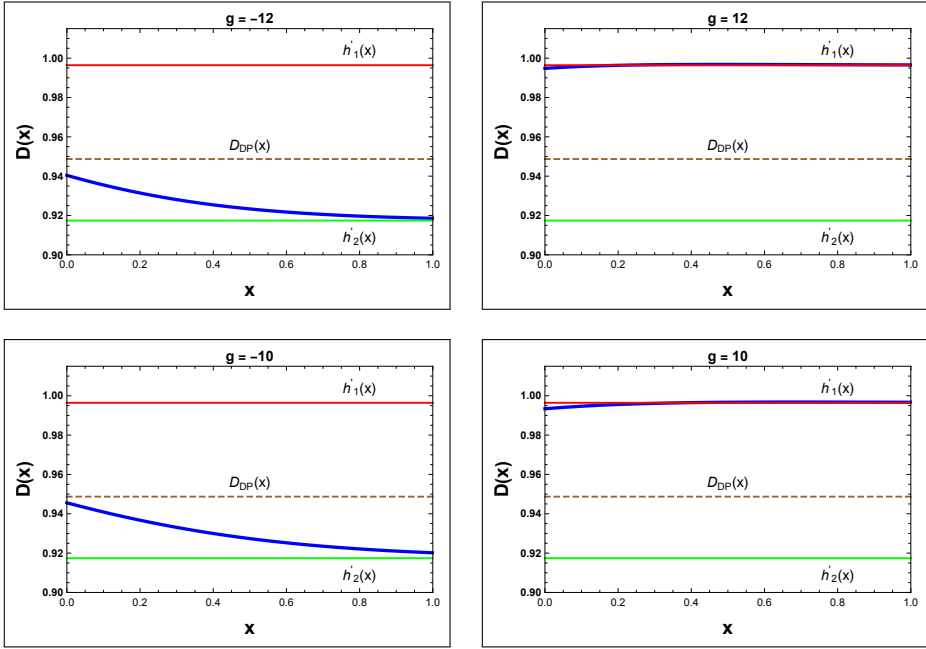


Figura 4.1: Comportamiento del coeficiente de difusión efectivo, ecuación (4.37) (línea azul), para los valores de $g = -12, 12, -10, 10$. Es notorio que la asimetría del sistema genera que para los mismos valores de g pero con distintos signos, $D(x)$ se comporte de manera distinta. Las líneas horizontales son los coeficientes para los casos límite, expresiones (4.53), representados por la pendiente de la frontera, $h'_i(x)$, por la que el caminante aleatorio describe un comportamiento unidimensional en el límite. Se utilizó un cono asimétrico cuyas fronteras están dadas por $y_2 = mx + b$ e $y_1 = -\alpha mx - b$, con $m = 0.3$, $\alpha = 0.2$ y $b = 0.1$.

$$A(x) \approx A_a(x) \equiv \frac{1}{g} [1 - gh_1(x) - 1 + gh_2(x)] = h_2(x) - h_1(x) = w(x) \quad (4.56)$$

El procedimiento que debemos seguir es el mismo que se ha realizado tanto en el capítulo anterior como en este, además de que obviaremos nuevamente el carácter de operador de $\hat{\omega}_1 \rightarrow \omega_1$ y de las constantes de integración $\hat{C}_i \rightarrow C_i$, así como las dependencias explícitas de y_{\pm} , A_a , w , y_0 , que, recordemos, dependen únicamente de x . Tomamos

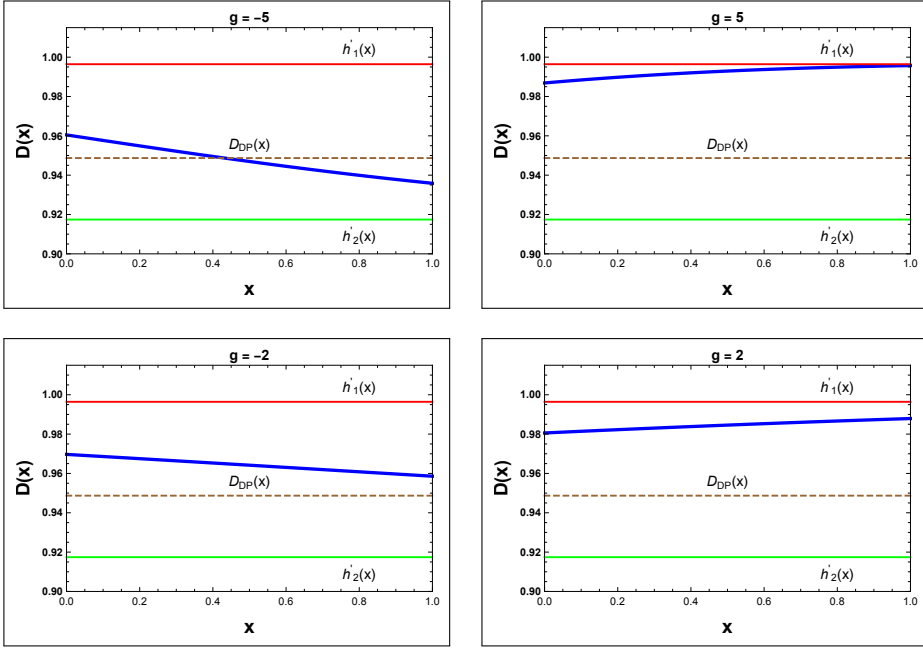


Figura 4.2: Comportamiento del coeficiente de difusión efectivo, ecuación (4.37) (línea azul), para los valores de $g = -5, 5, -2, 2$. Es notorio que la asimetría del sistema genera que para los mismos valores de g pero con distintos signos, $D(x)$ se comporte de manera distinta. Las líneas horizontales son los coeficientes para los casos límite, expresiones (4.53), representados por la pendiente de la frontera, $h'_i(x)$, por la que el caminante aleatorio describe un comportamiento unidimensional en el límite. Se utilizó un cono asimétrico cuyas fronteras están dadas por $y_2 = mx + b$ e $y_1 = -\alpha mx - b$, con $m = 0.3$, $\alpha = 0.2$ y $b = 0.1$.

ahora la derivada de la función de normalización:

$$\frac{\partial}{\partial x} A_a(x) = w'(x) \quad (4.57)$$

Y al utilizar la relación de recurrencia (3.99) tendremos en cuenta que $e^{-gy} \approx 1$:

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \omega_1 = \frac{1}{A_a} \frac{\partial}{\partial x} A_a = \frac{w'}{w} \quad (4.58)$$

que al integrar queda:

$$\frac{\partial}{\partial x} \omega_1 = \frac{w'}{w} y + \mathbf{C}_1 \quad (4.59)$$

Para encontrar la constante utilizamos la condición (3.104) con $n = 0$:

$$y'_+ = y_+ \frac{w'}{w} + \mathbf{C}_1 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{C}_1 = y'_+ - y_+ \frac{w'}{w} \quad (4.60)$$

por lo que:

$$\frac{\partial}{\partial y} \omega_1 = \frac{w'}{w} y + y'_+ - y_+ \frac{w'}{w} \quad (4.61)$$

Expresión que debemos integrar:

$$\omega_1 = \frac{1}{2} y^2 \frac{w'}{w} + y y'_+ - y y_+ \frac{w'}{w} + \mathbf{C}_0 \quad (4.62)$$

Haciendo uso de (3.116) con $n = 1$ y la correspondiente aproximación para la exponencial tenemos:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{6} \frac{w'}{w} (y_+^3 - y_-^3) + \frac{1}{2} y'_+ (y_+^2 - y_-^2) - \frac{1}{2} y_+ \frac{w'}{w} (y_+^2 - y_-^2) + (y_+ - y_-) \mathbf{C}_0 \\ &= \frac{1}{2} w' y_0^2 + \frac{1}{24} w^2 w' + w y_0 y'_0 + \frac{1}{2} w w' y_0 + w \mathbf{C}_0 - w' y_0^2 - \frac{1}{2} w w' y_0 \end{aligned} \quad (4.63)$$

luego:

$$\mathbf{C}_0 = \frac{1}{2} \frac{w'}{w} y_0^2 - \frac{1}{24} w w' - y_0 y'_0 \quad (4.64)$$

Obteniendo así la forma de ω_1 :

$$\omega_1 = \frac{1}{2} y^2 \frac{w'}{w} + y \left[y'_0 - \frac{w'}{w} y_0 \right] + \frac{1}{2} \frac{w'}{w} y_0^2 - \frac{1}{24} w w' - y_0 y'_0 \quad (4.65)$$

Ahora calculamos su derivada:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} \omega_1 &= \frac{1}{2} y^2 \left\{ \frac{w''}{w} - \frac{w'w'}{w^2} \right\} + y \left\{ y_0'' - \frac{w'}{w} y_0' - y_0 \left[\frac{w''}{w} - \frac{w'w'}{w^2} \right] \right\} \\
&+ \frac{1}{2} y_0^2 \left[\frac{w''}{w} - \frac{w'w'}{w^2} \right] + \frac{w'}{w} y_0 y_0' - \frac{1}{24} \{ w w'' + w' w' \} - y_0 y_0'' - y_0' y_0' \\
&\approx -\frac{1}{2} y^2 \frac{w'w'}{w^2} - y \left\{ \frac{w'}{w} y_0' - \frac{w'w'}{w^2} y_0 \right\} - \frac{1}{2} \frac{w'w'}{w^2} y_0^2 + \frac{w'}{w} y_0 y_0' \\
&- \frac{1}{24} w'w' - y_0' y_0'
\end{aligned} \tag{4.66}$$

La aproximación que se muestra en el último paso se debe a que se han descartado las segundas derivadas. Al igual que para el canal asimétrico con gravedad (sin aproximación) las integrales que se tienen que calcular para encontrar el operador de corrección \hat{Z}_1 son relativamente simples:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{A_a} \int_{y_-}^{y_+} \frac{\partial}{\partial x} \omega_1 dy &= -\frac{1}{6} \frac{w'w'}{w^3} (y_+^3 - y_-^3) - \frac{1}{2w} (y_+^2 - y_-^2) \\
&\times \left\{ \frac{w'}{w} y_0' - \frac{w'w'}{w^2} y_0 \right\} - \frac{1}{2} \frac{w'w'}{w^2} y_0^2 + \frac{2'}{2} y_0 y_0' - \frac{1}{24} w'w' - y_0' y_0' \\
&= -\frac{1}{2} \frac{w'w'}{w^2} y_0^2 - \frac{1}{24} w'w' - \frac{w'}{w} y_0 y_0' + \frac{w'w'}{w^2} y_0^2 - \frac{w'w'}{w^2} y_0^2 + \frac{w'}{w} y_0 y_0' \\
&- \frac{1}{24} w'w' - y_0' y_0' \\
&= -\frac{1}{12} w'w' - y_0' y_0'
\end{aligned} \tag{4.67}$$

lo que nos permite escribir a \hat{Z}_1 :

$$\hat{Z}_1 = y_0'^2(x) + \frac{1}{12} w'^2(x) \tag{4.68}$$

Para obtener el coeficiente de difusión efectivo que genera este operador de corrección, $D_a(x)$, tomaremos el caso de un sistema isotrópico, es decir, con $\epsilon = 1$:

$$D_a(x) = 1 - y_0'^2(x) - \frac{1}{12}w'^2(x) \quad (4.69)$$

Dagdug y Pineda encontraron [31] una expresión general para el coeficiente de difusión efectivo de un sistema bidimensional con fronteras asimétricas, a saber:

$$D_{DP}(x) = \frac{1}{w'} \left\{ \text{atan} \left(y_0' + \frac{1}{2}w' \right) - \text{atan} \left(y_0' - \frac{1}{2}w' \right) \right\} \quad (4.70)$$

Si consideramos los primeros dos términos de la serie de Taylor de las arcotangentes, obtenemos:

$$\begin{aligned} D_{DP}(x) &\approx \frac{1}{w'} \left\{ \left(y_0' + \frac{1}{2}w' \right) - \frac{1}{3} \left(y_0' + \frac{1}{2}w' \right)^3 \right. \\ &\quad \left. - \left(y_0' - \frac{1}{2}w' \right) + \frac{1}{3} \left(y_0' - \frac{1}{2}w' \right)^3 \right\} \\ &= \frac{1}{w'} \left\{ w' - w'y_0'^2 - \frac{1}{12}w'^3 \right\} \\ &= 1 - y_0'^2(x) - \frac{1}{12}w'^2(x) \end{aligned} \quad (4.71)$$

Es decir, la ecuación que Bradley encontró [8] es un caso particular del coeficiente de Dagdug-Pineda [31], que escrito en la forma de Zwanzig se ve como:

$$D_{DP}(x) \approx \frac{1}{1 + y_0'^2(x) + \frac{1}{12}w'^2(x)} = D_B(x) \quad (4.72)$$

Esta expresión es idéntica al coeficiente encontrado en el caso límite mostrado en (4.69), lo que indica que la propuesta del nuevo coeficiente de difusión efectivo que considera fronteras asimétricas y un campo gravitacional para un sistema bidimensional, ecuación (4.36), generaliza y además es consistente con los resultados previamente reportados en la literatura.

4.4.4 Valores pequeños de g

Si, en este caso, $g \ll 1$, entonces podemos tomar los desarrollos en serie de Laurent de las funciones hiperbólicas presentes en (4.37), usando como parámetro $\xi \equiv gw(x)/2$:

$$\begin{aligned}
 D_T(x) &= 1 - \frac{1}{4} \left\{ \left[\frac{1}{\xi^2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4) \right] + \left[\frac{1}{\xi^2} + \frac{2}{3} + \frac{1}{15}\xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4) \right] \right. \\
 &\quad \left. - 2\xi \left[\frac{1}{\xi} + \frac{1}{3}\xi - \frac{1}{45}\xi^3 + \mathcal{O}(\xi^5) \right] \left[\frac{1}{\xi^2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4) \right] \right\} \\
 &\quad - y'_0 \left\{ y'_0 - w' \left[\frac{1}{\xi} + \frac{1}{3}\xi - \frac{1}{45}\xi^3 + \mathcal{O}(\xi^5) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \xi w' \left[\frac{1}{\xi^2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4) \right] \right\} \\
 &\approx 1 - \frac{1}{4} w'^2 \left\{ \frac{2}{\xi^2} + \frac{1}{3} + \frac{2}{15}\xi^2 - \frac{2}{15}\xi^2 - \frac{2}{\xi^2} \right\} - y'_0 \left\{ y'_0 - \frac{2}{3}\xi w' \right\} \\
 &= 1 - \frac{1}{12} w'^2 - y'_0 \left\{ y'_0 - \frac{2}{3}\xi w' \right\} = D_a
 \end{aligned} \tag{4.73}$$

donde se han despreciado los términos de orden superior al cuadrático en ξ . Enseguida se sustituye la definición de ξ :

$$D_a(x) = 1 - y_0'^2 - \frac{1}{12} w'^2 + \frac{1}{3} g w w' y_0' \tag{4.74}$$

O escrito como sugiere Zwanzig:

$$D_a(x) = \frac{1}{1 + y_0'^2 + \frac{1}{12} w'^2 - \frac{1}{3} g w w' y_0'} \tag{4.75}$$

Se trata entonces de un caso generalizado de la ecuación de Bradley (4.72) para valores de $g \ll 1$:

$$D_a(x) = D_B(x) + \frac{1}{3} g w(x) w'(x) y_0'(x) \tag{4.76}$$

Este camino es mucho más corto que para el caso del canal asimétrico sin gravedad a través del método de la proyección. En otras palabras,

si para (4.76) hacemos $g = 0$, entonces recuperamos fácilmente la expresión encontrada en (4.69).

Si aplicamos las mismas condiciones y el mismo desarrollo en series de Laurent para η_T :

$$\eta_{Bg} = \frac{1}{3} + 4y_0'^2 \frac{1}{w'^2} - \frac{4}{3} g w y_0' \frac{1}{w'} \tag{4.77}$$

donde η_{Bg} representa la propuesta de la función η para la ecuación de Bradley modificada para incluir la influencia de campos cuando $g \ll 1$. Al hacer la sustitución en (4.42) se obtiene de manera inmediata (4.75).

Además, al tomar $g = 0$ es fácil ver que se obtiene la ecuación de Bradley, por ello podemos escribir:

$$\eta_B = \frac{1}{3} + 4y_0'^2 \frac{1}{w'^2} \tag{4.78}$$

Es posible llegar al coeficiente propuesto por Reguera y Rubí al saber que trata a un canal simétrico, es decir, donde $y_0' = 0$, entonces:

$$\eta_{RR} = \frac{1}{3} \tag{4.79}$$

obteniendo la propuesta de Reguera y Rubí expresada en (3.50). Y si se toman los primeros términos de la serie RR, entonces se obtiene el coeficiente de Zwanzig:

$$D_{Zw}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{12} w'^2} \tag{4.80}$$

Podemos decir entonces que a partir de la función η_T propuesta en (4.43), podemos recuperar, con las consideraciones adecuadas, los resultados reportados en la literatura. Siendo así η_T junto con la fórmula de interpolación (4.41), representan una generalización para todos los casos ya conocidos.

Capítulo 5

Tiempo de arribo en presencia de campos externos

En la sección (1.3.1) se establecieron los conceptos básicos de la probabilidad de supervivencia de un caminante aleatorio que se encuentra en un canal de longitud dada L , y que comienza su recorrido en una posición x_0 . Además, en (1.3.2) se definió el tiempo medio de primer arribo (*TMPA*) para el mismo caminante.

En este capítulo se calculará el *TMPA* para un sistema bidimensional con dos paredes, una completamente absorbente y otra completamente reflejante. Las técnicas y definiciones expuestas anteriormente son válidas debido a que las paredes de las que hablamos se encuentran posicionadas de manera vertical, es decir, no importa qué tanto avance la partícula en la dirección transversal (vertical) del canal, el único modo de alcanzar dichas barreras es avanzando de manera longitudinal (horizontal); además recordemos que en el movimiento Browniano las componentes dimensionales de su desplazamiento son independientes una de otra.

5.1 Operadores de Smoluchowski

Cuando se trabajó con la difusión confinada en el capítulo (2), de manera particular en el desarrollo de Zwanzig, se definió el operador de Smoluchowski bidimensional, \mathcal{D} , expresado en (2.71), que se reescribe

aquí con una notación también encontrada en la literatura:

$$\mathcal{L}(x) \square \equiv D \frac{\partial}{\partial x} e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{\beta U(x)} \square \right] \quad (5.1)$$

que en tres dimensiones se ve:

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}) \square \equiv \nabla \cdot \left\{ D(\mathbf{r}) e^{-\beta U(\mathbf{r})} \nabla \left[e^{\beta U(\mathbf{r})} \square \right] \right\} \quad (5.2)$$

donde se ha considerado también, la posible dependencia espacial del coeficiente de difusión. El mismo operador suele escribirse sin las llaves y corchetes:

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}) \square \equiv \nabla \cdot D(\mathbf{r}) e^{-\beta U(\mathbf{r})} \nabla e^{\beta U(\mathbf{r})} \square \quad (5.3)$$

y que sin el indicador de la función sobre la que opera queda como:

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}) \equiv \nabla \cdot D(\mathbf{r}) e^{-\beta U(\mathbf{r})} \nabla e^{\beta U(\mathbf{r})} \quad (5.4)$$

Tomando la ecuación (2.24), generalizándola a tres dimensiones y escribiéndola utilizando el operador de Smoluchowski, obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) = \mathcal{L}(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) \quad (5.5)$$

5.1.1 Ecuación de balance detallado

Recordemos que el propagador de una partícula Browniana indica la evolución temporal de la densidad de probabilidad del sistema. Es decir, la probabilidad tenemos de encontrar a la partícula en la posición \mathbf{r} al tiempo t , dado que inició su recorrido en la posición \mathbf{r}_0 . Podríamos también considerar el propagador obtenido de la inversión de las variables:

$$p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) \rightarrow p(\mathbf{r}_0, t | \mathbf{r}) \quad (5.6)$$

Puede deducirse una relación entre ambos si recordamos que se trata de densidades de probabilidad condicionales, cuya definición general es [37]:

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} \quad (5.7)$$

esto es, la probabilidad de que ocurra un evento A dado que ocurrió B es la misma que la probabilidad de que ocurran A y B entre la probabilidad de que sólo ocurra B . Y el teorema de Bayes proporciona la siguiente relación:

$$P(A_i|B) = \frac{P(B|A_i)P(A_i)}{\sum_i P(B|A_i)P(A_i)} \quad (5.8)$$

pero por el teorema de la probabilidad total:

$$P(A_i|B) = \frac{P(B|A_i)P(A_i)}{P(B)} \quad (5.9)$$

En nuestro caso se trata de densidades de probabilidad, por lo que si deseamos aplicar el teorema de Bayes se hará considerando los intervalos de tiempo adecuados, es decir dt :

$$p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0) dt = \frac{p(\mathbf{r}_0, t|\mathbf{r}) dt p(\mathbf{r}) dt}{p(\mathbf{r}_0) dt} \quad (5.10)$$

llegando a:

$$p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0) p(\mathbf{r}_0) = p(\mathbf{r}_0, t|\mathbf{r}) p(\mathbf{r}) \quad (5.11)$$

notando que hay dos términos que no tienen dependencia temporal, es decir, se trata de densidades de probabilidad en el estado de equilibrio. Pero si tomamos el factor de Boltzmann con la energía potencial:

$$p(\mathbf{r}) \propto e^{-\beta U(\mathbf{r})} \quad (5.12)$$

recordando, claro, que se trata de una relación de proporcionalidad, aunque en este caso la constante de proporcionalidad (o normalización) no representa un problema debido a que ambos propagadores pertenecen al mismo sistema, por lo que la constante se simplifica. Obtenemos pues la condición de balance detallado:

$$p(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}_0) e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} = p(\mathbf{r}_0, t|\mathbf{r}) e^{-\beta U(\mathbf{r})} \quad (5.13)$$

Esta expresión indica que en el estado de equilibrio, no existe un flujo neto entre los puntos espaciales \mathbf{r} y \mathbf{r}_0 .

5.1.2 Operador hacia atrás

Sabemos que el propagador satisface la ecuación de Smoluchowski:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}_0, t | \mathbf{r}) = \mathcal{L}(\mathbf{r}_0) p(\mathbf{r}_0, t | \mathbf{r}) \quad (5.14)$$

y utilizando la ecuación de balance detallado a ambos lados de la expresión anterior:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) e^{\beta U(\mathbf{r})} e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \right\} = \mathcal{L}(\mathbf{r}_0) \left\{ p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) e^{\beta U(\mathbf{r})} e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \right\} \quad (5.15)$$

Observemos que las exponenciales del lado izquierdo de la igualdad no tienen una dependencia temporal y pueden salir de la derivada. Del lado derecho de la igualdad, el operador de Smoluchowski sólo aplica a las dependencias de \mathbf{r}_0 , entonces la exponencial que sólo depende de \mathbf{r} puede aparecer a su lado izquierdo. Esto es:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) = e^{\beta U(\mathbf{r}_0)} \mathcal{L}(\mathbf{r}_0) \left\{ e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) \right\} \quad (5.16)$$

de donde podemos definir:

$$\mathcal{L}^+(\mathbf{r}_0) \square \equiv e^{\beta U(\mathbf{r}_0)} \mathcal{L}(\mathbf{r}_0) \left\{ e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \square \right\} \quad (5.17)$$

encontrado de manera usual como:

$$\mathcal{L}^+(\mathbf{r}_0) \equiv e^{\beta U(\mathbf{r}_0)} \mathcal{L}(\mathbf{r}_0) e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \quad (5.18)$$

que es el operador adjunto del operador de Smoluchowski, hacia atrás de Smoluchowski o *backwards Smoluchowski operator* como se le conoce en inglés.

5.2 Tiempo medio de primer arribo

En la ecuación (1.43) se definió el TMPA de manera general como el primer momento de la densidad de probabilidad $s(t|x_0)$, y en (1.45) se encontró una expresión equivalente en términos de la probabilidad de supervivencia. También tengamos presente la definición de esta última, ecuación (1.35).

Sabiendo lo anterior, tomemos la ecuación hacia atrás de Smoluchowski e integremos espacialmente:

$$\int \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) d\boldsymbol{\tau} = \int \mathcal{L}^+(\mathbf{r}_0) p(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0) d\boldsymbol{\tau} \quad (5.19)$$

donde $d\boldsymbol{\tau}$ es la diferencial sobre todas las dimensiones espaciales involucradas, entonces, aplicando la definición de probabilidad de supervivencia:

$$\frac{\partial}{\partial t} S(t | \mathbf{r}_0) = \mathcal{L}^+(\mathbf{r}_0) S(t | \mathbf{r}_0) \quad (5.20)$$

para luego integrar en el tiempo:

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} S(t | \mathbf{r}_0) dt = \int_0^\infty \mathcal{L}^+(\mathbf{r}_0) S(t | \mathbf{r}_0) dt \quad (5.21)$$

lo que con la definición de TMPA nos lleva a:

$$S(t \rightarrow \infty | \mathbf{r}_0) - S(t = 0 | \mathbf{r}_0) = \mathcal{L}^+(\mathbf{r}_0) \langle t(\mathbf{r}_0) \rangle \quad (5.22)$$

Pero sabemos que la probabilidad de encontrar a la partícula dentro del canal cuando ha pasado demasiado tiempo es nula, y cuando el sistema apenas comienza a evolucionar, es seguro encontrarla, esto es:

$$S(t \rightarrow \infty | \mathbf{r}_0) = 0 \quad ; \quad S(t = 0 | \mathbf{r}_0) = 1 \quad (5.23)$$

entonces obtenemos la ecuación reportada en [43, 41, 33]:

$$\mathcal{L}^+(\mathbf{r}_0) \langle t(\mathbf{r}_0) \rangle = -1 \quad (5.24)$$

y sustituyendo la definición del operador hacia atrás de Smoluchowski (5.18):

$$e^{\beta U(\mathbf{r}_0)} \nabla_{\mathbf{r}_0} \cdot D(\mathbf{r}_0) e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \nabla_{\mathbf{r}_0} e^{\beta U(\mathbf{r}_0)} e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \langle t(\mathbf{r}_0) \rangle = -1 \quad (5.25)$$

es decir:

$$\nabla_{\mathbf{r}_0} \cdot \left[D(\mathbf{r}_0) e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \nabla_{\mathbf{r}_0} \langle t(\mathbf{r}_0) \rangle \right] = -e^{-\beta U(\mathbf{r}_0)} \quad (5.26)$$

que con las condiciones adecuadas puede ser resuelta para obtener el TMPA en términos de $D(\mathbf{r}_0)$ y \mathbf{r}_0 .

5.2.1 Cono bidimensional simétrico

Resolvamos ahora el caso particular de un cono en dos dimensiones, recto, simétrico y sin influencias de campos externos. Además tendremos una pared completamente reflejante en $x = 0$ y una pared completamente absorbente en $x = L$. Entonces, el potencial que se presenta en la ecuación se refiere únicamente al potencial entrópico, que como ya sabemos, toma el lugar de las fronteras del sistema, entonces:

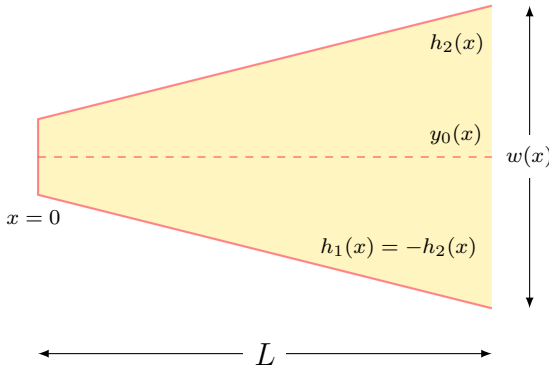


Figura 5.1: Representación de un cono simétrico, que va de angosto a ancho ($n \rightarrow w$), de largo L cuyo extremo izquierdo comienza en $x = 0$. El ancho del cono está dado por $w(x) = h_2(x) - h_1(x)$ donde $h_i(x)$ son las rectas que definen a las fronteras. Además $y_0(x) = [h_1(x) + h_2(x)]/2$ es la línea media.

$$e^{-\beta U(r_0)} = w(x) \quad (5.27)$$

que es el ancho del canal, es decir, como:

$$h_2(x) = mx + b \quad ; \quad h_1(x) = -mx - b = -h_2(x) \quad (5.28)$$

son las fronteras, entonces:

$$w(x) = h_2(x) - h_1(x) = 2(mx + b) = 2(b + \lambda x) \quad (5.29)$$

donde hemos definido:

$$\lambda \equiv \frac{1}{2}w'(x) \quad (5.30)$$

debemos considerar que cuando se dedujo la ecuación diferencial para el tiempo medio de primer arribo, se utilizó el propagador de la partícula. El propagador satisface la ecuación de Smoluchowski y supondremos que proviene de aplicar la técnica de reducción dimensional, es decir, se trata de una función unidimensional en el espacio, entonces:

$$\frac{1}{w(x_0)} \frac{d}{dx_0} \left[D(x_0) w(x_0) \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle \right] = -1 \quad (5.31)$$

De manera intuitiva, el coeficiente de difusión efectivo nos indica una tasa del desplazamiento del caminante aleatorio respecto a alguna posición previa de referencia en un intervalo de tiempo. Tomando como referencia a que la constante de difusión $D = 1$, al estar la partícula confinada, entonces $D_{eff} < D = 1$, debido a que el coeficiente deberá reflejar el cambio en la tasa de desplazamiento, evidentemente las paredes con las que ahora interactúa el sistema confinado respecto del sistema libre tenderán a limitar el movimiento del caminante, por lo que $D_{eff} < D$. En este caso particular, el cambio en las paredes conforme va cambiando la posición es constante, por lo que podemos tomar:

$$D(x_0) \rightarrow D_\lambda \quad (5.32)$$

y la ecuación que debemos resolver es:

$$\frac{D_\lambda}{w(x_0)} \frac{d}{dx_0} \left[w(x_0) \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle \right] = -1 \quad (5.33)$$

Debemos integrar dos veces, la primera da como resultado:

$$w(x_0) \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle = -\frac{1}{D_\lambda} \int w(x_0) dx_0 + C_1 \quad (5.34)$$

donde C_1 es una constante de integración. Por lo pronto sustituiremos el valor del ancho del canal para nuestro caso particular:

$$w(x_0) \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle = -\frac{2}{D_\lambda} \int [b + \lambda x_0] dx_0 + C_1 \quad (5.35)$$

que resolviendo:

$$w(x_0) \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle = -\frac{2}{D_\lambda} \left[bx_0 + \frac{1}{2} \lambda x_0^2 \right] + C_1 \quad (5.36)$$

Como la pared reflejante está en $x_0 = 0$ y el caminante inicia su recorrido en esa misma posición al tiempo $t = 0$:

$$\left. \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle \right|_{x_0=0} = 0 \quad (5.37)$$

lo que nos indica que no existe un cambio en el tiempo medio de primer arribo. Utilizando esta condición para encontrar la constante C_1 tenemos:

$$\left. \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle \right|_{x_0=0} = -\frac{1}{b} C_1 = 0 \quad (5.38)$$

llegando a que $C_1 = 0$ con $b \neq 0$. Ahora, integrando nuevamente:

$$\begin{aligned} \langle t(x_0) \rangle &= -\frac{1}{D_\lambda} \int \frac{1}{b + \lambda x_0} \left[bx_0 + \frac{1}{2} \lambda x_0^2 \right] dx_0 + C_2 \\ &= -\frac{1}{D_\lambda} \int \frac{bx_0}{b + \lambda x_0} dx_0 - \frac{\lambda}{2D_\lambda} \int \frac{x_0^2}{b + \lambda x_0} dx_0 + C_2 \\ &= -\frac{b}{D_\lambda} \int \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{b}{\lambda(b + \lambda x_0)} \right] dx_0 - \frac{\lambda}{2D_\lambda} \int \left[\frac{x_0}{\lambda} - \frac{b}{\lambda^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{b^2}{\lambda(b + \lambda x_0)} \right] dx_0 + C_2 \\ &= -\frac{1}{4D_\lambda} x_0^2 - \frac{b}{2\lambda D_\lambda} x_0 + \frac{b^2}{2\lambda^2 D_\lambda} \ln(b + \lambda x_0) + C_2 \end{aligned} \quad (5.39)$$

La siguiente condición nos indica que cuando la partícula se encuentra en la frontera absorbente, es decir, en $x_0 = L$, el TMPA deberá ser cero, esto es, la partícula es absorbida inmediatamente:

$$\langle t(x_0 = L) \rangle = 0 \quad (5.40)$$

entonces:

$$C_2 = \frac{1}{4D_\lambda} L^2 + \frac{b}{2\lambda D_\lambda} L - \frac{b^2}{2\lambda^2 D_\lambda} \ln(b + \lambda L) \quad (5.41)$$

que sustituyendo en (5.39) da:

$$\begin{aligned} \langle t(x_0) \rangle = & \frac{1}{4D_\lambda}(L^2 - x_0^2) + \frac{b}{2\lambda D_\lambda}(L - x_0) \\ & + \frac{b^2}{2\lambda^2 D_\lambda} \ln \left[\frac{b + \lambda L}{b + \lambda x_0} \right] \end{aligned} \quad (5.42)$$

que también puede escribirse:

$$\begin{aligned} \langle t(x_0) \rangle = & \frac{1}{4\lambda^2 D_\lambda} \left\{ \lambda^2(L^2 - x_0^2) + 2\lambda b(L - x_0) \right. \\ & \left. - 2b^2 \ln \left[\frac{b + \lambda L}{b + \lambda x_0} \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.43)$$

Tomando ahora el caso particular en que $x_0 = 0$:

$$\langle t(x_0) \rangle = \frac{1}{4\lambda^2 D_\lambda} \left\{ \lambda L(2b + \lambda L) - 2b^2 \ln \left(1 + \frac{\lambda L}{b} \right) \right\} \quad (5.44)$$

En este caso el lado izquierdo del canal es más angosto que el lado derecho, por lo que denotaremos a este tiempo como:

$$\tau_{n \rightarrow w}(\lambda, L) \equiv \langle t(x_0) \rangle_{n \rightarrow w} \quad (5.45)$$

donde $n \rightarrow w$ simboliza que el canal va de lo más angosto (*narrow*) a lo más ancho (*wide*). Entonces nuestra relación final es:

$$\tau_{n \rightarrow w}(\lambda, L, b) = \frac{1}{4\lambda^2 D_\lambda} \left\{ \lambda L(2b + \lambda L) - 2b^2 \ln \left(1 + \frac{\lambda L}{b} \right) \right\} \quad (5.46)$$

ecuación que coincide con la presentada por Berezhkovskii, Dagdug y Bezrukov [7]. Ahora nos daremos a la tarea de encontrar la expresión para $\tau_{w \rightarrow n}(\lambda, L, b)$ siguiendo el mismo procedimiento pero tomando en cuenta que ahora las fronteras están dadas por:

$$h_2(x) = -m(x - L) + b \quad ; \quad h_1(x) = m(x - L) - b = -h_2(x) \quad (5.47)$$

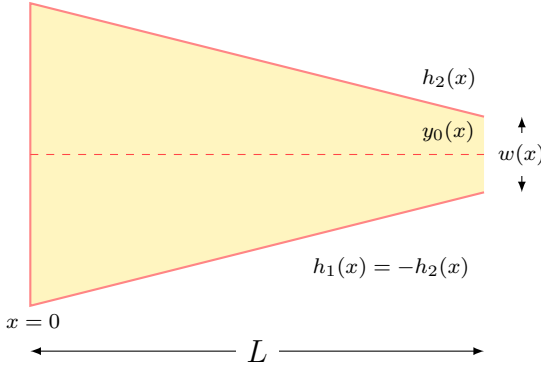


Figura 5.2: Representación de un cono simétrico, que va de ancho a angosto ($w \rightarrow n$), de largo L cuyo extremo izquierdo comienza en $x = 0$. El ancho del cono está dado por $w(x) = h_2(x) - h_1(x)$ donde $h_i(x)$ son las rectas que definen a las fronteras. Además $y_0(x) = [h_1(x) + h_2(x)]/2$ es la línea media.

y el ancho del canal en términos λ definida en (5.30):

$$w(x) = h_2(x) - h_1(x) = 2[b + \lambda(L - x)] = 2[(b - \lambda L) + \lambda x] \quad (5.48)$$

donde debemos notar que λL es una constante y entonces $b - \lambda L$ también lo es, por ello todas las expresiones que se utilizaron para el caso $n \rightarrow w$ pueden utilizarse con esta consideración, en particular la expresión (5.43), donde haremos la sustitución $b \rightarrow b - \lambda L$. Luego cambiaremos $\lambda \rightarrow -\lambda$ para que las expresiones de la derivada del ancho del canal sean consistentes:

$$\tau_{w \rightarrow n}(x_0, \lambda, L, b) = \frac{1}{4\lambda^2 D_\lambda} \left\{ \lambda^2 (L^2 - x_0^2) - 2\lambda(b + \lambda L)(L - x_0) - 2(b + \lambda L)^2 \ln \left[\frac{(b + \lambda L) - \lambda L}{(b + \lambda L) - \lambda x_0} \right] \right\} \quad (5.49)$$

Si ahora $x_0 = 0$:

$$\tau_{w \rightarrow n}(\lambda, L, b) = \frac{1}{4\lambda^2 D_\lambda} \left\{ \lambda^2 L^2 - 2\lambda(b + \lambda L)L - 2(b + \lambda L)^2 \ln \left[\frac{(b + \lambda L) - \lambda L}{b + \lambda L} \right] \right\} \quad (5.50)$$

obteniendo finalmente:

$$\tau_{w \rightarrow n}(\lambda, L, b) = -\frac{1}{4\lambda^2 D_\lambda} \left\{ 2(b + \lambda L)^2 \ln \left(\frac{b}{b + \lambda L} \right) + \lambda L(2b + \lambda L) \right\} \quad (5.51)$$

ecuación que también es reportada en la referencia [7].

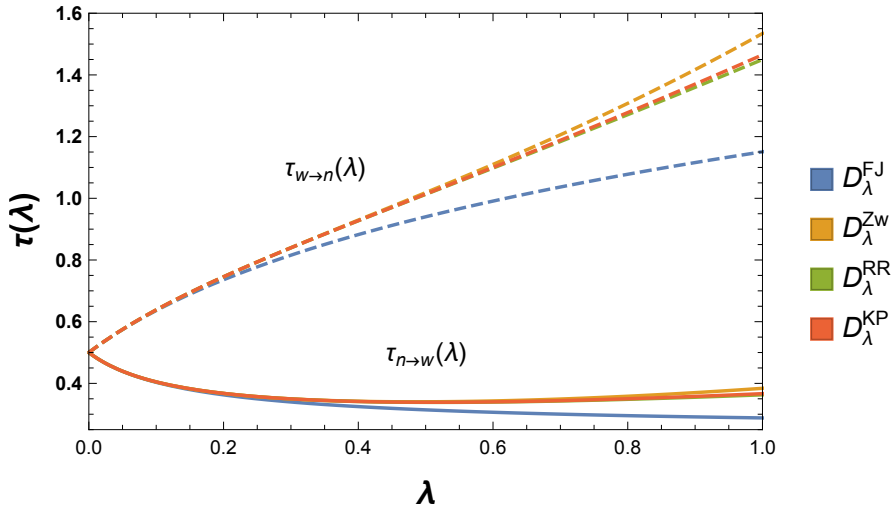


Figura 5.3: Tiempos medios de primer arribo para un cono simétrico sin influencia de campos externos. En este caso se usó $b = 0.1$, $L = 1$ y diferentes D . Observemos que el TMPA dentro de un cono que va de ancho a angosto (líneas punteadas) es mayor que para un cono que va de angosto a ancho (líneas sólidas), esto se debe a que el avance del caminante se ve obstaculizado por las fronteras que van *cerrándose* cada vez más.

5.2.2 Cono asimétrico con gravedad

En este caso tomaremos la función $A(x)$ en lugar de $w(x)$. Comencemos escribiendo la ecuación análoga a (5.33):

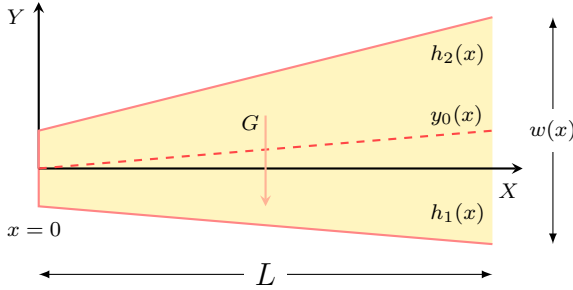


Figura 5.4: Representación de un cono asimétrico, que va de angosto a ancho ($n \rightarrow w$), de largo L cuyo extremo izquierdo comienza en $x = 0$. El ancho del cono está dado por $w(x) = h_2(x) - h_1(x)$ donde $h_i(x)$ son las rectas que definen a las fronteras. Además $y_0(x) = [h_1(x) + h_2(x)]/2$ es la línea media y el parámetro de asimetría en las pendientes es $\alpha \equiv m_1/m_2$.

$$\frac{1}{A(x_0)} \frac{d}{dx_0} \left[D(x_0) A(x_0) \frac{d}{dx_0} \langle t(x_0) \rangle \right] = -1 \quad (5.52)$$

que integrando y sustituyendo el valor de $A(x_0)$:

$$D(x_0) A(x_0) \frac{d}{dx_0} \tau_{n \rightarrow w} = -\frac{1}{g} \int \left[e^{-gh_1(x_0)} - e^{-gh_2(x_0)} \right] dx_0 + C_1 \quad (5.53)$$

Al tener un cono asimétrico, las fronteras en el caso $n \rightarrow w$ son:

$$h_2(x) = mx + b \quad ; \quad h_1(x) = -\alpha mx - b \quad (5.54)$$

donde α es un parámetro de asimetría, si $\alpha = 1$ entonces se reduce al caso simétrico. El ancho del canal será:

$$w(x) = 2 \left[\frac{1}{2} mx(\alpha + 1) + b \right] \quad (5.55)$$

y entonces el parámetro λ :

$$\lambda \equiv \frac{1}{2}w'(x) = \frac{1}{2}m(1 + \alpha) \quad (5.56)$$

Sustituimos las ecuaciones de las fronteras y de λ en $A(x_0)$:

$$A(x_0) = \frac{1}{g} \left\{ e^{+gb} \exp \left[+2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - e^{-gb} \exp \left[-2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] \right\} \quad (5.57)$$

Esta función debemos utilizarla para resolver la ecuación diferencial expresada en (5.53):

$$D(x_0)A(x_0) \frac{d}{dx_0} \tau_{n \rightarrow w} = -\frac{1}{g} \left\{ \frac{1 + \alpha}{2g\alpha\lambda} e^{+gb} \exp \left[+2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] + \frac{1 + \alpha}{2g\lambda} e^{-gb} \exp \left[-2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] \right\} + C_1 \quad (5.58)$$

La constante la obtenemos al aplicar la condición a la frontera (5.37), para llegar a:

$$D(x_0)A(x_0) \frac{d}{dx_0} \tau_{n \rightarrow w} = -\frac{1 + \alpha}{2g^2\lambda} \left\{ \frac{1}{\alpha} e^{+gb} \left(\exp \left[+2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - 1 \right) + e^{-gb} \left(\exp \left[-2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - 1 \right) \right\} \quad (5.59)$$

Para integrar esta ecuación debemos tomar la expresión (4.37) y sustituirla con los valores apropiados para las fronteras del sistema cónico asimétrico, así como la expresión para $A(x_0)$:

$$\tau_{n \rightarrow w} = -\frac{1 + \alpha}{2g^2\lambda} \int \frac{1}{D_T(x_0)A(x_0)} \left\{ \frac{1}{\alpha} e^{+gb} \left(\exp \left[+2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - 1 \right) + e^{-gb} \left(\exp \left[-2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - 1 \right) \right\} dx_0 \quad (5.60)$$

Encontremos ahora la expresión del canal cuando vamos de una apertura ancha hacia una más angosta $w \rightarrow n$ (*wide to narrow*), en este caso las fronteras serán:

$$h_2(x) = -m(x - L) + b \quad ; \quad h_1(x) = \alpha m(x - L) - b \quad (5.61)$$

y el ancho del canal:

$$w(x) = h_2(x) - h_1(x) = -2 \left[\frac{1}{2} m(x - L)(1 + \alpha) - b \right] \quad (5.62)$$

tomando la derivada de la expresión anterior, junto con la definición del parámetro λ , sustituimos en $A(x_0)$:

$$A(x_0) = \frac{1}{g} \left\{ \exp \left[+g \left(b + 2\alpha L \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right) \right] \exp \left[-2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - \exp \left[-g \left(b + 2\alpha L \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right) \right] \exp \left[+2g x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] \right\} \quad (5.63)$$

El procedimiento a seguir es el mismo que para el canal que va de angosto a ancho, las integrales se realizan de la misma manera y además, las condiciones a la frontera no cambian, entonces:

$$\begin{aligned} \tau_{w \rightarrow n} = & -\frac{1 + \alpha}{2g^2 \lambda} \int \frac{1}{D_T(x_0) A(x_0)} \\ & \times \left\{ \frac{1}{\alpha} \exp \left[+g \left(b - 2\alpha L \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right) \right] \left(\exp \left[+2g\alpha x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - 1 \right) \right. \\ & \left. + \exp \left[-g \left(b - 2L \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right) \right] \left(\exp \left[-2g x_0 \frac{\lambda}{1 + \alpha} \right] - 1 \right) \right\} dx_0 \end{aligned} \quad (5.64)$$

Tanto (5.60) como (5.64) deben resolverse de manera numérica dada la complejidad de las integrales involucradas, es por ello que dejamos expresada la solución de $\tau_{n \rightarrow w}$ y $\tau_{w \rightarrow n}$ en términos de cuadraturas, como se les conoce usualmente. Al realizarlo, no debemos olvidar las condiciones a la frontera expresadas en (5.40) y (5.37).

Los resultados de las soluciones numéricas las ecuaciones se muestran en las gráficas (5.5) y (5.5).

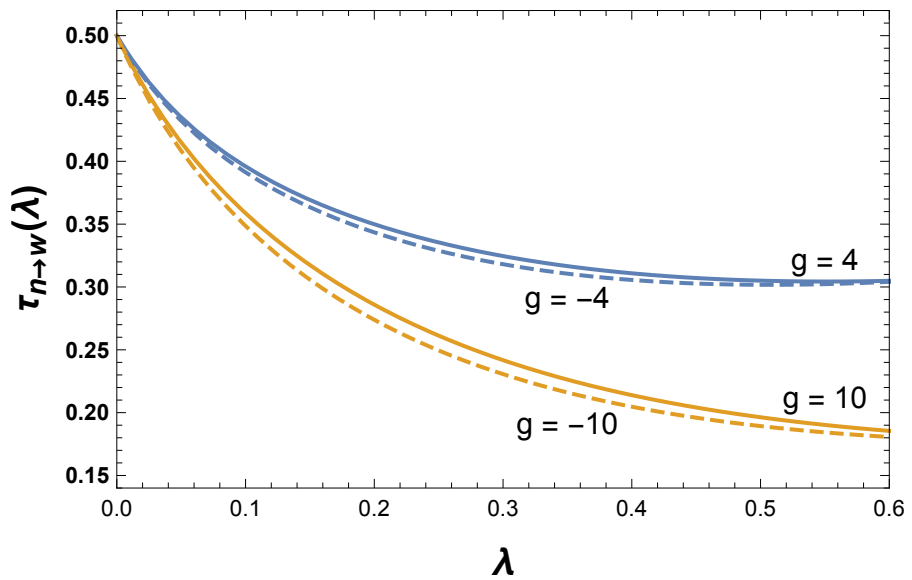


Figura 5.5: Tiempos medios de primer arribo para un cono asimétrico de largo $L = 1$, $b = 0.1$, $\alpha = 0.8$ y $|g| = 4, 10$, que va de una apertura angosta a una más ancha ($n \rightarrow w$).

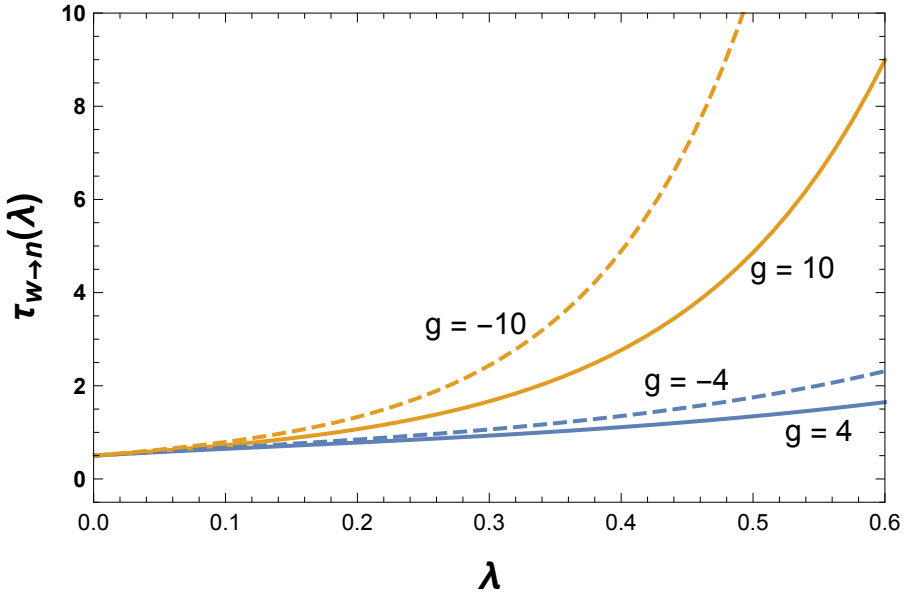


Figura 5.6: Tiempos medios de primer arribo para un cono asimétrico de largo $L = 1$, $b = 0.1$, $\alpha = 0.8$ y $|g| = 4, 10$, que va de una apertura ancha a una más angosta ($n \rightarrow w$). Es importante notar que los tiempos comienzan a aumentar demasiado rápido conforme se incrementa λ . En el caso $n \rightarrow w$ la escala horizontal se presentaban tiempos menores a 0.5; mientras que aquí los tiempos superan ya valores de 10.

Capítulo 6

Conclusiones

Se estudiaron los fundamentos de la difusión de manera general con la deducción de la ecuación de difusión, (1.56), que se solucionó de manera general por el método del propagador, esto mediante series de Fourier y presentado en la sección (1.3). Además se presentaron soluciones para sistemas difusivos unidimensionales con barreras absorbentes, reflejantes y semipermeables caracterizándolos mediante su tiempo medio de primer arribo, *TMPA*, o en inglés *MFPT* y su probabilidad de supervivencia.

El paso siguiente fue el de confinar al sistema mediante paredes completamente reflejantes y extender su descripción utilizando el coeficiente de difusión efectivo, presentando el desarrollo con reducción dimensional seguido originalmente por Zwanzig [45]. En este tenor se dedujeron los resultados para las propuestas de ecuaciones dinámicas de Reguera y Rubí [34] y su propuesta de un nuevo coeficiente de difusión efectivo que considera sistemas con fronteras simétricas. Una de las contribuciones de esta tesis es la modificación de la ecuación cinética de Reguera y Rubí para el caso de paredes asimétricas, ecuación (3.49).

A través del método propuesto por Kalinay y Percus [23] se derivó una expresión, (3.147), para el coeficiente de difusión efectivo que considera la influencia de un campo externo, en particular un campo gravitacional y fronteras simétricas.

La principal contribución de este trabajo es la propuesta de un nue-

vo coeficiente de difusión efectivo (4.36), que generaliza los resultados de Kalinay [24] y Dagdug y Pineda [31], al incluir de manera simultánea la consideración de fronteras asimétricas y la fuerza de gravedad, o en general, una fuerza derivable de un potencial, actuando sobre las partículas que difunden. Es decir, es el caso más general resuelto hasta el momento, pudiendo tratar sin modificación alguna sistemas simétricos o asimétricos bajo la influencia de un campo de tipo gravitacional.

Además, se calcularon los tiempos medios de primer arribo para un cono, en los casos simétrico sin campos externos y se dejaron expresadas en cuadraturas las soluciones para los tiempos de arribo para el caso de un cono asimétrico en presencia de un potencial externo. Resolviéndose estas últimas numéricamente.

Perspectivas

Si bien el resultado principal de esta tesis expresado en (4.36), generaliza tanto a los obtenidos tanto por Dagdug y Pineda [31] como por Kalinay [24], existe aún trabajo que realizar en diferentes frentes. Uno de los enfoques a futuro sería el considerar la interacción entre las partículas que difunden, fenómeno que en esta tesis no fue considerado.

El encontrar propiedades como el tiempo de retorno (*looping time*) y el tiempo de tránsito directo (*direct transit time*) conociendo ya el coeficiente de difusión efectivo, por un lado de manera experimental llevados a cabo por grupos adecuados de investigadores, permitiría una valiosa caracterización de los sistemas. Por otro lado, estudios sobre esta línea a través de simulaciones de dinámica Browniana ya han sido presentados por Berezhkovskii, Dagdug y Bezrukov [5, 6, 3] y podrían ser extendidos y generalizados para encontrar dichas propiedades a partir de las propuestas realizadas en este trabajo.

Una continuación natural de este desarrollo sería un análogo para un sistema tridimensional, que sólo ha sido tratado por Zwanzig [45] para un sistema simétrico y sin campos externos.

También la extensión para canales periódicos sería posible al utilizar el coeficiente de difusión encontrado en este trabajo en conjunto con el teorema de Lifson-Jackson para sistemas periódicos [26].

El buscar perspectivas diferentes siempre plantea nuevos retos pero también resultados enriquecedores. En este caso un enfoque diferente

sería utilizar la teoría desarrollada por Dagdug *et al.* [13] en coordenadas generalizadas. Si bien Chávez *et al.* [11] ya han logrado recuperar los resultados conocidos en la literatura hasta el momento y han resuelto sistemas de gran interés como la difusión en un helicoide, aún no se ha incluido la influencia de campos externos.

Además se puede abordar la perspectiva de la integral de trayectoria de Feynman [16], de manera específica a través de la fórmula de Feynman-Kac que establece la conexión entre los procesos estocásticos y las ecuaciones diferenciales parciales parabólicas [22].

Un paso natural para el seguimiento de este trabajo sería la realización de simulaciones de dinámica Browniana con distintos parámetros, con el fin de establecer el rango de validez de las diferentes expresiones encontradas en esta tesis, dejando claro el margen de aplicabilidad.

Un claro complemento al trabajo realizado con los TMPA para sistemas cónicos asimétricos bajo la influencia de campos externos sería la implementación de simulaciones para las ecuaciones expresadas en cuadraturas propuestas en esta tesis.

Como quedó de manifiesto al encontrar los coeficientes de difusión efectivos y los tiempos de primer arribo, ambos bajo la influencia de campos externos, los cambios en el signo del potencial llevan a expresiones distintas, por lo que existe la posibilidad de diseñar y construir un dispositivo de selección de partículas que modifique su trayectoria dependiendo del *signo* del campo utilizado y su intensidad misma. La extensión a fronteras con formas del tipo sinusoidal podría inclusive llevar al diseño de trampas de partículas con un potencial adecuado.

Expresiones matemáticas útiles

A.1 Regla de Leibniz para integrales

La regla de Leibniz para integrales nos dice que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int_{a(x)}^{b(x)} f(x, t) dx \right) \\ = \int_{a(x)}^{b(x)} \frac{\partial f}{\partial t} dx + f(b(t), t) \cdot b'(t) - f(a(t), t) \cdot a'(t) \end{aligned} \tag{A.1}$$

A.2 Integral Gaussiana

La integral Gaussiana en términos de una constante α está dada por

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \tag{A.2}$$

donde podemos derivar respecto al parámetro para obtener otras formas útiles, por ejemplo

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ \Rightarrow - \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \end{aligned} \tag{A.3}$$

es decir

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (\text{A.4})$$

pero como el integrando de la expresión anterior es una función par, entonces

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (\text{A.5})$$

A.3 Producto de Cauchy para series de potencias

El producto de Cauchy para series de potencias está dada por una convolución discreta. Sean las series infinitas

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i \quad ; \quad \sum_{j=0}^{\infty} b_j x^j \quad (\text{A.6})$$

con coeficientes complejos

$$\{a_i\} \quad ; \quad \{b_j\} \quad (\text{A.7})$$

entonces el producto de las series (A.6) estará dado por

$$\left(\sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i \right) \left(\sum_{j=0}^{\infty} b_j x^j \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k a_l b_{k-l} x^k \quad (\text{A.8})$$

A.4 Relaciones de funciones hiperbólicas

Una pequeña lista de relaciones entre funciones hiperbólicas se presenta a continuación:

$$\cosh(x) + \sinh(x) = e^x \quad (\text{A.9})$$

$$\cosh(x) - \sinh(x) = e^{-x} \quad (\text{A.10})$$

$$\cosh^2(x) - \sinh^2(x) = 1 \quad (\text{A.11})$$

A.5 Series de Taylor

Las series de Taylor son representaciones de funciones analíticas. Se trata de sumas de potencias positivas infinitas convergentes. Para ello, la función $f(x)$ a representar debe ser de clase C^∞ , es decir, infinitamente diferenciable. Se desarrollan alrededor de un punto a

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n \quad (\text{A.12})$$

o de otro modo

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \frac{f'''(a)}{3!}(x-a)^3 + \dots \quad (\text{A.13})$$

Cuando el desarrollo se realiza alrededor de $a = 0$ también es llamada serie de Maclaurin y queda como sigue

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x)^n \quad (\text{A.14})$$

o también

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}x + \frac{f''(a)}{2!}x^2 + \frac{f'''(a)}{3!}x^3 + \dots \quad (\text{A.15})$$

Algunas series de Taylor

En este apartado se presentan series de Taylor utilizadas en este trabajo.

$$\operatorname{csch} x = \frac{1}{x} - \frac{x}{6} + \dots \quad (\text{A.16})$$

$$\operatorname{csch}^2 x = \frac{1}{x^2} - \frac{1}{3} + \frac{x^2}{15} + \dots \quad (\text{A.17})$$

$$\operatorname{coth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots \quad (\text{A.18})$$

$$\operatorname{coth}^2 x = -\frac{1}{x^2} + \frac{2}{3} + \frac{x^2}{15} + \dots \quad (\text{A.19})$$

$$-2x \operatorname{coth} x \operatorname{csch}^2 x = \frac{2}{x^2} + \frac{2x^2}{15} + \dots \quad (\text{A.20})$$

A.6 Ecuación de Smoluchowski-Chapman-Kolmogorov

La ecuación de Smoluchowski-Chapman-Kolmogorov es:

$$f(x_k|x_i) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x_k|x_j)f(x_j|x_i)dx_j \quad (\text{A.21})$$

El propagador $p(x, t|x_0)$ de una partícula Browniana, pudiendo reescribirse como $p(x, t|x_0, 0)$ representa la probabilidad de que dicha partícula se encuentre en la posición x al tiempo t dado que al tiempo $t = 0$ se encontraba en la posición x_0 .

Si ahora sustituimos las funciones de densidad que hemos estado trabajando por el propagador, y tenemos tres tiempos ordenados consecutivos $t_1 < t_2 < t_3$, podemos ver que para poder pasar del estado x_1 al tiempo t_1 al estado x_3 al tiempo t_3 necesariamente debe existir algún estado x_2 al tiempo t_2 .

Esto puede interpretarse como una condición de continuidad del propagador, es decir, no puede haber huecos o discontinuidades entre los estados del mismo. Entonces, utilizando la ecuación SCK (A.21):

$$p[(x_3, t_3)|(x_1, t_1)] = \int_{-\infty}^{\infty} p[(x_3, t_3)|(x_2, t_2)]p[(x_2, t_2)|(x_1, t_1)]dx_2 \quad (\text{A.22})$$

Ahora bien, renombrando variables:

- $x_3 \rightarrow x$
- $t_3 \rightarrow t$
- $x_1 \rightarrow x_0$
- $t_1 \rightarrow 0$
- $x_2 \rightarrow y$

escribimos:

$$p[(x, t)|(x_0, 0)] = \int_{-\infty}^{\infty} p[(x, t)|(y, t_2)]p[(y, t_2)|(x_0, 0)]dy \quad (\text{A.23})$$

luego, haciendo uso de una notación más compacta y omitiendo los tiempos de las variables fijas (condicionales):

$$p(x, t|x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x, t|y)p(y, 0|x_0)dy \quad (\text{A.24})$$

Que es la ecuación SCK para el propagador.

Referencias

- [1] G. Arfken, H. Weber y F. Harris E. *Mathematical Methods for Physicists*. 7.^a ed. Academic Press, Inc., 2012. 1220 págs. ISBN: 978-0-12-384654-9.
- [2] N. H. Asmar. *Partial Differential Equations with Fourier Series and Boundary Value Problems*. 2.^a ed. Upper Saddle River, N. j: Prentice Hall College Div, 14 de mayo de 2004. ISBN: 978-0-13-148096-4.
- [3] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug y S. M. Bezrukov. «A new insight into diffusional escape from a biased cylindrical trap». En: *The Journal of Chemical Physics* 147.10 (11 de sep. de 2017), pág. 104103. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.5002127](https://doi.org/10.1063/1.5002127).
- [4] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug y S. M. Bezrukov. «Discriminating between Anomalous Diffusion and Transient Behavior in Microheterogeneous Environments». En: *Biophysical Journal* 106.2 (21 de ene. de 2014). Publisher: Elsevier, págs. L09-L11. ISSN: 0006-3495. DOI: [10.1016/j.bpj.2013.12.013](https://doi.org/10.1016/j.bpj.2013.12.013).
- [5] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug y S. M. Bezrukov. «First passage, looping, and direct transition in expanding and narrowing tubes: Effects of the entropy potential». En: *The Journal of Chemical Physics* 147.13 (3 de oct. de 2017), pág. 134104. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.4993129](https://doi.org/10.1063/1.4993129).

- [6] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug y S. M. Bezrukov. «Mean Direct-Transit and Looping Times as Functions of the Potential Shape». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 121.21 (1 de jun. de 2017), págs. 5455-5460. ISSN: 1520-6106. DOI: [10.1021/acs.jpcb.7b04037](https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b04037).
- [7] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug y S. M. Bezrukov. «Range of applicability of modified Fick-Jacobs equation in two dimensions». En: *The Journal of Chemical Physics* 143.16 (23 de oct. de 2015). Publisher: American Institute of Physics, pág. 164102. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.4934223](https://doi.org/10.1063/1.4934223).
- [8] R. M. Bradley. «Diffusion in a two-dimensional channel with curved midline and varying width: Reduction to an effective one-dimensional description». En: *Physical Review E* 80.6 (31 de dic. de 2009). Publisher: American Physical Society, pág. 061142. DOI: [10.1103/PhysRevE.80.061142](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.061142).
- [9] R. Brown. «A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies». En: *Philosophical Magazine Series 2* 4.21 (1828), págs. 161-173. ISSN: 1941-5850. DOI: [10.1080/14786442808674769](https://doi.org/10.1080/14786442808674769).
- [10] P. S. Burada. «Entropic transport in confined media». Tesis doct. Augsburg, Germany: Universität Augsburg, mayo de 2008. 98 págs.
- [11] Y. Chávez, G. Chacón-Acosta y L. Dagdug. «Effects of curved midline and varying width on the description of the effective diffusivity of Brownian particles». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 30.19 (abr. de 2018). Publisher: IOP Publishing, pág. 194001. ISSN: 0953-8984. DOI: [10.1088/1361-648X/aaba0d](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaba0d).
- [12] Y. Chávez Bolaños. «Estudio de la difusión en tubos de geometría compleja». Master. Ciudad de México, México: Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa., nov. de 2014. 99 págs.

- [13] L. Dagdug, A. A. García-Chung y G. Chacón-Acosta. «On the description of Brownian particles in confinement on a non-Cartesian coordinates basis». En: *The Journal of Chemical Physics* 145.7 (16 de ago. de 2016). Publisher: American Institute of Physics, pág. 074105. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.4960652](https://doi.org/10.1063/1.4960652).
- [14] A. Einstein. «On the Motion of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid, as Required by the Molecular Kinetic Theory of Heat». En: *Annalen der Physik* 322.8 (1905), págs. 549-560. ISSN: 1521-3889. DOI: [10.1002/andp.19053220806](https://doi.org/10.1002/andp.19053220806).
- [15] G. Escarela Pérez. *Modelos de supervivencia*. México, D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa., 2006.
- [16] R. P. Feynman. «Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics». En: *Reviews of Modern Physics* 20.2 (1 de abr. de 1948). Publisher: American Physical Society, págs. 367-387. DOI: [10.1103/RevModPhys.20.367](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.20.367).
- [17] D. A. Fick. «V. On liquid diffusion». En: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1855). DOI: [10.1080/14786445508641925](https://doi.org/10.1080/14786445508641925).
- [18] I. Gradshteyn e I. Ryzhik. *Table of Integrals, Series, and Products*. Ed. por A. Jeffrey y D. Zwillinger. 7th. Academic Press, Inc., 2007. 1200 págs. ISBN: 978-0-12-373637-6.
- [19] S. de Groot y P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. New York, USA: Dover Publications, Inc. 510 págs.
- [20] P. Hänggi, F. Marchesoni y F. Nori. «Brownian motors». En: *Annalen der Physik* 14.1 (17 de feb. de 2005), págs. 51-70. ISSN: 1521-3889. DOI: [10.1002/andp.200410121](https://doi.org/10.1002/andp.200410121).
- [21] M. H. Jacobs. «Diffusion Processes». En: *Diffusion Processes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1935, págs. 1-145.
- [22] M. Kac. «On Some Connections between Probability Theory and Differential and Integral Equations». En: *Proceedings of the Second Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*. ISSN: 0097-0433. The Regents of the University of California, 1951.

- [23] P. Kalinay y J. K. Percus. «Projection of two-dimensional diffusion in a narrow channel onto the longitudinal dimension». En: *The Journal of Chemical Physics* 122.20 (2005), pág. 204701. ISSN: 00219606. DOI: [10.1063/1.1899150](https://doi.org/10.1063/1.1899150).
- [24] P. Kalinay. «Effective one-dimensional description of confined diffusion biased by a transverse gravitational force». En: *Physical Review E* 84.1 (jul. de 2011), pág. 011118. ISSN: 1539-3755. DOI: [10.1103/PhysRevE.84.011118](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.011118).
- [25] D. S. Lemons y A. Gythiel. «Paul Langevin’s 1908 paper “On the Theory of Brownian Motion” [“Sur la théorie du mouvement brownien,” C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 (1908)]». En: *American Journal of Physics* 65.11 (1 de nov. de 1997). Publisher: American Association of Physics Teachers, págs. 1079-1081. ISSN: 0002-9505. DOI: [10.1119/1.18725](https://doi.org/10.1119/1.18725).
- [26] S. Lifson y J. L. Jackson. «On the Self-Diffusion of Ions in a Polyelectrolyte Solution». En: *The Journal of Chemical Physics* 36.9 (1 de mayo de 1962). Publisher: American Institute of Physics, págs. 2410-2414. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.1732899](https://doi.org/10.1063/1.1732899).
- [27] R. M. Mazo. *Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics, and Applications*. Publication Title: Brownian Motion. Oxford University Press, 2002. ISBN: 978-0-19-170562-5.
- [28] F. W. J. Olver y col., eds. *Nist handbook mathematical functions — Abstract analysis*. Cambridge University Press, 2010. 968 págs. ISBN: 978-0-521-14063-8.
- [29] L. Onsager. «Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.» En: *Physical Review* 37.4 (feb. de 1931), págs. 405-426. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.37.405](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405).
- [30] I. Pineda, J. Alvarez-Ramirez y L. Dagdug. «Diffusion in two-dimensional conical varying width channels: Comparison of analytical and numerical results». En: *The Journal of Chemical Physics* 137.17 (5 de nov. de 2012). Publisher: American Institute of Physics, pág. 174103. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.4761826](https://doi.org/10.1063/1.4761826).

- [31] I. Pineda y L. Dagdug. «Projection of two-dimensional diffusion in narrow asymmetric channels onto the longitudinal direction». En: *AIP Conference Proceedings* 1579.1 (14 de ene. de 2014). Publisher: American Institute of Physics, págs. 121-129. ISSN: 0094-243X. DOI: [10.1063/1.4862426](https://doi.org/10.1063/1.4862426).
- [32] I. Pineda Calderón. «Sobre la difusión en sistemas confinados: Una aproximación al estudio de difusión en canales». Tesis doct. Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa., 2013.
- [33] S. Redner. *A Guide to First-Passage Processes*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. ISBN: 978-0-521-65248-3. DOI: [10.1017/CB09780511606014](https://doi.org/10.1017/CB09780511606014).
- [34] D. Reguera y J. M. Rubí. «Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers». En: *Physical Review E* 64.6 (nov. de 2001), pág. 061106. ISSN: 1063-651X. DOI: [10.1103/PhysRevE.64.061106](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.061106).
- [35] M. K. Riahi y col. «Identifying short- and long-time modes of the mean-square displacement: An improved nonlinear fitting approach». En: *AIP Advances* 9.5 (1 de mayo de 2019). Publisher: American Institute of Physics, pág. 055112. DOI: [10.1063/1.5098051](https://doi.org/10.1063/1.5098051).
- [36] K. F. Riley, M. P. Hobson y S. J. Bence. *Mathematical Methods for Physics and Engineering: A Comprehensive Guide*. Cambridge University Press, mar. de 2006. ISBN: 978-0-521-86153-3 978-0-511-81076-3 978-0-521-67971-8. DOI: [10.1017/CB09780511810763](https://doi.org/10.1017/CB09780511810763).
- [37] L. F. Rincón. *Introducción a la probabilidad*. 1.^a ed. Temas de matemáticas. México, D.F.: Las prensas de Ciencias, 2015. 514 págs. ISBN: 978-607-02-6333-0.
- [38] I. Ryzhik e I. Gradshteyn. *Table of Integrals, Series, and Products*. Ed. por A. Jeffrey. London: Academic Press, Inc., 1980.
- [39] M. von Smoluchowski. «Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen». En: *Annalen der Physik* 326.14 (1906), págs. 756-780. ISSN: 00033804. DOI: [10.1002/andp.19063261405](https://doi.org/10.1002/andp.19063261405).

- [40] M. Smoluchowski. «Studien über Molekularstatistik von Emulsionen und deren Zusammenhang mit der Brown'schen Bewegung». En: *Pisma Mariana Smoluchowskiego* 2.1 (1927), págs. 399-421.
- [41] A. Szabo, K. Schulten y Z. Schulten. «First passage time approach to diffusion controlled reactions». En: *The Journal of Chemical Physics* 72.8 (15 de abr. de 1980). Publisher: American Institute of Physics, págs. 4350-4357. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.439715](https://doi.org/10.1063/1.439715).
- [42] N. Wiener. *Norbert Wiener: Collected Works, Volume 1*. Ed. por P. Masani. Vol. 1. 4 vols. Mathematicians of Our Time 10. MIT Press, 1976. 761 págs. ISBN: 978-0-262-23070-4.
- [43] G. H. Weiss. «First Passage Time Problems in Chemical Physics». En: *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1967, págs. 1-18. ISBN: 978-0-470-14015-4.
- [44] H.-X. Zhou y R. Zwanzig. «A rate process with an entropy barrier». En: *The Journal of Chemical Physics* 94.9 (1 de mayo de 1991), págs. 6147-6152. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.460427](https://doi.org/10.1063/1.460427).
- [45] R. Zwanzig. «Diffusion past an entropy barrier». En: *The Journal of Physical Chemistry* 96.10 (1992), págs. 3926-3930. DOI: [10.1021/j100189a004](https://doi.org/10.1021/j100189a004).