



Universidad Autónoma Metropolitana
Campus Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE
DIFUSIÓN: ABSORCIÓN SELECTIVA
EN DIVERSAS GEOMETRÍAS

Proyecto de Investigación Teórica de Servicio Social

Jason B. Peña Muñoz
2173010987

Asesor: Dr. Leonardo Dagdug Lima

Índice

1	Difusión: Teoría microscópica	3
1.1	Caminata aleatoria en 1D	4
1.2	Caminata aleatoria 2D-3D	10
1.3	Generalización de Caminata Aleatoria en 1D	12
2	Difusión Macroscópica	15
2.1	Ecuaciones de Fick	15
2.2	El Modelo de Langevin	19
2.3	Ecuación de Difusión con Arrastre	27
2.4	Interpretación Geométrica de la Ecuación de Difusión	30
2.5	Solución a las Ecuaciones de Fick	30
2.5.1	Separación de Variables	30
2.5.2	Solución por Transformada de Fourier	33
2.5.3	Método de Reflexión y Superposición	41
2.6	Función de Green	47
2.7	Condiciones a la Frontera	48
2.8	Fuentes Instantáneas	49
2.9	Segunda Ecuación de Fick y la Ecuación de Calor	53
3	Ecuaciones de Fick: Estado Estacionario	54
3.1	Difusión a través de una hoja plana	54
3.1.1	Evaporación hacia la Atmósfera	59
3.1.2	Constante de Permeabilidad	63
3.1.3	Coefficiente de Difusión como Función Arbitraria	66
3.1.4	Membrana Compuesta de N Capas	67
3.2	Difusión en un Cilindro	69
3.2.1	Evaporación hacia la Atmósfera	73
3.3	Difusión en una Esfera	79
3.3.1	Evaporación hacia la Atmósfera	83
3.3.2	Difusión hacia un Absorbente Esférico	90
3.4	Difusión hacia un Disco Absorbente (Disco de Weber)	93
3.5	Difusión hacia una Banda Absorbente	100
3.6	Difusión hacia un Elipsoide Absorbente	105
3.7	Difusión Acoplada a una Reacción Química	110
4	Difusión en Sistemas Biológicos	113
4.1	Difusión hacia N Discos Absorbentes en una Esfera	113
4.2	Difusión hacia N Aperturas Circulares en una Pared Plana	118
4.3	Difusión hacia N Discos Absorbentes en un Elipsoide	122

4.4	Selectividad de Absorción a través de Superficies Esféricas . . .	124
4.5	Difusión hacia N Absorbentes Elípticos en una Esfera	126
4.5.1	Efecto de Interferencia entre Receptores Próximos . . .	126
4.5.2	Efecto de Interferencia entre Receptores Parcialmente Absorbentes	128
4.5.3	Receptores de Diferentes Geometrías	137
4.6	Diferentes Modelos de Receptores en una Célula	144
4.6.1	Efecto de Interferencia y Selectividad	144
4.6.2	Selectividad en Receptores Circulares	146
4.6.3	Selectividad en Receptores Elípticos	147
4.6.4	Selectividad en Receptores Cuadrados	149
4.6.5	Selectividad en Receptores Hexagonales	150
4.6.6	Una Primera Suposición sobre la Geometría de Recep- tores	151
4.7	El Formalismo de una Geometría Preferencial	153
4.7.1	Receptores circulares y elípticos con la misma área . . .	153
4.7.2	Mismo número de receptores y área idéntica	157
A	Probabilidad	158
A.1	Distribución Binomial	159
A.2	Distribución Gaussiana	163
A.3	Distribución de Poisson	166
A.4	Distribución de Maxwell- Boltzmann	169
B	Corriente de Difusión de N Discos Absorbentes	171
C	Expansión de Taylor para Receptores Elípticos	173
C.1	Términos de Aproximación en la ecuación (4.88)	173
C.2	Términos de Aproximación en la ecuación (4.99)	174
C.3	Términos de Aproximación en la ecuación (4.104)	175
C.4	Términos de Aproximación en la ecuación (4.109)	177
D	Códigos	178
D.1	Caminante Aleatorio en 2 y 3 Dimensiones	178
	Referencias	181

Caminatas Aleatorias en Biología

Una perspectiva de la difusión

La *difusión* es la migración aleatoria de moléculas o partículas pequeñas como consecuencia del movimiento causado por energía térmica y resultado de choques al azar con las moléculas vecinas del medio en el que se encuentran. Es decir, las colisiones, junto con la agitación térmica dictan el movimiento de la partícula, este movimiento es continuo e irregular y debido a la definición de *movimiento browniano*¹ se puede decir entonces que la difusión implica la existencia de movimiento browniano. Mientras más choques tenga una partícula más se moverá pero no necesariamente tendrá un mayor desplazamiento del punto considerado como inicial. Se considera, por supuesto, que el medio es considerablemente mayor al tamaño de las partículas de estudio. Este fenómeno ocurre en sistemas libres o confinados². Particularmente, la difusión en sistemas confinados es de gran interés para la comunidad científica por su cercanía a los modelos biológicos y la gran variedad de características estructurales y materiales que se le pueden atribuir de forma teórica o que pueden ser encontradas en la naturaleza.

Los sistemas biológicos, como ya se sabe, son sumamente complejos y dinámicos, su estructura de funcionamiento es tan impresionante como su organización y jerarquía, pero son estas grandes propiedades las mismas que hacen un tanto complicado su estudio. Por esa razón, muchas veces es difícil poder sintetizar la información involucrada en este tipo de problemas para después ser resueltos por ciencias como la física. A pesar de esto, los modelos de transporte de materia a través de la difusión confinada ofrecen un panorama considerable para la descripción de los mismos ya que el traslado de sustancias en las transformaciones químicas y biológicas es evidente, por ejemplo, en las membranas celulares que, además de ofrecer protección a la célula, regulan el paso de nutrientes y sustancias tóxicas a través de una bicapa compuesta de proteínas que le da forma e interactúa con el exterior. Las paredes *fronterizas* en la célula pueden tener propiedades independientes en la capa externa e interna, logrando de esta forma características óptimas para interactividad en los dos medios, el medio celular propio y el medio exterior. Los responsables de esta tarea dentro de la membrana celular son los

¹Movimiento completamente aleatorio de partículas inmersas en un fluido. El movimiento browniano puede ser encontrado con frecuencia en la teoría probabilística.

²Un sistema es una parte del espacio que sirve como objeto de estudio. En el caso de sistemas *confinados* o *aislados* surge de inmediato el concepto de limitaciones espaciales que comúnmente se representan con paredes fronterizas atribuidas con diferentes propiedades.

canales biológicos que se clasifican por las sustancias que deben transportar. Algunos de los principales canales biológicos son los canales iónicos, las porinas, las uniones hendidura y los poros nucleares. En específico, los *canales iónicos* tienen la habilidad de abrirse y cerrarse como respuesta a señales químicas o mecánicas sin mencionar que la interacción electrostática entre la superficie del conducto y el canal mismo es fundamental en la aceptación o rechazo de ciertos iones en determinadas estructuras de enlace³[7]. Otro ejemplo de difusión en la biología está en las neuronas, células del sistema nervioso. Entre cada una de las neuronas existe un espacio y una parte de este espacio es el *espacio sináptico* mediante el cual viaja información a través las sustancias neurotransmisoras. Las dendritas, que se encuentran cerca del cuerpo celular, tienen ancladas *espinas dendríticas*, estas partes externas se ocupan de la toma de los neurotransmisores permitiendo la dispersión de impulsos nerviosos entre las células, dicha dispersión da lugar al funcionamiento del sistema nervioso. Las espinas dendríticas son selectivas, actúan como un “filtro” para ciertas moléculas, incluso poseen organelos que son capaces de cambiar la densidad proteica como respuesta a la alteración de la frecuencia de información recibida y de esta forma mantener una actividad neuronal constante. Además, su configuración interna (geometría) modifica la propagación de actividad eléctrica. Se entiende entonces que existen complicados procesos eléctricos dentro de ellas que son de suma importancia para el procesamiento de información neuronal.⁴[8]

Sin duda los sistemas biológicos tienen un gran por venir en la física y en particular los modelos de difusión en sistemas confinados nos dan una perspectiva de la situación en los fenómenos de transporte que interesan a la comunidad científica. El estudio de estos sistemas puede ser muy complicado por tratarse de un número grande de partículas, el tipo de fronteras que involucra y su geometría. Para comenzar el análisis es conveniente estudiar primero sistemas simples y abiertos para entender su funcionamiento y relación con la teoría probabilística, termodinámica y física estadística. El sistema con movimiento irregular y continuo más simple a estudiar es la caminata aleatoria en una dimensión.

³[7] Bruce Alberts, Karen Hopkin, Alexander D Johnson.(2019) (Unit 4.3) Essential Cell Biology: W. W. Norton and Company.

⁴[8] Shah, M. M. (2014). Dendrites. Encyclopedia of the Neurological Sciences, 970. doi:10.1016/b978-0-12-385157-4.00056-7

1 Difusión: Teoría microscópica

Se dice que una partícula a una temperatura absoluta T tiene, en promedio, una energía cinética $\frac{1}{2}K_B T$ asociada con el movimiento a lo largo de una dirección determinada.⁵ Es fácil ver que cuando la temperatura aumenta también aumenta su energía cinética, y sucede lo contrario cuando la temperatura disminuye. Sin embargo, una partícula puede moverse de muchas formas, podría moverse en cierta dirección, rotar e incluso vibrar. En el contexto del desarrollo de la termodinámica lo que se mide con la temperatura T es el promedio de energía cinética traslacional de un conjunto de moléculas, así que la relación será con el movimiento traslacional únicamente.

Si se tiene una partícula con masa m y velocidad v_x en el eje x , la mecánica clásica nos dice que su energía cinética es $K = mv_x^2/2$ esta cantidad puede tener fluctuaciones pero en promedio $\langle mv_x^2/2 \rangle = K_B T/2$. En el caso de coordenadas cartesianas en 3 dimensiones la asignación sería como sigue

$$\begin{aligned}v_x &\rightarrow \frac{1}{2}K_B T \\v_y &\rightarrow \frac{1}{2}K_B T \\v_z &\rightarrow \frac{1}{2}K_B T\end{aligned}$$

Esto permite establecer las siguientes relaciones

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{K_B T}{m} \quad (1.1)$$

$$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{K_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

La ecuación (1.2) se puede utilizar para estimar la velocidad instantánea de una partícula y el primer ejemplo que generalmente se presenta es la estimación de velocidad de la proteína *Lisozima*⁶, pero puede usarse en conjuntos moleculares.

El peso molecular de la proteína de Lisozima es $1.4 \times 10^4 g$. Por otro lado se sabe que el *Número de Avogadro*, de forma aproximada, es $N_a = 6.0 \times 10^{23}$.

⁵ K_B es la constante de Boltzmann, un factor de proporcionalidad entre temperatura y unidades de energía. Su valor en *SI* es $K_B = 1.380649 \times 10^{-23} JK^{-1}$ mientras que en *cgs* es $K_B = 1.380649 \times 10^{-16} ergK^{-1}$; $erg = gcm^2s^{-2}$

⁶La *Lisozima* es una enzima que daña células bacterianas a través de la catalización de hidrólisis.

Haciendo la división del peso molecular entre N_a se determina el peso una sola molécula

$$m = 2.3 \times 10^{-20} g$$

Se necesita el producto $K_B T$. Si se establece que la temperatura sea $T = 300^\circ$ tenemos entonces

$$K_B T = 4.14 \times 10^{-14} gcm^2s^{-2}$$

Sustituyendo en la ecuación (1.2) se tiene que la velocidad instantánea de esta molécula en la dirección i es

$$\langle v_i^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{4.14 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-20}}} cm/s$$

$$\langle v_i^2 \rangle^{1/2} = 1.3 \times 10^3 cm/s$$

Este primer ejemplo parece trivial pero creo que es importante para comprender el significado de los postulados de esta teoría.

Como la molécula no viaja en el vacío se mueve de forma aleatoria a través de medio, la trayectoria que toma depende directamente de las condiciones del sistema.

1.1 Caminata aleatoria en 1D

Una caminata aleatoria es un proceso general que involucra hacer pasos sucesivos y aleatorios. La trayectoria que resulta de una partícula al hacer estos pasos es considerada como una caminata aleatoria.

Supongamos que se tiene una partícula en una posición inicial r_0 , después de cierto tiempo t se encuentra en r_1 , entonces el desplazamiento está dado como sigue

$$d_1 = |r_1 - r_0|$$

Después de un intervalo de tiempo igual al primero ahora se encuentra en r_2 y su desplazamiento desde el punto inicial r_0 es

$$d_2 = |r_2 - r_0|$$

En general cuando una partícula está sujeta a una caminata aleatoria puede ocurrir uno de los siguientes escenarios con una probabilidad determinada: $d_1 > d_2$, $d_2 > d_1$, $d_1 = d_2$ o, después de n pasos $d_n = 0$.

Una caminata aleatoria que asegura regresar al punto de inicio se conoce como una *caminata aleatoria recurrente* y en una y dos dimensiones es muy probable que esto suceda. Mientras que una caminata que tiene una probabilidad positiva de que nunca regrese a su posición inicial es considerada como una *caminata aleatoria transitoria*, este caso es más visto en dimensiones altas, puede atribuirse a que en más dimensiones ($D \geq 3$) el espacio a explorar sea más grande, aunque ambos sean infinitos en su dominio, una recta en los dos sentidos o el espacio en las tres vertientes. Esto en un sentido de apreciación un tanto abstracto es parte del razonamiento de *Georg Cantor* en su demostración de que existen infinitos mayores a otros, no indagaré más en este tema.

Matemáticamente se pueden tener caminatas aleatorias en múltiples dimensiones bajo diferentes configuraciones y distintas reglas. Probablemente uno de los ejemplos más sencillos es la caminata aleatoria en los enteros o múltiplos de una cantidad arbitraria δ . Así, la forma en la que se puede simplificar el problema es haciéndolo en una dimensión. Se propone que las partículas comiencen en $x = 0$ cuando $t = 0$. Las reglas que deben de seguir son las siguientes

1. Cada partícula se mueve a la izquierda o a la derecha cada τ segundos. Si tiene una velocidad v_x entonces de la mecánica elemental la distancia que habrá recorrido es⁷ $\delta = \pm v_x \tau$
2. La probabilidad de ir hacia la derecha es $1/2$ y la probabilidad de ir hacia la izquierda es $1/2$. Los pasos sucesivos en las partículas son estadísticamente independientes.⁸
3. El movimiento de una partícula es independiente de las otras y no tienen interacción entre ellas.

⁷Se considera a δ y τ como constantes, pero podrían depender de las características de la partícula y el medio en el que se encuentra.

⁸La ocurrencia de un evento no afecta a los subsecuentes.

Decidí reproducir una imagen de caminante aleatorio en la *figura 1* para tener una mejor apreciación del fenómeno.

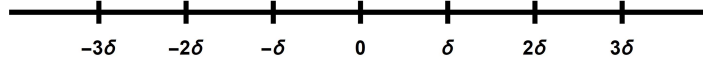


Figura 1: Recta por la que las partículas se mueven de forma aleatoria en pasos de $\pm\delta$ con probabilidad $1/2$ cada uno

Estas tres reglas tienen dos consecuencias directas.

La primera es que en promedio las partículas se mantienen en 0. Esta característica puede apreciarse de dos formas distintas.

Sea f_i el resultado del sistema después de n pasos. f_i es considerada una variable aleatoria, es decir, no está definida hasta que el movimiento se toma y como ya se estableció tiene un 50 % de probabilidad de ser $-\delta$ y otro 50 % de ser δ . Calculo el promedio de esta variable como se hace usualmente

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n) \quad (1.3)$$

$$\langle f_i \rangle = \frac{1}{2}(+1) + \frac{1}{2}(-1) = 0$$

La suma de los primeros n eventos nos dará la posición de la partícula i -ésima

$$f_1 + f_2 + f_3 + \dots + f_n = x_i(n)$$

Si se hace el movimiento una vez entonces f_1 puede tomar los valores δ y $-\delta$. Por otro lado f_2 tiene 25 % de probabilidad de ser -2δ , 25 % de probabilidad de ser 2δ y 50 % de probabilidad de ser 0. El valor esperado o promedio de $x_i(n)$ es equivalente a calcular el valor promedio del lado izquierdo de la última ecuación

$$\langle x_i(n) \rangle = \sum_{j=1}^n \langle f_j \rangle$$

Debido al cálculo del valor promedio de f_i la conclusión es inmediata. El segundo razonamiento es el siguiente

Supongamos que la posición de la partícula i después del paso n es $x_i(n)$. Como los pasos están definidos de tal forma que el desplazamiento es $|\delta| = v_x \tau$ entonces se puede afirmar que la posición de la misma partícula un paso atrás, en $n - 1$, difiere por $\pm \delta$ y que se puede escribir

$$x_i(n) = x_i(n - 1) \pm \delta \quad (1.4)$$

En donde hay el signo $+$ será designado a la mitad de las partículas y el signo $-$ a la otra mitad. Sustituyendo la ecuación (1.4) en (1.3) se tiene que el promedio es

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i(n - 1) \pm \delta]$$

La suma sobre $\pm \delta$ es 0 porque $N/2$ veces tendrá signo positivo y $N/2$ veces signo negativo. Así

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

Y por transitividad

$$\langle x(n) \rangle = \langle x(n - 1) \rangle \quad (1.5)$$

La posición promedio es entonces independiente del número de pasos y como comienzan en $x = 0$ ($\langle x(n) \rangle = 0$) la posición promedio se conserva.

La segunda consecuencia es que la *media cuadrática* del desplazamiento es proporcional a \sqrt{t} . La media cuadrática se define como sigue

$$c_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N c_j^2}$$

Entonces en el desplazamiento tendremos que

$$|\delta|_{rms} \sim \sqrt{t}$$

Para saber que tanto se dispersan las partículas, el mejor parámetro de medida es la media cuadrática del desplazamiento $\langle x^2(n) \rangle^{1/2}$, la razón es

debida a que si solo consideráramos el desplazamiento podríamos obtener sumas que resulten en 0. En vez de eso, queremos un número finito con relevancia física.

De forma explícita el cálculo de la media cuadrática en términos de (1.4) es

$$x_i^2(n) = x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2 \quad (1.6)$$

Calculando el promedio del cuadrado

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2(n) \quad (1.7)$$

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2]$$

Una vez más $N/2$ veces el segundo término tendrá signo positivo y $N/2$ veces tendrá signo negativo, queda

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i^2(n-1) + N\delta^2 \right)$$

Siendo

$$\langle x^2(n-1) \rangle = \sum_{i=1}^N x_i^2(n-1)$$

Entonces

$$\langle x^2(n) \rangle = \langle x^2(n-1) \rangle + \delta^2 \quad (1.8)$$

De la ecuación (1.8) se puede ver que si $n = 0$, como no hay pasos anteriores a este valor de n ; $\langle x^2(n-1) \rangle$ en 0 es 0

$$\langle x^2(0) \rangle = 0$$

Siguiendo una regla de recurrencia

$$\langle x^2(n) \rangle = n\delta^2 \quad (1.9)$$

De la forma en la que está expresado el número de pasos en el tiempo $t = n\tau$ se deduce que la *rms* del desplazamiento es proporcional a \sqrt{t} y por lo tanto la dispersión crece como la raíz del tiempo t .

Sustituyendo la relación del tiempo con n y τ se obtiene que

$$\langle x^2(t) \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{t}{\tau}} \delta \quad (1.10)$$

Este es un punto crucial; se define el *coeficiente de difusión* D ⁹

$$D \equiv \frac{\delta^2}{2\tau} \quad (1.11)$$

Esta es una deducción desde un proceso en los enteros, algunos autores definen este primer parámetro D como

$$D \equiv \lim_{\delta, \tau \rightarrow 0} \left(\frac{\delta^2}{2\tau} \right)$$

Con este nuevo parámetro se puede reescribir la ecuación (1.10)

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (1.12)$$

O de forma equivalente

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt} \quad (1.13)$$

El coeficiente de difusión caracteriza la migración de un grupo dado de partículas en cierto medio a cierta temperatura. Es importante mencionar que la *velocidad de difusión* no existe, la razón es que si se intenta definir la velocidad de difusión de forma clásica (dividiendo entre t) tendríamos

$$\frac{\langle x^2 \rangle^{1/2}}{t} = \sqrt{\frac{2D}{t}} \quad (1.14)$$

Y si además tuviéramos tiempos menores a τ , por la definición propia de δ la “velocidad aparente” sería mayor que v_x , lo cual no es posible. Este argumento se aprecia de mejor manera si se escribe la “velocidad aparente” en términos de v_x

$$v_a = \sqrt{\frac{2D}{t}} = v_x \sqrt{\frac{\tau}{t}}$$

⁹En unidades cgs $[D] = \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

Si $\tau > t$ entonces $\sqrt{\tau/t} > 1$, dejando sin duda que

$$v_a > v_x$$

A una partícula le toma poco tiempo recorrer distancias cortas pero le toma tiempos agigantados recorrer distancias mayores a las relativas a su escala “pequeña”

1.2 Caminata aleatoria 2D-3D

Las reglas para la caminata aleatoria en dimensiones más altas son las mismas que para $1D$ y los movimientos en las direcciones x , y y z son estadísticamente independientes. Se generaliza el resultado

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

$$\langle y^2 \rangle = 2Dt$$

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt$$

El cuadrado del desplazamiento es

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Al calcular el valor promedio de r^2 en dos y tres dimensiones se obtiene respectivamente

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt \tag{1.15}$$

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \tag{1.16}$$

De la simulación en dos dimensiones presentada en el libro se observa lo siguiente

- La partícula tiende a regresar a un mismo punto antes de explorar otra región.
- Cuando se va elige nuevas regiones para explorar completamente al azar.
- Una partícula que se mueve de forma aleatoria no tiende a moverse a regiones que no han sido ocupadas.
- Las nuevas “decisiones” no tienen ninguna relación con su trayectoria pasada.
- Su trayectoria no llena uniformemente el espacio.

Se recomienda revisar el apéndice A para un mejor entendimiento del desarrollo teórico de la difusión y su relación probabilística.

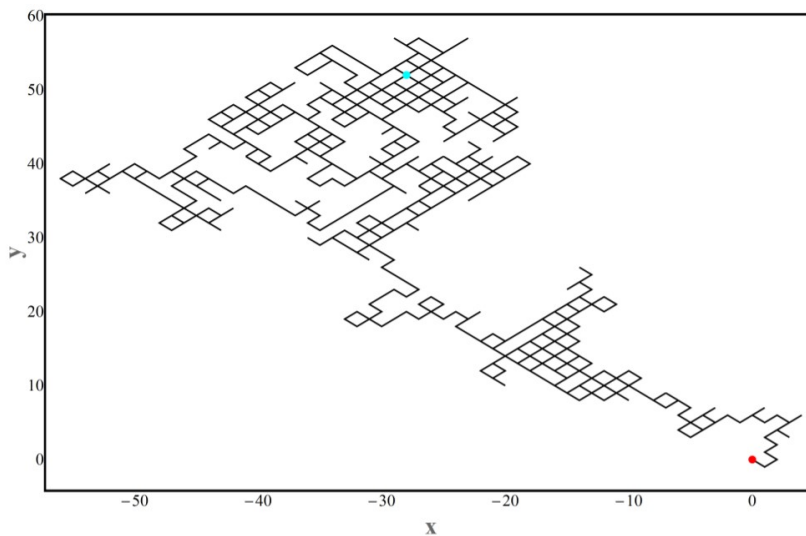


Figura 2: Trayectoria de caminante aleatorio en 2 dimensiones después de 1,000 pasos en el tiempo ($n=1000$). El punto rojo indica la posición de inicio, mientras que el punto azul determina la posición final de la partícula. La probabilidad de movimiento en un sentido de las dos direcciones (x,y) fue $1/2$

1.3 Generalización de Caminata Aleatoria en 1D

Una manera en la que se puede ver gráficamente el comportamiento de la probabilidad del movimiento de las partículas es haciendo la generalización del caminante aleatorio en una dimensión. Este proceso se logra al asignar una probabilidad de movimiento en una dirección arbitraria, no necesariamente $1/2$, como fue en el desarrollo de las secciones anteriores. Para comenzar, supongamos que la partícula, al igual que antes, se puede mover hacia la derecha con una probabilidad p y hacia la izquierda con una probabilidad q . Como se muestra en el apéndice A, la probabilidad de obtener un movimiento o el otro es 1, de donde se puede escribir $q = (p - 1)$. Según la *distribución binomial*, la probabilidad de obtener exactamente k veces el movimiento hacia la derecha en n intentos es

$$P(k; n, p) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad (\text{A.12})$$

Para conocer la posición de la partícula después de n movimientos considerando que el *ancho de paso* es δ , sumamos los pasos hacia la derecha y restamos los pasos a la izquierda, matemáticamente es

$$x(n) = (k - (n - k))\delta = (2k - n)\delta \quad (1.17)$$

Como ya se estudió la distribución en k y con el teorema adicional presentado en la distribución gaussiana que también puede ser aplicado aquí por ser un caso especial de la binomial, se puede conocer también la distribución de $x(n)$, comenzaré con el cálculo del promedio

$$\begin{aligned} \langle x(n) \rangle &= \langle (2k - n)\delta \rangle \\ &= (2\langle k \rangle - n)\delta \end{aligned}$$

$$\text{Sustituyendo } \langle k \rangle = np \quad (\text{A.14})$$

$$\langle x(n) \rangle = (2p - 1)n\delta \quad (1.18)$$

El proceso es análogo para el valor esperado del cuadrado del desplazamiento

$$\langle k^2 \rangle = \langle (2k - n)^2 \delta^2 \rangle$$

$$\langle k^2 \rangle = \langle (4k^2 - 4kn + n^2)\delta^2 \rangle = (4\langle k^2 \rangle - 4\langle k \rangle n + n^2)\delta^2 \quad (1.19)$$

En términos de n y p

$$\langle k^2 \rangle = n\delta^2 n(n + 4p - 4np - 4p^2 + 4np^2) \quad (1.20)$$

Estas ecuaciones permiten recuperar el caso anterior si $q = p = 1/2$. Sustituyendo en (1.18) y (1.20) se obtendrán las relaciones (1.9), $\langle x(n) \rangle = 0$. De la misma manera se obtiene la distribución para n muy grandes, según (A.18), la probabilidad es

$$P(k; n, p)dk = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(k-\mu)^2/2\sigma^2} dk$$

Que representa la probabilidad en valor de k en un rango determinado. Si se hace el cambio de variable $\sigma^2 = npq$, $\mu = np$, $k = (x + n\delta)/2\delta$; $dx = 2\delta dk$ y $p = q = 1/2$ se obtiene

$$P(x)dx = \left(\frac{\sqrt{2}e^{-x^2/2n\delta^2}}{\sqrt{n\pi}} \right) \left(\frac{1}{2\delta} \right) dx$$

Considerando que $D = \delta^2/2\tau$ y $n\tau = t$

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} dx \quad (1.21)$$

La ecuación (1.21) nos da la probabilidad de encontrar a la partícula en un dominio $x + dx$. El valor esperado de x y x^2 en la densidad continua es

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} dx$$

$$\langle x \rangle = 0 \quad (1.22)$$

De la misma manera

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} dx$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (1.23)$$

Es fácil ver que

$$\sigma^2 = 2Dt \quad (1.24)$$

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad (1.25)$$

Una vez establecidos estos postulados es posible estudiar las *leyes de Fick*¹⁰, una serie de ecuaciones diferenciales que describen el proceso de difusión de materia.

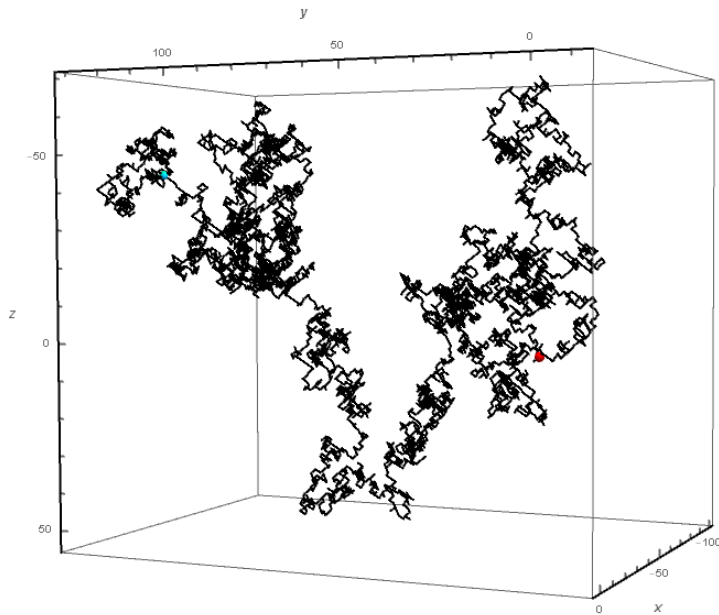


Figura 3: Trayectoria de caminante aleatorio en 3 dimensiones después de 18,500 pasos en el tiempo ($n = 18,500$). El punto rojo indica la posición inicial mientras que el punto azul determina la posición final de la partícula. La probabilidad de movimiento en ambos sentidos de las tres direcciones fue $1/2$

¹⁰Derivadas en 1855 por el médico alemán Adolf Fick. Estas ecuaciones sin duda son parte toral del desarrollo de la difusión y abren el panorama de esta teoría.

2 Difusión Macroscópica

2.1 Ecuaciones de Fick

Las ecuaciones de Fick describen la variación espacial y temporal de distribuciones no uniformes de partículas y su derivación se realiza a través de las caminatas aleatorias. La idea surge del flujo de partículas respecto a un punto de referencia en una dirección determinada. Supongamos que se tienen un número $N(x)$ de partículas de un lado de esta línea y número $N(x + \delta)$ del otro. Después de un paso en el tiempo recorriendo δ , la mitad de las partículas de lado derecho en $x + \delta$ se habrán movido a la izquierda (pasando por el punto de referencia establecido) y la mitad de lado izquierdo pasarán al lado derecho. El número neto de partículas que pasan a través de esta referencia es ¹¹

$$-\frac{1}{2}[N(x + \delta) - N(x)]$$

Y para obtener el flujo se opera de la forma usual: Número de elementos que cruzan la barrera de referencia dividida por el área disponible de migración, el área normal al medio de transporte, y el intervalo de tiempo en que se trasladan, analíticamente

$$J_x = -\frac{1}{2}[N(x + \delta) - N(x)]/A\tau \quad (2.1)$$

Para poder introducir el coeficiente de difusión $D = \delta^2/2\tau$ (1.11) multiplico y divido la ecuación (2.1) por δ^2

$$J_x = -\frac{\delta^2}{2\tau} \frac{1}{\delta} \left[\frac{N(x + \delta)}{A\delta} - \frac{N(x)}{A\delta} \right]$$

Además, el número de partículas dividido entre el área A por el paso δ es la densidad volumétrica (número de partículas por unidad de volumen) y es más comunente nombrada *concentración*; es evidente que la concentración es función de la posición, el lugar en el espacio donde se realiza la medición.

$$J_x = -\frac{D}{\delta} [C(x + \delta) - C(x)]$$

Aquí conviene recordar la definición formal de derivada parcial

¹¹La razón de factorizar un signo menos será más evidente adelantado el texto

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial x} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x + h, t) - f(x, t)}{h}$$

En la configuración cuando $\delta \rightarrow 0$ se tiene que

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) es la *primera ecuación de Fick*¹². De esta relación se pueden obtener algunas conclusiones muy valiosas.

Primero, si las partículas están uniformemente distribuidas la variación de la concentración en el espacio es cero ($\frac{\partial C}{\partial x} = 0$) y por transitividad J_x también es 0.

Cuando $J_x = 0$ la distribución no cambia en el tiempo y se dice que el sistema está en *equilibrio*

Un ritmo constante en la distribución de partículas se traduce en que

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \phi \text{ y } J_x = \xi \quad \phi, \xi \in \mathbb{R}$$

Este fenómeno ocurre cuando C es una función lineal en x ¹³.

Una de las condiciones que debe cumplirse es la conservación de materia. En este caso particular se dice que el número de partículas totales en el sistema se mantiene constante; las partículas no se crean ni se destruyen.

Para establecer esto con formalismo supongamos que se tiene una caja de área transversal A y longitud δ por lo que su volumen es $A\delta$. Tal como se muestra en la figura

Después de un intervalo de tiempo τ , con lo que dicta la ecuación (2.1), el número de partículas que entran es $J_x(x)A\tau$, mientras que el número de partículas que salen es $J_x(x + \delta)A\tau$, dada la conservación de materia se requiere que

$$\frac{1}{\tau} [C(t + \tau) - C(t)] = -\frac{1}{\delta} [J_x(x + \delta) - J_x(x)]$$

Usando la definición de derivada y haciendo el límite cuando $\tau \rightarrow 0$ al mismo tiempo que $\delta \rightarrow 0$

¹² $[J_x] = \text{partículas/cm}^2 \rightarrow [C] = \text{partículas/cm}^3$ ó $[J_x] = \text{moles/cm}^2 \rightarrow [C] = \text{moles/cm}^3$

¹³Dicho sistema puede ser obtenido si existe una fuente y un conducto absorbente con la misma tasa de emisión/absorción

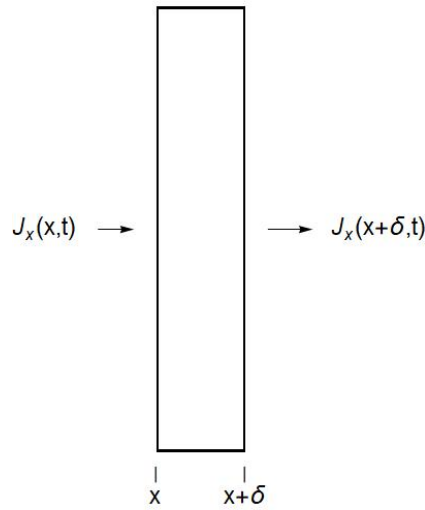


Figura 4: Transporte de partículas a través de una caja rectangular con área transversal A y longitud δ . Las partículas viajan de izquierda a derecha

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x}$$

Introduciendo la ecuación (2.2)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Esta es la *segunda ecuación de Fick*¹⁴ y al igual que la primera tiene algunas características que vale la pena mencionar.

Si la pendiente de descripción es constante $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ la concentración es estacionaria, es decir, entran tantas partículas en un lugar de baja concentración como salen de un espacio de alta concentración.

Nos dice como una distribución no uniforme de reacomoda por si sola en un intervalo de tiempo.

Para dimensiones más altas, la generalización de las ecuaciones (2.2) y (2.3) son

¹⁴La segunda ecuación de Fick tiene una gran similitud con la *ecuación de calor* comúnmente estudiada en las ecuaciones diferenciales parciales

Primera ecuación de Fick generalizada

$$\vec{J} = -D\nabla C \quad (2.4)$$

Segunda ecuación de Fick generalizada

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \quad (2.5)$$

Cuando se tiene simetría esférica

$$J_r = -D\frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial C}{\partial r}\right) \quad (2.7)$$

Si se combinan las ecuaciones (2.4) y (2.5) se obtiene

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} \quad (2.8)$$

Ecuación de continuidad o *ecuación de conservación*. La ecuación (2.8) nos dice que el cambio de partículas dentro de un volumen es igual a la divergencia del flujo. En la interpretación de divergencia como campo vectorial; es la cantidad en un punto del espacio que mide el flujo saliente (sumidero) o entrante (fuente).

Es importante introducir el concepto de corriente en el estudio de la difusión¹⁵

$$I = \hat{A} \cdot \vec{J} \quad (2.9)$$

Y su relación con la concentración es

$$I = -AD\nabla C \quad (2.10)$$

Si se tiene la ecuación de difusión en un sistema determinado. \vec{J} e I son inmediatas.

¹⁵Las unidades de I son $[I] = s^{-1}$

2.2 El Modelo de Langevin

El modelo de *Langevin*¹⁶ describe el movimiento de una partícula browniana en una dimensión. Dentro de el se considera que son 2 fuerzas las que actúan sobre la partícula.

Fuerza debido al arrastre viscoso, que es de caracter disipativo y como es natural es la mecánica clásica, es proporcional a la velocidad ($f_v \sim \xi v$) y opuesta al movimiento.

Fuerza estocástica $f(t)$, consecuencia de las colisiones con el medio que experimenta la partícula browniana.

En esta formulación toma gran importancia el *Teorema de fluctuación por disipación*¹⁷. El teorema de fluctuación permite calcular *propiedades de transporte* como el coeficiente de difusión D y la viscosidad del medio η . Establece que la respuesta de un sistema debido a perturbaciones externas está expresada en términos de la fluctuación de las propiedades del sistema en equilibrio térmico. [13]

Por otro lado es importante definir la *función de correlación* que da información de la relación de variables aleatorias \mathcal{F} y \mathcal{G} . De cierta forma nos dice que tan rápido la partícula olvida sus propiedades iniciales. Se define rigurosamente como sigue [12]

$$f_{\mathcal{F}\mathcal{G}} = \langle \mathcal{F}\mathcal{G} \rangle - \langle \mathcal{F} \rangle \langle \mathcal{G} \rangle \quad (2.11)$$

Si \mathcal{F} y \mathcal{G} son independientes se espera que la función $f_{\mathcal{F}\mathcal{G}}$ desaparezca

$$f_{\mathcal{F}\mathcal{G}} = \sum_a \sum_b \mathcal{F}(a)\mathcal{G}(b)P(a,b) - \sum_a \mathcal{F}(a)P_A(a) \sum_b \mathcal{G}(b)P_B(b)$$

$$f_{\mathcal{F}\mathcal{G}} = \sum_a \sum_b \mathcal{F}(a)\mathcal{G}(b)P_A(a)P_B(b) - \sum_a \mathcal{F}(a)P_A(a) \sum_b \mathcal{G}(b)P_B(b)$$

$$f_{\mathcal{F}\mathcal{G}} = 0$$

¹⁶Paul Langevin fue un físico francés comúnmente conocido por su teoría del magnetismo y la organización del *Congreso Solway*. El cráter luna *Langevin* lleva este nombre en su memoria

¹⁷Es una demostración general de las fluctuaciones térmicas. El desarrollo de la ecuación generalizada de Langevin se muestra en [13] Kubo, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem. Reports on Progress in Physics, 29(1), 255–284. doi:10.1088/0034-4885/29/1/306

Con estos conceptos definidos regreso a la derivación de la ecuación de Langevin. La segunda ley de Newton aplicada al sistema de dos fuerzas es

$$m \frac{dv}{dt} = f(t) - \xi v \quad (2.12)$$

Esta es la **ecuación de Langevin**, ξ es coeficiente de fricción. Multiplicando por x y promediado sobre un número grande de partículas con la misma masa

$$m \left\langle x \frac{d^2x}{dt^2} \right\rangle = \langle x f(t) \rangle - \left\langle \xi x \frac{dx}{dt} \right\rangle$$

Usando la notación de Newton en las derivadas

$$m \langle x \ddot{x} \rangle = \langle x f(t) \rangle - \langle \xi x \dot{x} \rangle \quad (2.13)$$

La regla de la cadena establece que

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

De esta manera

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

Introduciendo en (2.13)

$$-m \langle \dot{x}^2 \rangle + m \frac{d}{dt} \langle x \dot{x} \rangle = \langle x f(t) \rangle - \langle \xi x \dot{x} \rangle$$

Utilizando la ecuación (1.1) además de escribir

$$x \dot{x} = x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt}$$

La ecuación toma la siguiente forma

$$-K_B T + \frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle = \langle x f(t) \rangle - \frac{\xi}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

Si suponemos que el valor de la fuerza estocástica no está relacionada con la posición se tiene por (2.11) que

$$\langle xf(t) \rangle = 0$$

Reacomodando

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle = \frac{2K_B T}{m} - \frac{\xi}{m} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

Integrando en el tiempo con las condiciones $\langle x^2 \rangle = 0$ y $d\langle x^2 \rangle/dt = 0$ para $t = 0$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \left[\frac{2K_B T}{m} t - \frac{\xi}{m} \langle x^2 \rangle + C_0 \right] \Big|_{t_0=0}^t$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2K_B T}{m} t - \frac{\xi}{m} \langle x^2 \rangle \quad (2.14)$$

El objetivo es resolver la ecuación (2.14), se puede encontrar la solución con los métodos usuales.

Si se define $\alpha = \langle x^2 \rangle$ se tiene ahora el problema

$$\frac{d}{dt} \alpha + \frac{\xi}{m} \alpha = \frac{2K_B T}{m} t$$

El factor integrante es

$$f_i = e^{\xi t/m}$$

Introduciendo en la ecuación para α

$$e^{\xi t/m} \left[\frac{d}{dt} \alpha + \frac{\xi}{m} \alpha \right] = \frac{2K_B T}{m} e^{\xi t/m} t$$

El lado izquierdo ya es una diferencial *completa*, entonces

$$\frac{d}{dt} \alpha e^{\xi t/m} = \frac{2K_B T}{m} e^{\xi t/m} t$$

Separando variables e integrando en t

$$\alpha e^{\xi t/m} = \int \frac{2K_B T}{m} e^{\xi t/m} t dt$$

El lado derecho debe integrarse por partes

$$\int \frac{2K_B T}{m} e^{\xi t/m} t dt = \frac{2K_B T}{m} \left(\frac{m}{\xi} t e^{\xi t/m} - \frac{m}{\xi} \int e^{\xi t/m} dt \right)$$

$$\int \frac{2K_B T}{m} e^{\xi t/m} t dt = \frac{2K_B T}{m} \left(\frac{m}{\xi} t e^{\xi t/m} - \frac{m^2}{\xi^2} e^{\xi t/m} + C_1 \right)$$

La solución de α es

$$\alpha = C_2 e^{-\xi t/m} + \frac{2K_B T}{\xi} t - \frac{2mK_B T}{\xi^2}$$

Es decir la solución a (2.14) es

$$\langle x^2 \rangle = C_2 e^{-\xi t/m} + \frac{2K_B T}{\xi} t - \frac{2K_B T}{\xi^2} m \quad (2.15)$$

Derivando en el tiempo

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = -\frac{m}{\xi} C_2 e^{-\xi t/m} + \frac{2K_B T}{\xi} \quad (2.16)$$

Para tiempos cortos se puede usar la serie de Taylor para la exponencial, a saber

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad \forall x, n \in \mathbb{N}$$

Mientras que para tiempos muy largos se reduce a

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2K_B T}{\xi} \quad (2.17)$$

Si se integra esta última expresión desde un tiempo inicial t_0 donde $\langle x^2 \rangle \Big|_{t_0} = \langle x_0^2 \rangle$ hasta un tiempo t arbitrario

$$\langle x^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle = \frac{2K_B T}{\xi} t \quad (2.18)$$

Comparando con (1.12) y haciendo $\langle x_0^2 \rangle = 0$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Se deduce que

$$D = \frac{K_B T}{\xi} \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) corresponde a una partícula que se difunde en el líquido siguiendo un camino aleatorio, como en la figura (3). Con ella, si se conoce el coeficiente de difusión se puede encontrar ξ ; y dado que ξ depende de las propiedades geométricas de las partículas se pueden obtener conclusiones de su estructura.

Se puede calcular la correlación de la velocidad en la ecuación de Langevin (2.12), multiplicándola por $v(0)$ y promediando

$$m \left\langle v(0) \frac{dv(t)}{dt} \right\rangle = \langle v(0) f(t) \rangle - \xi \langle v(0) v(t) \rangle$$

Una vez más, como la función de colisiones (fuerza estocástica) no tiene relación con la velocidad $\langle v(0) f(t) \rangle = 0$. Reacomodando la última ecuación es

$$m \left\langle v(0) \frac{dv(t)}{dt} \right\rangle + \xi \langle v(0) v(t) \rangle = 0$$

ó

$$\frac{d\langle v(0) v(t) \rangle}{\langle v(0) v(t) \rangle} = -\frac{\xi}{m} dt$$

la solución a esta ecuación es inmediata

$$\langle v(0) v(t) \rangle = C_3 e^{-\xi t/m} \quad (2.20)$$

A tiempos cortos $t \rightarrow 0$ $\langle v(0)v(0) \rangle = \langle v^2(0) \rangle$.

$$\lim_{t \rightarrow 0} \langle v(0)v(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle = C_3 e^{-\xi(0)/m} = C_3$$

Con la constante de forma explicita ahora

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-\xi t/m} \quad (2.21)$$

Si se introduce la relación de momento y temperatura

$$\langle v(t)v(0) \rangle = \frac{K_B T}{m} e^{-\xi t/m} \quad (2.22)$$

La ecuación (2.22) es la formulación analítica del **Teorema de fluctuación de disipación**. Es fácil ver que si $t \rightarrow \infty$ entonces $\langle v(t)v(0) \rangle \rightarrow 0$. Lo que nos dice es que a mayores tiempos menor será la relación entre velocidades.

Si se integra sobre todo el dominio temporal $(0, \infty)$ se tiene

$$\int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle dt = \frac{K_B T}{m} \int_0^\infty e^{-\xi t/m} dt$$

$$\frac{K_B T}{m} \int_0^\infty e^{-\xi t/m} dt = \frac{K_B T}{m} \left(-\frac{m}{\xi} e^{-\xi t/m} \right) \Big|_0^\infty$$

La evaluación dicta que

$$\int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle dt = \frac{K_B T}{\xi}$$

Que es la misma forma de (2.19), así que por transitividad

$$\int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle dt = D \quad (2.23)$$

Se puede hacer un proceso similar para encontrar la relación de ξ con la correlación entre las fuerzas estocásticas, se opera como sigue

La solución a la ecuación de Langevin (2.12) usando el método de factor integrante es

$$v(t) = C_4 e^{-\xi t/m} + \frac{e^{-\xi t/m}}{m} \int_0^t f(t') e^{\xi t'/m} dt' \quad (2.24)$$

El valor esperado de v sería

$$\langle v \rangle = C_4 e^{-\xi t/m} + \frac{e^{-\xi t/m}}{m} \int_0^t \langle f(t') \rangle e^{\xi t'/m} dt'$$

Calculo la dispersión, es decir $\langle v^2 \rangle$

$$\langle v^2 \rangle = C_4^2 e^{-2\xi t/m} + \frac{2C_4 e^{-2\xi t/m}}{m} \int_0^t \langle f(t') \rangle e^{\xi t'/m} dt' + \frac{e^{-2\xi t/m}}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle f(t'') f(t') \rangle e^{2\xi t''/m} dt'' dt'$$

Interesa ver como es la correlación $\langle f(0) f(x) \rangle$. Además con interacciones moleculares *isotrópicas* y en todas direcciones el valor promedio de la fuerza neta sobre la partícula es cero

$$\langle f(t) \rangle = 0$$

Por lo tanto

$$\langle v^2 \rangle = C_4^2 e^{-2\xi t/m} + \frac{e^{-2\xi t/m}}{m^2} \int_0^t \langle f(0) f(t') \rangle dt' \int_0^t e^{2\xi t''/m} dt''$$

Este punto es sumamente importante; se considera que las fuerzas estocásticas no están relacionadas entre instantes de tiempo, por lo que

$$\int_0^t \langle f(0) f(t') \rangle dt' \in \mathbb{R}$$

Es decir, son eventos no condicionados y estadísticamente independientes, así

$$\langle v^2 \rangle = C_4^2 e^{-2\xi t/m} + \frac{e^{-2\xi t/m}}{m^2} \int_0^t \langle f(0) f(t') \rangle dt' \left(\frac{m}{2\xi} \right) e^{2\xi t''/m} \Big|_0^t$$

$$\langle v^2 \rangle = C_4^2 e^{-2\xi t/m} + \frac{e^{-2\xi t/m}}{m^2} \int_0^t \langle f(0) f(t') \rangle dt' \left(\frac{m}{2\xi} \right) (e^{2\xi t/m} - 1)$$

$$\langle v^2 \rangle = C_4^2 e^{-2\xi t/m} + \int_0^t \frac{\langle f(0)f(t') \rangle}{m^2} dt' \left(\frac{m}{2\xi} \right) (1 - e^{-2\xi t/m})$$

$$\langle v^2 \rangle = C_4^2 e^{-2\xi t/m} + \frac{1}{2\xi m} \int_0^t \langle f(0)f(t') \rangle dt' (1 - e^{-2\xi t/m})$$

En el límite cuando $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2\xi m} \int_0^\infty \langle f(0)f(t') \rangle dt'$$

En relación con la temperatura

$$\frac{K_B T}{m} = \frac{1}{2\xi m} \int_0^\infty \langle f(0)f(t') \rangle dt'$$

finalmente resolviendo para ξ

$$\xi = \frac{1}{2K_B T} \int_0^\infty \langle f(0)f(t') \rangle dt'$$

Y cambiando la variable muda t'

$$\xi = \frac{1}{2K_B T} \int_0^\infty \langle f(0)f(t) \rangle dt \quad (2.25)$$

Se puede encontrar un análisis más detallado de la correlación de fuerzas estocásticas a partir de funciones especiales en una partícula en movimiento browniano en [14] Francisco Javier Martín Sierra . (2017). Introducción a las descripciones de Langevin y Fokker-Planck: Movimiento browniano. Sevilla, España: Universidad de Sevilla.

2.3 Ecuación de Difusión con Arrastre

La deducción de la ecuación de difusión con arrastre es similar a la deducción de las ecuaciones (2.4) y (2.5) de la sección (2.1).

Supongamos que se tiene un caminante aleatorio restringido a moverse en 2 dimensiones, en una gradilla, de la misma manera y bajo las mismas condiciones en cada dirección que se enunciaron en la sección (2.1). Entre lo que es importante volver a mencionar es que se tiene probabilidad de $1/2$ de moverse a la derecha y $1/2$ de moverse a la izquierda, la partición se conserva para los movimientos arriba y abajo. Se dirá que la probabilidad de ir al punto j desde $j + 1$ es a , mientras que la probabilidad de ir del punto $j - 1$ a j es b , además se establece que $a + b = 1$.

La construcción analítica de la probabilidad de que en el paso n -ésimo la partícula se encuentre en j es

$$P_{n+1} = aP_n(j + 1) + bP_n(j - 1)$$

Que solo puede suceder si la partícula se encontraba en la posición $j + 1$ o $j - 1$ justamente un paso en el tiempo anterior al de interés. $P_n(r)$ representa la probabilidad de estar en el punto r al paso n .

Es necesario hacer una transición de variables discretas a *variables continuas* x y t asumiendo que el tiempo que le toma moverse de un cuadro a otro es τ y que la distancia entre los puntos es δ .

Como es natural

$$\begin{aligned} t &= n\tau \\ x &= j\delta \end{aligned}$$

Con estas relaciones se obtiene entonces una nueva forma de la ecuación para las probabilidades [15]

$$P(j\delta, (n + 1)\tau) = aP((j + 1)\delta, n\tau) + bP((j - 1)\delta, n\tau)$$

Fijando en la posición x y tiempo t

$$P(x, t + \tau) = aP(x + \delta, t) + bP(x - \delta, t) \quad (2.26)$$

Se sabe que la función en serie de Taylor en una función infinitamente diferenciable $f(x)$ entorno a a es

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n$$

Haciendo la expansión en serie de Taylor considerando que δ y τ ambos tienden a cero al mismo tiempo. Para el lado izquierdo de la ecuación (2.26) se tiene que

$$P(x, t + \tau) \approx P(x, t) + \tau \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial t^2}$$

Para los dos términos de lado derecho de (2.26)

$$P(x + \delta, t) \approx P(x, t) + \delta \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + \frac{\delta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$$

$$P(x - \delta, t) \approx P(x, t) - \delta \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + \frac{\delta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$$

Sustituyendo en (2.26) y cortando la serie temporal a derivadas de orden

2

$$\begin{aligned} P(x, t) + \tau \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= aP(x, t) + a\delta \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + a \frac{\delta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) \\ &+ + bP(x, t) - b\delta \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + b \frac{\delta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) \end{aligned}$$

Reacomodando y usando que $a + b = 1$

$$P(x, t) + \tau \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = P(x, t) + (a - b)\delta \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + \frac{\delta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = (a - b) \frac{\delta}{\tau} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + \frac{\delta^2}{2\tau} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)$$

En el límite δ y $\tau \rightarrow 0$ e introduciendo las definiciones de *coeficiente de difusión* y *velocidad*

$$D \equiv \lim_{\delta, \tau \rightarrow 0} \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{\tau}$$

$$v \equiv - \lim_{\delta, \tau \rightarrow 0} (a - b) \frac{\delta}{\tau}$$

Se tiene que

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) - v \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) \quad (2.27)$$

Si

$$NP(x, t) = C(x, t)$$

Entonces multiplicando la ecuación (2.27) por N

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) - v \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \quad (2.28)$$

La ecuación (2.28) es la ***ecuación de difusión con arrastre en una dimensión***

El arraste o fuerza de fricción debida al movimiento está contenida en el segundo término de lado derecho de la ecuación y puede interpretarse como una consecuencia de tener un movimiento preferencial en una dirección determinada, cuando $a - b \neq 0$ [15] (hay una probabilidad mayor de moverse a la derecha, por ejemplo). Si $a = b$ el término disipativo en la velocidad desaparece y recuperamos la segunda ecuación de Fick (2.3)

2.4 Interpretación Geométrica de la Ecuación de Difusión

En la figura 5 se puede ver como evoluciona la concentración $C(x, t)$ en la ecuación (2.3). Es decir $D\nabla^2 C(x, t)$ es proporcional a la curvatura del perfil de concentración.

Cuando la curvatura es negativa la concentración debe decrecer a un ritmo proporcional a la magnitud de la curvatura; de la misma manera, para el caso cuando la curvatura crece.

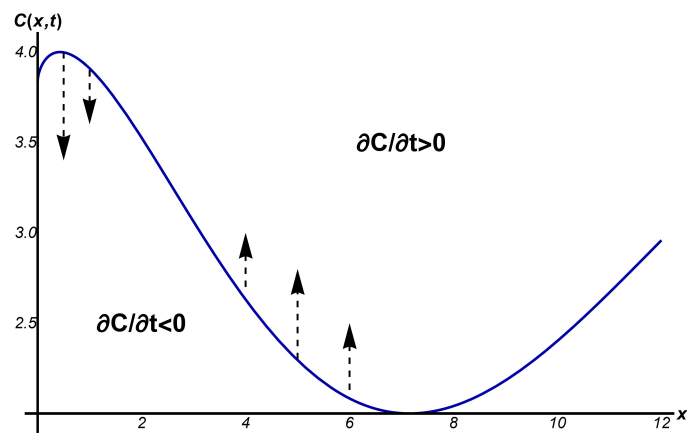


Figura 5: Evolución en la concentración $C(x, t)$ según la segunda ecuación de Fick (2.3). $\partial C/\partial t$ es proporcional a la curvatura del campo de concentración

2.5 Solución a las Ecuaciones de Fick

2.5.1 Separación de Variables

Las ecuaciones de Fick, con las condiciones iniciales y de frontera nos brinda la dependencia espacial y temporal de la concentración C en un medio. Existen varios métodos para resolver dichas ecuaciones, comenzaré resolviendo la ecuación (2.3) a través de la separación de variables.

Se propone una solución para C del tipo

$$C(x, t) = \chi(x)T(t) \quad (2.29)$$

Derivando dos veces en x , una vez en t y sustituyendo en la ecuación original se tiene que

$$D\chi''(x)T(t) = \chi(x)T'(t)$$

De manera que reacomodando la ecuación se ve que un conjunto de factores que dependen únicamente de x debe ser igual a otro que depende únicamente del tiempo; esta condición solo se cumple cuando ámbos términos son una igual a una constante y por conveniencia algebraica la constante se define como $-\lambda^2 D$.

El resultado son dos ecuaciones diferenciales independientes

$$\begin{aligned}\chi'(x) + \lambda^2\chi(x) &= 0 \\ T'(t) + \lambda^2DT(t) &= 0\end{aligned}$$

La solución analítica de las relaciones anteriores es inmediata

$$T(t) = ke^{-\lambda^2 Dt} \quad (2.30)$$

$$\chi(x) = A\text{sen}(\lambda x) + B\text{cos}(\lambda x) \quad (2.31)$$

Debido a que la ecuación es lineal es posible utilizar el principio de superposición, la solución general es entonces¹⁸

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \text{sen}(\lambda_n x) + B_n \text{cos}(\lambda_n x)] e^{-\lambda^2 Dt} \quad (2.32)$$

Los valores propios λ_n están dados por las condiciones del sistema. Si nos interesa la difusión de partículas en una dirección a través de una hoja con ancho l en donde inicialmente la concentración está uniformemente distribuida y la superficie de referencia para el flujo no retiene partículas las condiciones son

$$C(x, 0) = C_0 \quad 0 < x < l \quad t = 0$$

$$C(0, t) = 0 \quad C(l, t) = 0 \quad t > 0$$

¹⁸La constante k es absorbida por los coeficientes de las funciones trigonométricas

Como las condiciones igualadas a cero están sobre las funciones $\lambda^2 = 0$ no es eigenvalor y por lo tanto la solución para $C(x, t)$ es

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \text{sen}(\lambda x) e^{-\lambda^2 D t}$$

Con $\lambda = n\pi/l$. Por otro lado, la condición inicial temporal $C(x, 0)$ nos dice que

$$C_0 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

En comparación con la *serie de Fourier seno*

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{p}\right) \quad (2.33)$$

Siendo

$$b_n = \frac{2}{p} \int_0^p f(x) \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{p}\right) \quad (2.34)$$

Es posible encontrar el coeficiente A_n

$$A_n = \frac{2}{l} \int_0^l C_0 \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) = -\frac{2C_0}{l} \frac{l}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

$$A_n = \frac{2}{n\pi} [1 + (-1)^{n+1}]$$

De manera que restringiendo la suma números impares se tiene que

$$A_n = \frac{4C_0}{n\pi} \quad n = 1, 2, 3, 5 \dots$$

Finalmente la ecuación (2.32), con las condiciones establecidas es

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(2n+1)\pi} \text{sen}\left(\frac{(2n+1)\pi}{l}x\right) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{l^2}Dt\right) \quad (2.35)$$

2.5.2 Solución por Transformada de Fourier

El método más práctico y útil de obtener la solución de la ecuación de difusión con arrastre (2.28) sin condiciones a la frontera es por la transformada de Fourier. La ventaja de este método radica en que la ecuación inicial dependiente de dos variables se reduce a una ecuación diferencial ordinaria temporal. En general se tiene que la transformada de Fourier de la función $f(t)$, $\tilde{\mathcal{F}}\{f(t)\}$ es

$$\tilde{f}(t) = g(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{iwt} dt \quad (2.36)$$

Existen algunas modificaciones de esta formulación; para una función que depende de dos variables $f(x, y)$ [3]

$$F(u, v) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{i(ux+vy)} dx dy \quad (2.37)$$

Como el objetivo es deshacernos solamente de la parte espacial dependiente de x basta con la ecuación (2.36). En la ecuación de difusión con arrastre (2.28) se tenía que

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

Aplicando la transformada se tiene que

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right\} = \tilde{\mathcal{F}} \left\{ D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right\} - \tilde{\mathcal{F}} \left\{ v \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right\} \quad (2.38)$$

Trataré las transformaciones integrales de forma individual. El lado izquierdo de la ecuación es

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} e^{iwx} dx$$

Como las variables t y x son completamente independientes se puede cambiar el orden de la operación integral y diferencial

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) e^{iwx} dx$$

De forma ilustrativa la transformada de la concentración $C(x, t)$

$$\tilde{C}(w, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) e^{iwx} dx \quad (2.39)$$

Entonces

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}(w, t) \quad (2.40)$$

El primer término de lado derecho de (2.38) es

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} e^{iwx} dx$$

Si D es independiente de la posición x

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right\} = \frac{D}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} e^{iwx} dx$$

Integrando por partes se tiene

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right\} = \frac{D}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{iwx} \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) (iw) e^{iwx} dx \right]$$

Se supone que

$$e^{iwx} \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} \rightarrow 0$$

No hay cambios en la concentración en los extremos infinitos

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right\} = -\frac{D}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) (iw) e^{iwx} dx$$

Una vez más integrando por partes

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{F}} \left\{ D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right\} &= -\frac{D(iw)}{\sqrt{2\pi}} \left[C(x, t) e^{iwx} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) (iw) e^{iwx} dx \right] \\ &= \frac{D(iw)^2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) e^{iwx} dx \end{aligned}$$

Pues

$$e^{iwx} C(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} \rightarrow 0$$

Con (2.39)

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right\} = -\frac{Dw^2}{\sqrt{2\pi}} \tilde{C}(w, t) \quad (2.41)$$

El segundo término de (2.38) se obtiene de forma análoga

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{F}} \left\{ v \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right\} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) e^{iwx} dx \\ &= \frac{v}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{iwx} C(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} (iw) C(x, t) e^{iwx} dx \right] \end{aligned}$$

Bajo las condiciones establecidas

$$\tilde{\mathcal{F}} \left\{ v \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right\} = -\frac{iwv}{\sqrt{2\pi}} \tilde{C}(w, t) \quad (2.42)$$

De forma explícita la ecuación (2.38) toma la forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}(w, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[-Dw^2 \tilde{C}(w, t) + iwv \tilde{C}(w, t) \right] \\ \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}(w, t) &= (iwv - Dw^2) \tilde{C}(w, t) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Esta última ecuación puede ser resuelta con los métodos clásicos de ecuaciones diferenciales ordinarias. Separando las variables se tiene

$$\frac{\partial \tilde{C}(w, t)}{\tilde{C}(w, t)} = (iwv - Dw^2) dt$$

La solución es inmediata

$$\tilde{C}(w, t) = \tilde{C}_{\mathcal{F}} e^{(iwv - Dw^2)t}$$

La condición inicial nos dice que $\tilde{C}_{\mathcal{F}} = \tilde{C}_0$

$$\tilde{C}(w, t) = \tilde{C}_0 e^{(iwv - Dw^2)t} \quad (2.44)$$

Lo que resta hacer es aplicar la *transformada de Fourier inversa*. En general se presenta como sigue

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(w) e^{-iwt} dw \quad (2.45)$$

Es importante mencionar que el factor $1/\sqrt{2\pi}$ es introducido en la transformada inversa como una elección de simetría pero no de necesidad. Algunos autores lo sustituyen por $1/2\pi$ en las ecuaciones (2.45) o (2.36)[3]

En este caso particular se utilizará la estructura siguiente

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(w) e^{-iwt} dw \quad (2.46)$$

La solución buscada es

$$C(x, t) = \tilde{\mathcal{F}}^{-1} \{ \tilde{C}(w, t) \}$$

De forma explícita

$$C(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_0 e^{(i w v - D w^2) t} e^{-i w t} dw$$

Multiplicando las funciones

$$C(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_0 e^{(i w (v t - x) - D w^2 t)} dw$$

$$C(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_0 e^{-(i w (x - v t) + D w^2 t)} dw \quad (2.47)$$

Para poder integrar esta función es necesario hacerlo en el plano complejo[15]. Trabajando primero con el exponente de la función en el integrando se tiene

$$- [i w (x - v t) + D w^2 t] = -D t \left[w^2 + \frac{i w}{D t} (x - v t) \right]$$

Se puede sumar un cero de la forma

$$\left[\frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2 - \left[\frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2 = 0$$

Entonces

$$- [iw(x-vt) + Dw^2t] = -Dt \left[w^2 + 2w \left(\frac{i}{2Dt}(x-vt) \right) + \left[\frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2 - \left[\frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2 \right]$$

Se completa un binomio al cuadrado

$$\left[w + \frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2 = w^2 + \frac{iw}{Dt} + \left[\frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2$$

El exponente es

$$- [iw(x-vt) + Dw^2t] = -Dt \left\{ \left[w + \frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2 - \left[\frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2 \right\}$$

Si se introduce esto en la ecuación (2.47) se puede sacar el factor independiente de w resultando

$$C(x, t) = \frac{C_0 e^{Dt(i(x-vt)/2Dt)^2}}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dt \left[w + \frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2} dw$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\pi} e^{-(x-vt)^2/4Dt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dt \left[w + \frac{i}{2Dt}(x-vt) \right]^2} dw \quad (2.48)$$

Se propone el siguiente cambio de variable

$$z = w + \frac{i}{2Dt}(x-vt)$$

Los nuevos límites están dados por

$$z(w) = w + \frac{i}{2Dt}(x-vt)$$

o Límite inferior

$$z(-\infty) = -\infty + \frac{i}{2Dt}(x - vt)$$

◦ Límite superior

$$z(\infty) = \infty + \frac{i}{2Dt}(x - vt)$$

La integral (2.48) se transforma en

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\pi} e^{-(x-vt)^2/4Dt} \int_{-\infty + \frac{i}{2Dt}(x-vt)}^{\infty + \frac{i}{2Dt}(x-vt)} e^{-Dt z^2} dz \quad (2.49)$$

Para la integral resultante se puede usar el **Teorema de Cauchy-Goursart**[16] siempre que se cumplan las condiciones de las *Ecuaciones de Cauchy-Riemann*, a saber

Si se tiene $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$, las ecuaciones de Cauchy-Riemann son

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}$$

Si $f(z)$ es analítica en un dominio \mathcal{D} entonces las ecuaciones de Cauchy-Riemann se cumplen en todos los puntos del dominio. Es un criterio de analiticidad, cuando se cumple es posible usar el teorema propuesto. En general, el teorema de Cauchy- Goursart nos dice que si f es una función analítica en un dominio simplemente conexo \mathcal{D} entonces para todo contorno cerrado C en \mathcal{D} se cumple que

$$\oint_C f(z) dz = 0$$

Para hacer la integral y utilizar el teorema de forma conveniente se proponen los límites

$$(a \rightarrow -\infty) \quad z_1 = a + \frac{i(x - vt)}{2Dt}$$

$$(b \rightarrow \infty) \quad z_2 = b + \frac{i(x - vt)}{2Dt}$$

La representación en el plano complejo es

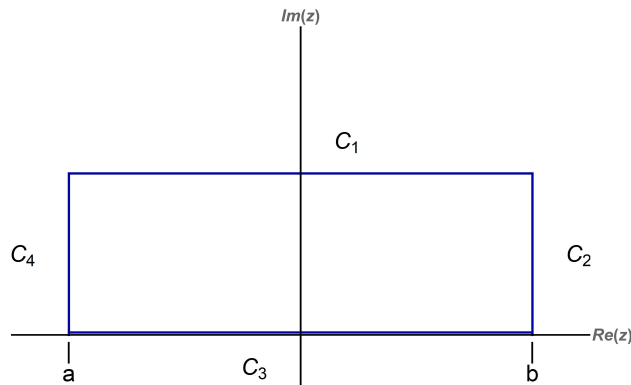


Figura 6: Visualización de la trayectoria cerrada de la integral (2.49) en el plano complejo.

Aplicando el teorema de Cauchy- Goursart se tiene que

$$\oint_C f(z)dz = \int_{C_1} f(z)dz + \int_{C_2} f(z)dz + \int_{C_3} f(z)dz + \int_{C_4} f(z)dz = 0$$

En los puntos a y b el decaimiento de $f(z) = e^{-Dtz^2}$ es naturalmente exponencial, con este argumento

$$\int_{C_2} f(z)dz + \int_{C_4} f(z)dz = 0$$

De manera que

$$\int_{C_1} f(z)dz = - \int_{C_3} f(z)dz$$

Haciendo la integral en el sentido de las manecillas del reloj se puede ver que sobre C_1

$$\int_{C_1} f(z) dz = \int_{z_1}^{z_2} e^{-Dtz^2} dz$$

Por otro lado

$$\int_{C_3} f(z) dz = \int_{z_2}^{z_1} e^{-Dtz^2} dz$$

Es decir

$$\int_{C_1} f(z) dz = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dtz^2} dz$$

$$\int_{C_3} f(z) dz = \int_{\infty}^{-\infty} e^{-Dtz^2} dz$$

En relación con (2.49) tenemos que

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\pi} e^{-(x-vt)/4Dt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dtz^2} dz \quad (2.50)$$

La relación de *Feynman* se escribe como

$$(-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\lambda x^2} dx = \frac{d^n}{d\lambda^n} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad (2.51)$$

Con $n = 0$ siendo $\lambda = Dt$ y $x \rightarrow z$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dtz^2} dz = \frac{d^0}{d(Dt)^{(0)}} \sqrt{\frac{\pi}{Dt}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dtz^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{Dt}}$$

Finalmente la ***solución a la ecuación de difusión con arrastre*** es

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-vt)^2/4Dt} \quad (2.52)$$

2.5.3 Método de Reflexión y Superposición

Fuente Plana

La solución a la segunda ecuación de Fick puede ser obtenida a partir de (2.52) si el término que caracteriza el arrastre es 0, es decir

$$C(x, t) = \frac{A}{t^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2.53)$$

Puede comprobarse que satisface la ecuación (2.3) haciendo la derivación. Pero más que una buena propuesta para resolver la relación temporal y espacial de la concentración $C(x, t)$ contiene en su estructura algunas ventajas de su notación.

La ecuación es simétrica en x y $C(x, t) \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \pm\infty$, lo que en cierta medida permite que la función sea normalizable. Además el total de sustancia M que se *difunde* en un cilindro de longitud infinita con sección transversal unitaria es

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dx \quad (2.54)$$

Para poder hacer la integral se hace el cambio de variable $\xi^2 = x^2/4Dt$ con lo que $dx = 2\sqrt{Dt}d\xi$, de esta forma

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx = 2A\sqrt{Dt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

$$M = 2A\sqrt{\pi Dt} \quad (2.55)$$

La difusión de la sustancia se mantiene constante en el tiempo, si se introduce esta cantidad en (2.53)

$$C(x, t) = \frac{M}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2.56)$$

Este resultado describe la expulsión de partículas debido a la difusión de una sustancia M introducida a $t = 0$ en el plano $x = 0$.

Reflexión en la Frontera

La construcción de la solución (2.53) permite obtener la distribución de partículas de otros sistemas cuando se introduce el concepto de *reflexión en la frontera*[11].

Si ahora se considera un *cilindro semi-infinito* que se extiende en la región $x > 0$ con una frontera impermeable en $x = 0$, la difusión ocurre en una dirección (x positiva). Se puede considerar que el flujo hacia x negativa se ve reflejado en el plano de incidencia $x = 0$ (que es donde justamente se encuentra la frontera) y es *superpuesta* a la dirección original $x > 0$, usando la simetría alrededor de $x = 0$ que se encontró para la fuente plana se dice que la concentración $C(x, t)$ en un medio semi-infinito está dada por

$$C(x, t) = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2.57)$$

La interpretación matemática detrás de una *barrera de reflexión* en $x = 0$ sugiere la suma de dos soluciones de la ecuación de difusión, es decir, se consideran las dos distribuciones. Es un resultado directo del principio de superposición y la linealidad en la ecuación (2.5).¹⁹, además se satisface, al igual que en el caso de la fuente plana, que la sustancia difundida permanece constante en M .

La condición que debe cumplirse para tener una *frontera de reflexión* es

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (2.58)$$

Condición de cero flujo en la frontera $J_{x=0} = 0$, que se puede ver en la primera ecuación de Fick.

Es fácil ver que la solución (2.56) satisface dicha condición.

Distribuciones Iniciales Extendidas

En los dos casos anteriores se analizó la idea de la difusión de una sustancia que inicialmente se encuentra en un plano. Físicamente es más común encontrar que la distribución inicial de sustancia ocupa una región definida en el espacio que cumple con las siguientes condiciones iniciales.

$$C(x, 0) = C_0 \quad x < 0$$

¹⁹La suma de dos o más soluciones también es solución de la ecuación diferencial

$$C(x, 0) = 0 \quad x > 0$$

La solución puede ser encontrada si se considera que la distribución extendida está compuesta por gran número de fuentes ininitesimales que se *superponen*, esto hace que la solución buscada sea una suma infinita de soluciones *elementales*.

Se considera a la sustancia *difundida* de un elemento de distribución de ancho $d\xi$ como una fuente *lineal* de concentración $C_0 d\xi$ como se muestra en la figura 7.

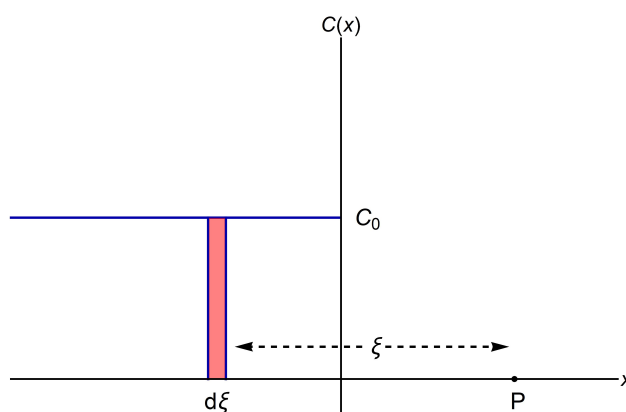


Figura 7: Distribución extendida inicial partida en contribuciones infinitesimales $d\xi$

Entonces, usando la ecuación (2.56), la concentración en el punto P , situado a una distancia ξ al tiempo t es

$$C(\xi, t)d\xi = \frac{C_0 d\xi}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\xi^2/4Dt} \quad (2.59)$$

La solución completa se obtiene al integrar en el espacio según las condiciones iniciales

$$C(x, t) = \frac{C_0}{(4\pi Dt)^{1/2}} \int_x^\infty e^{-\xi^2/4Dt} d\xi$$

Si se hace el cambio $\Omega = \xi/2\sqrt{Dt}$ la diferencial $d\xi$ es $d\xi = 2\sqrt{Dt}d\Omega$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^\infty e^{-\Omega^2} d\Omega \quad (2.60)$$

Para resolver el problema conviene introducir las *integrales error* o *funciones error*, se definen como sigue[3]

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (2.61)$$

Algunas de las propiedades de (2.61)

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z)$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0$$

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1$$

Además se tiene que

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-t^2} dt - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

De la relación de Feynman se sabe

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-t^2} dt = 1$$

De esta forma

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf}(z) = \operatorname{erfc}(z)$$

Por transitividad, la solución a (2.60) es

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.62)$$

En la evaluación $x = 0$

$$C(0, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{0}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$C(0, t) = \frac{C_0}{2}$$

De forma gráfica la concentración en función de distancia-tiempo se muestra a continuación en la figura (8a)

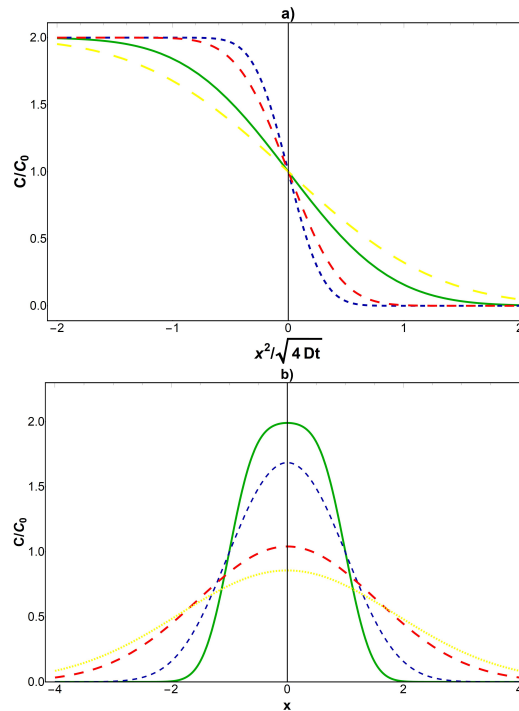


Figura 8: a) Curva de una distribución de concentración a diferentes tiempos. La concentración baja como el cuadrado de la distancia, medida desde la fuente. b) Distribución de concentración para una sustancia inicialmente confinada a distintos tiempos. El área bajo la curva permanece constante.

De la misma manera se puede estudiar un sistema con sustancia inicialmente confinada en una región $-h < x < h$. En este caso la integración de la ecuación (2.60) tiene la siguiente forma

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x-h}^{x+h} e^{-\Omega^2} d\Omega \quad (2.63)$$

Lo que lleva a la solución

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erf} \frac{h-x}{\sqrt{4Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{\sqrt{4Dt}} \right\} \quad (2.64)$$

La distribución de concentración en (2.64) es simétrica en el origen, esto quiere decir que la misma ecuación da la distribución de un sistema semi-infinito.

Un ejemplo común para visualizar este fenómeno es el de un cilindro que tiene una capa de una solución arbitraria con una columna infinita de agua encima de ella, se utiliza para decir que los cambios en la concentración no afectan el borde superior del cilindro.

Sistemas Finitos

Si la columna de agua en el ejemplo anterior es finita y de longitud l la condición de la concentración tendiendo a cero $C(x, t) \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \infty$ es remplazada por la imposición de flujo nulo en la tapa superior de cilindro.

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=l} = 0 \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

Es decir, en el sistema finito se tendrán *fronteras de reflexión* en $x = l$ y $x = 0$. Las soluciones a la concentración en el sistema serán una superposición de las reflexiones sucesivas. Como la solución original es una suma de funciones error, la expresión completa de la concentración será una serie infinita de *funciones error* $\text{erf}(z)$ o *funciones error complemento* $\text{erfc}(z)$.

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \text{erfc} \frac{x-h}{\sqrt{4Dt}} - \text{erfc} \frac{x+h}{\sqrt{4Dt}} + \text{erfc} \frac{2l-h-x}{\sqrt{4Dt}} - \text{erfc} \frac{2l+h-x}{\sqrt{4Dt}} + \dots \right\}$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \sum_{-\infty}^{\infty} \left\{ \text{erf} \frac{h+2nl-x}{\sqrt{4Dt}} + \text{erf} \frac{h-2nl+x}{\sqrt{4Dt}} \right\} \quad (2.65)$$

Más aún, el desarrollo de la solución a través de la transformada de Fourier, (2.52) para sistemas con fuentes localizadas instantáneas con difusión a un medio infinito se puede generalizar a d dimensiones siendo n_d la materia en difusión[10]

$$C(\vec{r}, t) = \frac{n_d}{2^d (\pi Dt)^{d/2}} e^{-\vec{r} \cdot \vec{r} / 4Dt} \quad (2.66)$$

Cuando las fronteras son superficies ortogonales a la fuente las ecuaciones de difusión permiten soluciones en series trigonométricas.

Si se trata de un cilindro las series trigonométricas son reemplazadas por las *funciones de Bessel*, mientras que si se trata de *simetría esférica* las funciones trigonométricas siguen siendo válidas.

En dos dimensiones, con simetría esférica, la ecuación (2.57) toma la forma de una distribución gaussiana en tres dimensiones

$$C(r, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} \quad (2.67)$$

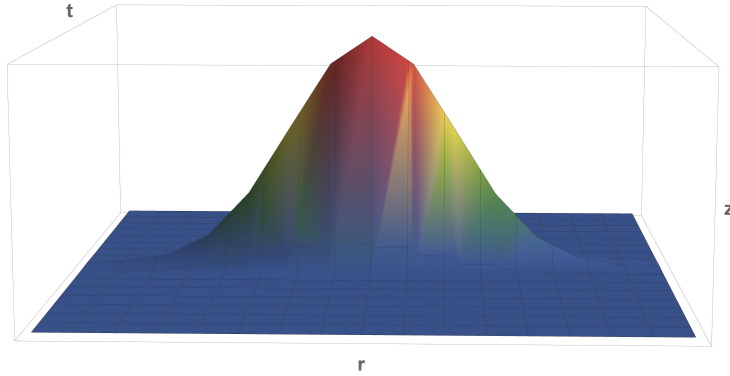


Figura 9: Gráfica ilustrativa de la concentración de partículas $C(x, t)$ en dos dimensiones difundiéndose hacia un medio infinito

2.6 Función de Green

Retomando la ecuación derivada en la sección 2.5.2

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-vt)^2/4Dt}$$

A partir de ella la *función de Green* de una partícula se define como sigue[15]

$$C(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2.68)$$

Esta nueva función describe la concentración de partículas que están inicialmente en el origen. Este desarrollo, que se ofrece en algunas fuentes es equivalente al método de reflexión y superposición para *Distribuciones iniciales extendidas* y los *sistemas finitos*.

2.7 Condiciones a la Frontera

En un sistema confinado, las condiciones a la frontera son sùnamente importantes pues el problema de ecuaciones diferenciales no está completo hasta que se imponen dichas condifiones y para ello es necesario describir las propiedades de las fronteras. En general los tipos de fronteras más importantes y estudiadas son las fronteras *absorbentes*, *reflejantes*, *parcialmente absorbentes* o *aportadoras de partículas*. Se formalizará matemáticamente las condiciones usadas en la sección 2.5.3

Fronteras Absorbentes

Una *frontera absorbente* es la aquella que es capaz de remover del sistema cualquier partícula que entre en contacto con ella. Es decir, la concentración sobre la frontera es cero para cualquier tiempo t . Si \vec{r} es un punto sobre la frontera entonces

$$C(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.69)$$

Fronteras Reflejantes

Este tipo de frontera tiene la capacidad de cambiar la dirección de movimiento que tenía la partícula antes de encontrarse con ella. Debido a esta propiedad el flujo a través de ella es 0. Con la primera ecuación de Fick

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} = 0 \quad (2.70)$$

Fronteras Parcialmente Absorbentes

La definición de estas paredes es inmediata a partir de las *fronteras absorbentes*. las *fronteras parcialmente absorbentes* solamente dejan pasar un porcentaje de partículas del total que tiene contacto con ellas. Para poder establecer esta condición de *selectividad* se introduce una constante de proporcionalidad k , un parámetro de eficiencia de flujo en las paredes, matemáticamente

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} = kC(\vec{r}, t) \quad (2.71)$$

Se puede decir que las fronteras absorbentes y reflejantes son casos especiales de las que son consideradas parcialmente absorbentes pues las ecuaciones (2.69) y (2.70) pueden ser obtenidas a partir de (2.71) haciendo $k \rightarrow \infty$ y $k \rightarrow 0$ respectivamente.

Para el primer caso primero reescribo (2.71)

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} \frac{1}{k} = C(\vec{r}, t)$$

En el límite $k \rightarrow \infty$ es evidente que

$$C(\vec{r}, t) = 0$$

El segundo caso se puede ver directamente, basta con escribir el límite $k \rightarrow 0$.

Aportación de Partículas al Sistema

Este último caso se presenta cuando se tienen reacciones químicas, la constante de proporcionalidad es ahora una constante de reacción k_R , así

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} = k_R C(\vec{r}, t) \quad (2.72)$$

2.8 Fuentes Instantáneas

Se define como una fuente instantánea a una región restringida en el espacio en la que se deposita una concentración C al tiempo $t = 0$ que a tiempos posteriores se difundirá en el medio que la rodea. La geometría de las fuentes localizadas no se restringe a una dimensión, el problema puede tratarse siendo un punto, un plano o una esfera.

La ecuación para la difusión de una sustancia desde una fuente plana fue deducida en la sección (2.5.3), ec. (2.56), con un proceso análogo se puede reconocer que²⁰

$$C(x, y, t) = \frac{A}{t} e^{-(x^2+y^2)/4Dt} \quad (2.73)$$

²⁰En la mayoría de los casos estudiados en esta sección se considera al coeficiente de difusión D como una constante.

Es la solución a (2.5) en dos dimensiones cartesianas, es decir

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.74)$$

La constante arbitraia A puede ser expresada en términos de M o C_0 , que es el total de concentración en difusión, si se integra (2.73) en todo el *dominio de difusión*²¹ y se utiliza (2.54)

$$C_0 = \int_{-\infty}^{\infty} C(r, t) dr^3$$

$$C_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C(x, y, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A}{t} e^{-(x^2+y^2)/4Dt} dx dy$$

$$C_0 = \frac{A}{t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/4Dt} dy \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/4Dt} dx$$

Al igual que antes se propone el cambio $\xi = x/2\sqrt{Dt}$ lo que conduce a $d\xi dx/2\sqrt{Dt}$, de esta manera la integral en x es

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/4Dt} dx = 2\sqrt{Dt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} dx = 2\sqrt{Dt}\pi$$

La integral en y tiene el mismo resultado. C_0 es entonces

$$C_0 = 4\pi DA \rightarrow A = \frac{C_0}{4\pi D} \quad (2.75)$$

Finalmente la concentración a una distancia $r^2 = x^2 + y^2$ de una **fuelle puntual** sobre una superficie plana está dada por

$$C(r, t) = \frac{C_0}{4\pi Dt} e^{-r^2/4Dt} \quad (2.76)$$

Si se quiere calcular la concentración de una fuente **puntual** en el volumen $C(x, y, z, t)$ entonces hay que realizar 3 veces la integración en $(-\infty, \infty)$, habrá un factor $2\sqrt{Dt}\pi$ extra en el denominador, el resultado es

$$C(r, t) = \frac{C_0}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} \quad r \in \mathbb{R}^3 \quad (2.77)$$

²¹Es evidente que si se suman las contribuciones de concentración en todo el espacio se obtendrá $M(C_0)$

Las soluciones para una fuente lineal, una superficial o una fuente volumétrica se pueden derivar de las ecuaciones anteriores con la integración de las variables espaciales relevantes. Como primer caso se condiera la difusión sobre el plano $x - y$ proveniente de una fuente lineal en el eje y , usando (2.76), la concentración toma la forma

$$C(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_0}{4\pi Dt} e^{-(x^2+y^2)/4Dt} dy$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2.78)$$

C_0 en (2.78) es ahora la concentración inicial de una fuente lineal en y . Se puede reconocer que esta es la misma expresión que (2.56), concentración de la *fente plana* hacia un volumen infinito, de la sección (2.5.3). La ecuación correspondiente para una fuente de línea conteniendo C_0 en el espacio tridimensional es la integral de (2.77) que resulta ser²²

$$C(r, t) = \frac{C_0}{4\pi Dt} e^{-r^2/4Dt} \quad (2.79)$$

Se puede ver, a través de (2.76), que es equivalente a una fuente puntual en una superficie plana infinita, a pesar de esto C_0 tiene significados diferentes en cada ecuación. [17]

Las fuentes *cilíndricas* y *esféricas* son muy utilizadas en la práctica. Si inicialmente se tiene una sustancia distribuida uniformemente en una *esfera* de radio a la concentración C a una distancia r al tiempo t está dada por la siguiente igualdad [11]

$$C(r, t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{a+r}{\sqrt{4Dt}} \right) - \frac{C_0}{r} \left[\left(\frac{Dt}{\pi} \right) \left(e^{-(a-r)^2/4Dt} - e^{-(a+r)^2/4Dt} \right) \right]^{1/2} \quad (2.80)$$

El resultado correspondiente para un *cilindro* de radio a es

$$C = \frac{C_0}{2Dt} e^{-r^2/4Dt} \int_0^a e^{-r'^2/4Dt} I_0 \left(\frac{rr'}{2Dt} \right) r' dr' \quad (2.81)$$

²²Aquí la notación parece ser ambigua al no indicar sobre que variable se hizo la integral. Sin embargo es cuestión de la elección de una superficie, por ejemplo si se busca la concentración en $x - y$ se integra sobre z .

I_0 en (2.81) es la *función de Bessel modificada de primera especie de orden cero*, se define como sigue

$$I_\nu(x) \equiv e^{-\nu\pi i/2} \mathbf{J}_\nu(xe^{i\pi/2}) \quad (2.82)$$

Con \mathbf{J}_ν la *función de Bessel regular*[3]

$$\mathbf{J}_\nu(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!(n+s)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2s} \quad (2.83)$$

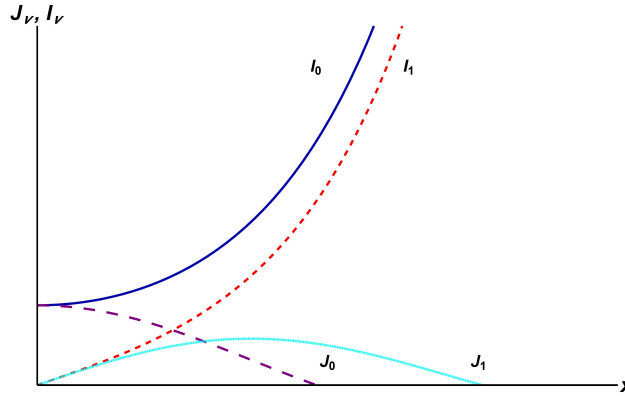


Figura 10: Representación de funciones de Bessel \mathbf{J}_ν y funciones de Bessel modificadas I_ν

La integral que aparece en la ecuación (2.81) debe ser evaluada numéricamente, excepto en el punto en donde diverge $r = 0$. Haciendo la integral se llega a [11]

$$C = C_0 \left[1 - e^{-a^2/4Dt} \right] \quad (2.84)$$

La solución (2.84) puede ser utilizada para describir la difusión desde una esfera o cilindro inmersa en un volumen V .

2.9 Segunda Ecuación de Fick y la Ecuación de Calor

La evolución del *campo de temperatura* en la transferencia de calor está descrita por una ecuación con la misma estructura que tiene la segunda ecuación de Fick, ec (2.5)²³

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_Q \quad (2.85)$$

A través de las constantes de proporcionalidad; capacidad calorífica por unidad de volumen C_P y la difusividad térmica $K/C_P = k$ se reescribe la relación anterior como

$$C_P \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot (K \nabla T)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{K}{C_P} \nabla T \right)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (2.86)$$

De la derivación de esta relación se puede decir que cualquier resultado de la distribución de concentración aplica de la misma forma para la evolución de la temperatura.

La diferencia entre la ecuación (2.86) y (2.5) es la interpretación física. La ecuación para la concentración $\partial C/\partial t = \nabla \cdot D \nabla C$ es una ecuación para una *cantidad extensiva*²⁴. Por otro lado, la ecuación $\partial T/\partial t = \nabla \cdot k \nabla T$ es una ecuación para una *cantidad intensiva*. Por esta razón muchos de los sistemas en donde hay difusión de partículas se pueden tratar con el mismo método que se usa para la transferencia de calor.

H S Carslaw, J C Jaeger. (1986). Conduction of Heat in Solids. Oxford: Oxford University Press.

²³Se asume que la cantidad de *entalpía* no se almacena en el cambio de fase y que C_P es constante.

²⁴Una cantidad extensiva depende directamente de la cantidad de materia en el sistema mientras que una cantidad intensiva es independiente de la cantidad de masa.

3 Ecuaciones de Fick: Estado Estacionario

Si dentro del sistema en donde ocurre la difusión existe el mismo número de *fuentes* y *sumideros* la distribución final de partículas no será uniforme, en vez de esto la concentración $C(r, t)$ se aproximará a un *estado estacionario*²⁵. Debido a esto se tendrá una mayor concentración cerca de las fuentes y una menor concentración cerca de los sumideros. En el límite de esta aproximación se tendrá que

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} \rightarrow 0$$

Esta aproximación reduce las ecuaciones (2.5), (2.7) (para problemas con simetría esférica) y (2.8) de la sección (2.1) adoptando en general la siguiente forma

$$\nabla^2 C = 0 \tag{3.1}$$

La ecuación de difusión o la *segunda ecuación de Fick generalizada* se reduce a la *ecuación de Laplace*, en coordenadas esféricas se tendría que (3.1) es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \tag{3.2}$$

$$-\nabla \cdot \vec{J} = 0 \tag{3.3}$$

Cuando se define el estado de equilibrio en $\vec{J} = 0$ se tiene que $\nabla C = 0$ lo cual indica que la concentración es constante tanto en el espacio como en el tiempo.

3.1 Difusión a través de una hoja plana

Para el estudio de este sistema se consideran casos particulares de la difusión en una dimensión de un medio delimitado por dos planos paralelos en $x = 0$ y $x = L$ (*ver figura 11*). Este modelo se aplica para materiales delgados en donde la difusión *efectiva* de la sustancia entra a través de las caras del plano completamente, a diferencia del flujo en los bordes, que es prácticamente nulo.

²⁵Se dice que un sistema se encuentra en estado estacionario si las variables que definen su comportamiento respecto al tiempo t permanecen invariantes.

Se supone la difusión a través de un plano de grosor L con coeficiente de difusión D . Las caras superficiales en $x = 0$ y $x = L$ se mantienen a concentraciones constantes C_1 y C_2 respectivamente. Después de cierto tiempo se alcanza el estado estacionario y debido a la simetría se supone que el flujo de partículas depende solamente de la dirección normal a la superficie, dirección en la que apuntan las flechas de la figura 11.

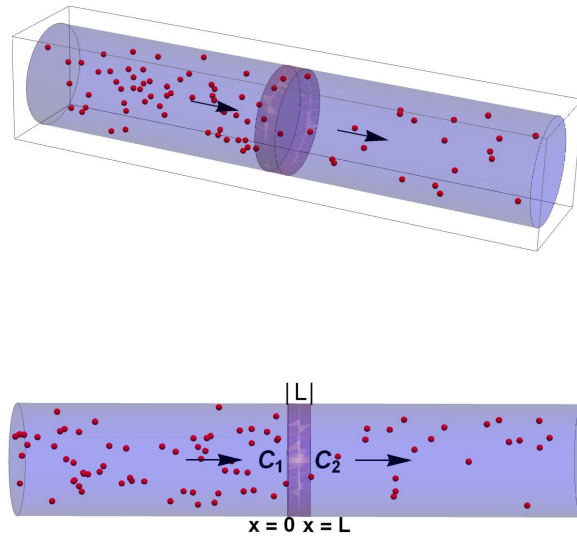


Figura 11: Difusión a través de una superficie plana o membrana de longitud L . El eje del cilindro de referencia coincide con la dirección del flujo de partículas y las flechas apuntan en este sentido.

Esto permite escribir el perfil de concentración, según (3.1) como

$$\frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad (3.4)$$

Integrando dos veces esta última ecuación se consigue, en general

$$C(x) = A_1x + A_2$$

Es necesario aplicar las condiciones iniciales para conocer de forma explícita A_1 y A_2 . La evaluación sobre cada superficie dicta que

$$C(0) = A_2 = C_1$$

$$C(L) = A_1L + C_1 = C_2 \rightarrow A_1 = \frac{C_2 - C_1}{L}$$

Así la solución para la concentración es

$$C(x) = \frac{C_2 - C_1}{L}x + C_1 \quad (3.5)$$

De la ecuación anterior se puede ver que la concentración cambia linealmente de un lado a otro²⁶. Es importante mencionar que para que el fenómeno de difusión tenga lugar en este sistema se requiere que $C_2 \neq C_1$, de lo contrario no habrá migración de partículas y $\partial C(x)/\partial x = 0 \quad \forall x$. El flujo de partículas (ritmo de transmisión de sustancia en difusión) está dado por (2.2) , entonces²⁷

$$J_x = -D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_2 - C_1}{L}x + C_1 \right)$$

$$J_x = \frac{(C_1 - C_2)}{L}D \quad (3.6)$$

A continuación se presenta el fenómeno gráficamente.

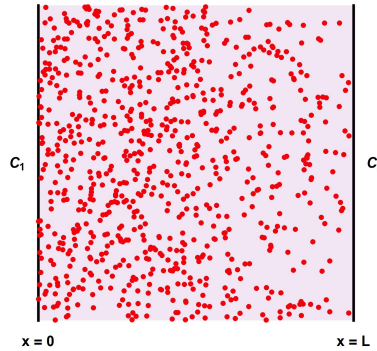


Figura 12: Representación de distribución de concentración dentro de la hoja (membrana). Los puntos rojos simulan partículas en estado estacionario.

²⁶No se puede asegurar en que dirección se mueven las partículas, hasta definir una relación entre C_1 y C_2

²⁷Es importante mencionar que J_x , aún en el caso estacionario, tiene unidades de $[J_x] = m^{-2}s^{-1}$ debido a $[D] = m^2s^{-1}$

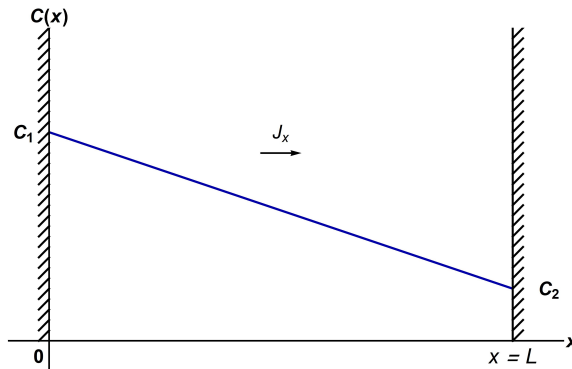


Figura 13: Gráfica de distribución de concentración dentro de la hoja (membrana). Se puede ver un cambio en C como función de la posición en $(0, L)$. El flujo J_x es constante y proporcional a la pendiente de la ecuación (3.5)

También se puede calcular el total de sustancia difundida después de un tiempo t (Q_t) a través de un proceso análogo al que se realiza cuando se busca conocer el calor transferido en un sólido con esta misma estructura[19]

Comienzo con la primera ecuación de Fick (2.4)

$$\vec{J} = -D\nabla C$$

\vec{J} representa el flujo de partículas; número de partículas sobre área sobre segundo. Para conocer la cantidad de sustancia transferida se usa la ecuación (2.10) en donde se hace el cambio de variable $A \equiv \sigma$. La corriente se escribe entonces como

$$I = \vec{\sigma} \cdot \vec{J}$$

El producto punto resulta solo en la multiplicación de la magnitud de cada vector ya que la dirección normal a la superficie coincide con la dirección de las líneas de flujo, en general

$$I = -\vec{\sigma} \cdot D\nabla C$$

Se puede relacionar la corriente con el cambio en el tiempo del número de partículas, como en el estudio del electromagnetismo[23]

$$\frac{dQ_t}{dt} = I \quad (3.7)$$

Que es la intensidad o corriente instantánea. Finalmente combinando estas ecuaciones e integrando en el tiempo se tiene

$$Q_t = - \int_{t_0}^t \vec{\sigma} \cdot D \nabla C dt \quad (3.8)$$

O en términos del flujo \vec{J}

$$Q_t = \int_{t_0}^t \vec{\sigma} \cdot \vec{J} dt \quad (3.9)$$

En una dimensión de coordenadas cartesianas

$$Q_t = - \int_{t_0}^t D \sigma \frac{\partial C}{\partial x} dt \quad (3.10)$$

Si se define un área superficial rectangular con lados a y b por la cual las partículas se difunden, el área transversal está dada por $\sigma = ab$. Por otro lado, el gradiente de la concentración en la ecuación (3.5) es

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{L}$$

Con estos elementos Q_t se puede escribir como

$$Q_t = \frac{abDt(C_1 - C_2)}{L} \quad (3.11)$$

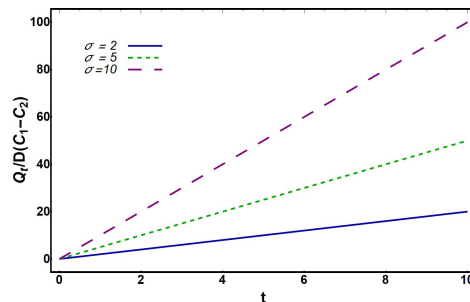


Figura 14: Comportamiento de la cantidad de sustancia difundida Q_t en una membrana plana de espesor $L = 1$ para distintos valores de $\sigma = ab$.

3.1.1 Evaporación hacia la Atmósfera

Si la superficie de la izquierda ($x = 0$) se mantiene a una concentración constante C_1 mientras que en la superficie en $x = L$ hay evaporación hacia la atmósfera de tal modo que la condición de equilibrio sobre la frontera de transmisión se escribe como

$$\frac{\partial C(x)}{\partial x} = -h(C(x) - C_2) \quad x = L \quad (3.12)$$

Siendo h una constante de proporcionalidad²⁸. La condición sobre el lado izquierdo de la hoja se conserva. Se tiene entonces que la solución general tiene la forma

$$C(x) = A_1x + A_2$$

Aplicando la primera condición en $x = 0$ se encuentra nuevamente que

$$A_2 = C_1$$

Y la función es

$$C(x) = A_1x + C_1$$

Sustituyendo la derivada respecto a x de la ecuación anterior en la condición para $x = L$ se obtiene

$$A_1 + h(A_1L + C_1 - C_2) = 0$$

$$A_1(1 + hL) = h(C_2 - C_1)$$

$$A_1 = \frac{h(C_2 - C_1)}{1 + hL}$$

²⁸Las unidades de h en S.I. son $[h] = m^{-1}$

Que produce la concentración $C(x)$

$$C(x) = \frac{h(C_2 - C_1)}{1 + hL}x + C_1 \tag{3.13}$$

Con el flujo

$$J_x = \frac{h(C_1 - C_2)}{1 + hL}D \tag{3.14}$$

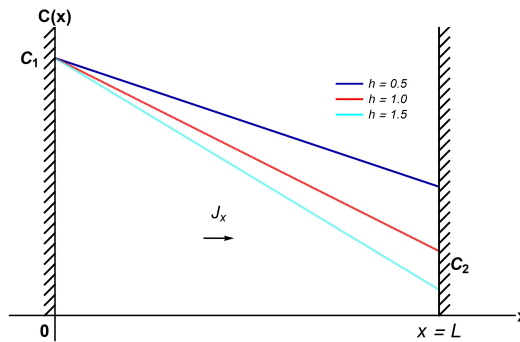


Figura 15: Efecto de la constante de evaporación h en la distribución estacionaria de difusión a través de una hoja. Se puede observar que a valores de h pequeños la distribución es más uniforme, es decir $C_2 \rightarrow C_1$.

La cantidad de sustancia difundida, según la ecuación (3.10) tiene la forma

$$Q_t = \frac{abDt(C_1 - C_2)}{1 + hL} \tag{3.15}$$

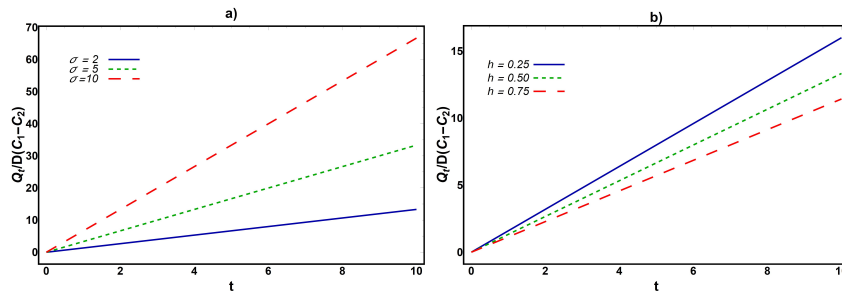


Figura 16: Cantidad de sustancia difundida Q_t en una membrana de espesor $L = 1$. a) Para distintos valores de $\sigma = ab$ y $h = 0.5$. b) Para distintos valores de h y $\sigma = 2$

Evaporación en ambas superficies

Cuando hay evaporación en ambos lados de la superficie de la hoja las condiciones a la frontera se modifican a

$$\left. \frac{\partial C(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = -h_1(C_1 - C(0)) \quad (3.16)$$

$$\left. \frac{\partial C(x)}{\partial x} \right|_{x=L} = -h_2(C(L) - C_2) \quad (3.17)$$

Con las condiciones iniciales se consiguen las dos ecuaciones siguientes para las constantes de integración

$$A_1 - h_1 A_2 + h_1 C_1 = 0$$

$$A_1(1 + h_2 L) + h_2 A_2 - h_2 C_2 = 0$$

Las constantes A_1 y A_2 producen la concentración

$$C(x) = \frac{C_2 h_1 h_2 - C_1 h_1 h_2}{h_1 + h_2 + h_1 h_2 L} x + \frac{C_1 h_1 + C_2 h_2 + C_1 h_1 h_2 L}{h_1 + h_2 + h_1 h_2 L}$$

Reacomodando términos se llega a la ecuación que comúnmente se presenta en la literatura[11]

$$C(x) = \frac{h_1 C_1 [1 + h_2(L - x)] + h_2 C_2 (1 + h_1 x)}{h_1 + h_2 + h_1 h_2 L} \quad (3.18)$$

El flujo en este caso es

$$J_x = \frac{h_1 h_2 (C_1 - C_2)}{h_1 + h_2 + h_1 h_2 L} D \quad (3.19)$$

Para la visualización de este sistema es conveniente hacer $C_2 = 0$, de esta forma, la ecuación (3.18) es

$$C(x) = \frac{h_1 C_1 [1 + h_2(L - x)]}{h_1 + h_2 + h_1 h_2 L}$$

Para una hoja con longitud $L = 1$ la concentración se comporta como en la figura 17.

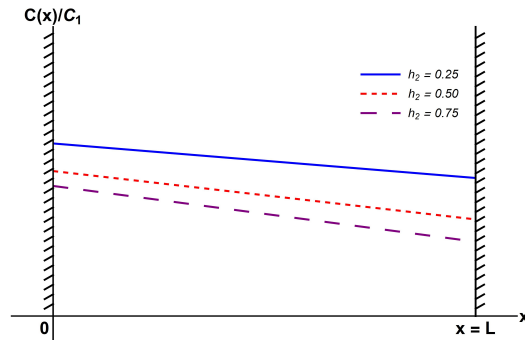


Figura 17: Concentración relativa $C(x)/C_1$ para una hoja plana de longitud $L = 1$ con $h_1 = 0.5$ fija y distintos valores de h_2 .

El gradiente de la concentración en (3.18) es

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{h_1 h_2 (C_2 - C_1)}{h_1 + h_2 + h_1 h_2 L}$$

Lo que conduce a

$$Q_t = \frac{h_1 h_2 a b D t (C_1 - C_2)}{h_1 + h_2 + h_1 h_2 L} \quad (3.20)$$

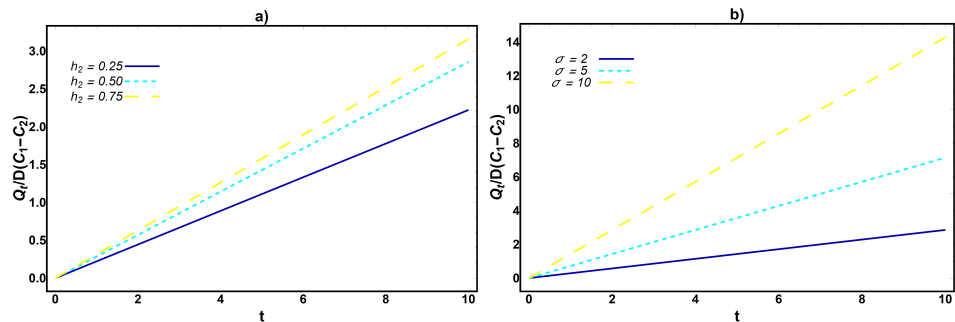


Figura 18: Cantidad de sustancia difundida Q_t en función del tiempo. a) Para distintos valores de h_2 con $h_1 = 0.25$ y $\sigma = 2$. b) Para distintos valores de σ con $h_1 = 0.25$ y $h_2 = 0.5$

La variación de los parámetros a y b en la geometría del sistema, tanto con evaporación en una o dos fronteras o sin ella, alteran directamente Q_t ya que depende linealmente de ambos. Si a o b aumentan también lo hace el gradiente de concentración y el área transversal de flujo.

3.1.2 Constante de Permeabilidad

Si se supone que la concentración es mayor de lado izquierdo, $C_1 > C_2$, se tendrá un flujo de partículas de izquierda a derecha. Aún con esta imposición la ecuación para la concentración es lineal, y se tiene que, como en los casos anteriores

$$C(x) = A_1x + A_2$$

Suponiendo ahora que la hoja es selectiva y permite pasar solo una fracción k del total de partículas que llegan a ella entonces la concentración en este punto ($x = 0$) será

$$C(0) = kC_1 \quad (3.21)$$

Con lo que la constante de integración A_2 sufre una modificación respecto al modelo en la sección (3.1)

$$A_2 = kC_1$$

El proceso de selección dará lugar a la concentración en $x = L$ de la forma

$$C(L) = kC_2 \rightarrow A_1 = \frac{k(C_2 - C_1)}{L} \quad (3.22)$$

Finalmente la concentración como función de x es

$$C(x) = \frac{k(C_2 - C_1)}{L}x + kC_1 \quad (3.23)$$

Relación que se puede derivar de la multiplicación de la ecuación (3.5) por la *constante* k .

La cantidad de sustancia difundida se deriva de la misma forma, multiplicando la ecuación (3.11) por k , a saber

$$Q_t = \frac{abDtk(C_1 - C_2)}{L} \quad (3.24)$$

Debido a esta relación el comportamiento de la cantidad de sustancia difundida es similar al que se graficó en la figura 14, solo existirán modificaciones en la *posición* de la curva dibujada.

Por otro lado, el flujo está dado por

$$J_x = \frac{k(C_1 - C_2)}{L} D \quad (3.25)$$

La observación de la pendiente lineal k/L brinda información física de lo que sucede en un arreglo de este tipo. Lo primero, es directamente proporcional a k ; a mayor k mayor número de partículas podrán viajar de izquierda a derecha a través de la hoja plana. Para L grandes el recorrido dentro de la hoja aumentará y resultará más complicado cruzar hasta la última frontera. En la gráfica siguiente se puede observar el comportamiento de $C(x)$ cuando hay variaciones en k y L .

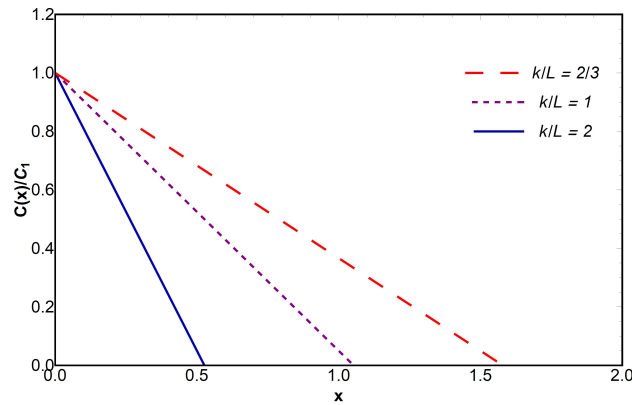


Figura 19: Distribución de la concentración $C(x)$ al interior de una hoja plana con k constante y L como parámetro libre

En este caso, se obtiene que la *constante de permeabilidad* P , está dada por²⁹

$$P = \frac{kD}{L} \quad (3.26)$$

Se puede definir también la *resistencia de frontera* como el inverso de la *permeabilidad*, se hablará más de la resistencia en la sección (3.1.4). Este modelo es utilizado por algunos autores para describir la difusión en una *membrana*. [15]

²⁹Es evidente que la constante k es adimensional. Las unidades de P son $[P] = ms^{-1}$

En algunos sistemas donde no se conoce con exactitud las concentraciones C_1 y C_2 es útil usar la constante de permeabilidad junto con las presiones p_1 y p_2 presentes en las superficies de la membrana.³⁰

Se puede encontrar una aproximación cuando se usa la primera ecuación de Fick como se derivó en (2.4), a saber

$$\vec{J} = -D\nabla C$$

Para el caso de la membrana se tiene, por la ecuación (3.6), que

$$J_x = \frac{(C_1 - C_2)}{L} D$$

Cuando se tiene un coeficiente de difusión constante y existe una relación lineal de la presión de vapor externo con la concentración en equilibrio de la membrana se puede escribir la *isoterma lineal* como constante de proporcionalidad de estos dos parámetros[11]

$$C_i = S p_i \quad (3.27)$$

C representa la concentración dentro del material de la membrana que está en equilibrio con la presión de vapor externa p , por otro lado S es la solubilidad³¹. [22] Bajo estas condiciones la ecuación (3.25) es equivalente a (3.5). En este caso el flujo J_x se escribe como sigue

$$J_x = \frac{S(p_1 - p_2)}{L} D \quad (3.28)$$

Y entonces se puede identificar, a través de (3.25) y (3.26)

$$J_x = \frac{S(p_1 - p_2)}{L} D = P(C_1 - C_2)$$

$$P = \frac{DS}{L} \quad (3.29)$$

³⁰Hay que decir que la constante de permeabilidad es menos fundamental que el coeficiente de difusión.

³¹Capacidad de una sustancia de disolverse al mezclarse con un líquido.

3.1.3 Coeficiente de Difusión como Función Arbitraria

Coeficiente de Difusión como Función de la Concentración

Si el coeficiente de difusión D varía con la concentración es claro que también dependerá de la posición del sistema. La ecuación de estado estacionario con esta dependencia puede ser deducida de la misma forma como se hizo en la sección (2.1), particularmente de la obtención de la segunda ecuación de Fick a través de la primera con la ecuación(2.2), de esta forma la igualdad (2.3) o (2.5) se transforma en ³²

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0$$

Tratándose de coordenadas espaciales, sin pérdida de generalidad se puede escribir como

$$\frac{d}{dx} \left(D(C) \frac{dC}{dx} \right) = 0 \quad (3.30)$$

En la sección (3.1) se vio que esto implica que

$$J_x = -D(C) \frac{dC}{dx} = \alpha \quad \alpha \in \mathbb{R} \quad (3.31)$$

Integrando entre C_1 y C_2 , se llega a

$$J_x = -\frac{1}{L} \int_{C_1}^{C_2} D(C) dC = \frac{(C_1 - C_2)}{L} D_I \quad (3.32)$$

Con

$$D_I = \frac{1}{C_1 - C_2} \int_{C_1}^{C_2} D(C) dC \quad (3.33)$$

La ecuación (3.32) es el valor medio que se mide desde J_x . De esta manera D depende de la concentración y no de la distancia a través de la membrana. No se puede decir más sobre J_x o C_x hasta conocer la forma explícita de $D(C)$.

³²El coeficiente de difusión puede depender de diferente forma en cada dirección o de más variables no espaciales, como la temperatura, ; convirtiéndolo en un tensor \overleftrightarrow{D} . [29]

Coefficiente de Difusión como Función de la Posición

El tratamiento es diferente si D es función de la posición $D = D(\vec{r})$. En una dimensión el estado estacionario es

$$\frac{d}{dx} \left(D(x) \frac{dC}{dx} \right) = 0$$

La solución se obtiene con integración ordinaria. La última ecuación implica que

$$D(x) \frac{dC}{dx} = \alpha \quad \alpha \in \mathbb{R}$$

Separando variables se llega a

$$dC = \frac{\alpha}{D(x)} dx$$

Integrando desde $x_0 = 0$ hasta un punto x de interés

$$C(x) = C(0) + \alpha \int_0^x \frac{dx}{D(x)} \quad (3.34)$$

3.1.4 Membrana Compuesta de N Capas

Si se tiene una membrana de N capas cada una con espesor $L_1, L_2, L_3, \dots, L_N$ y coeficientes de difusión $D_1, D_2, D_3, \dots, D_N$ el decaimiento en la concentración a través de la membrana es la suma de los decaimientos individuales. Como el flujo de transferencia J_x es el mismo en cada capa (se suponen capas de la misma especie) se puede decir, si se considera a $k = 1$ en (3.26), que

$$\frac{J_x L_1}{D_1} + \frac{J_x L_2}{D_2} + \dots + \frac{J_x L_N}{D_N} = (R_1 + R_2 + \dots + R_N) J_x \quad (3.35)$$

Siendo

$$R_N = \frac{1}{D_N} = \frac{L_N}{D_N} \quad (3.36)$$

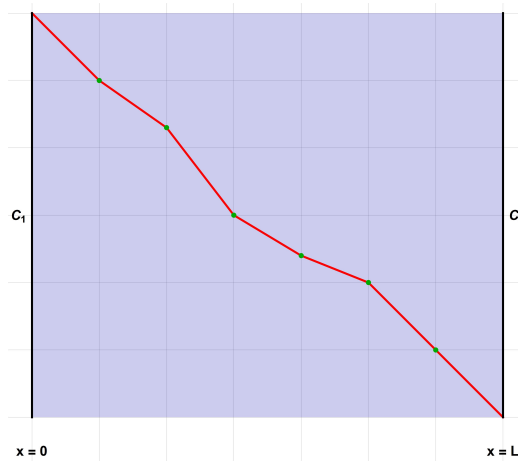


Figura 20: Representación de la resistencia R_N en el gráfico de concentración. La concentración $C(x)$ sigue siendo lineal pero hay cambios en la pendiente para distintas capas.

R_N es la *resistencia de frontera* o *resistencia de difusión*. La igualdad (3.36) indica que la resistencia de difusión de la membrana compuesta es la suma de las resistencias separadas asumiendo que no hay barreras impermeables entre ellas.

En el caso especial de la figura 20 se dividió la membrana de longitud L en 7 secciones de igual magnitud. Cada una de ellas está caracterizada por un coeficiente de difusión D_N distinto, este cambio se traduce en la variación de la pendiente de una concentración que depende linealmente de la posición x .

La ecuación de difusión en estado estacionario (3.1) es análoga a la ecuación de Laplace para el *potencial electrostático* en un espacio libre de carga.[23]

$$\nabla^2 C = 0$$

Esto implica que la corriente de difusión I en (2.10) para un absorbente aislado de cualquier forma y tamaño se puede escribir como[1]

$$I = 4\pi DcC_0$$

Siendo c la *capacitancia eléctrica* de un conductor aislado con la misma forma y tamaño que el absorbente. Más adelante se hablará con más detalle sobre la analogía electrostática en difusión.

3.2 Difusión en un Cilindro

Se considera un cilindro circular en el cual la difusión es radial. La ecuación (3.1) en coordenadas cilíndricas es

$$\nabla^2 C = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.37)$$

Suponiendo simetría en los ángulos azimutal y ecuatorial el estado estacionario en esta geometría se lee como

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.38)$$

El sistema es un *cilindro hueco* con radio interno a y radio externo b , debido a esto el dominio la coordenada espacial es $a < r < b$.

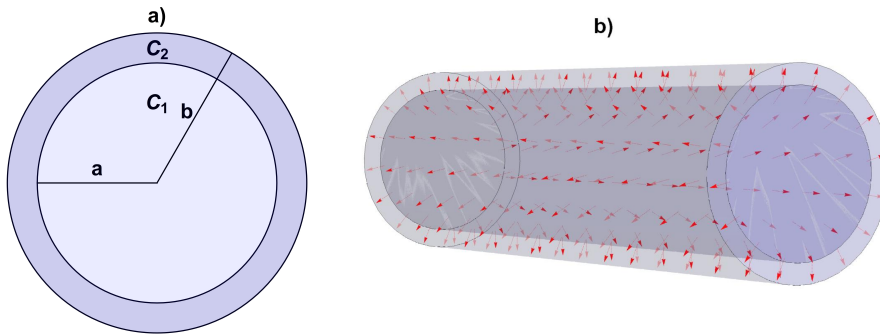


Figura 21: Difusión en un cilindro a) Vista transversal del cilindro con radio interno a y radio externo b . b) Se muestran las líneas de flujo de concentración. Dada la relación $C_1 > C_2$ la dirección de las líneas de flujo es en la dirección radial.

La solución de la ecuación (3.38) se obtiene integrando dos veces

$$r \frac{\partial C}{\partial r} = A_1$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{A_1}{r}$$

$$C(r) = A_1 \ln r + A_2 \quad (3.39)$$

Las constantes A_1 y A_2 se determinan con las condiciones a la frontera. Si en la superficie $r = a$ se mantiene a una concentración constante C_1 y $r = b$ a C_2 entonces se consiguen dos ecuaciones, a saber

$$\begin{aligned} A_1 \ln a + A_2 &= C_1 \\ A_1 \ln b + A_2 &= C_2 \end{aligned}$$

Las constantes son encontradas resolviendo el sistema en cuestión

$$A_1 = \frac{C_1 - C_2}{\ln(a/b)}$$

$$A_2 = \frac{C_2 \ln a - C_1 \ln b}{\ln(a/b)}$$

Y la concentración resultante se escribe como sigue

$$C(r) = \frac{C_1 - C_2}{\ln(a/b)} \ln r + \frac{C_2 \ln a - C_1 \ln b}{\ln(a/b)}$$

Rearreglando se llega a que la concentración es

$$C(r) = \frac{C_1 \ln(b/r) + C_2 \ln(r/a)}{\ln(b/a)} \quad (3.40)$$

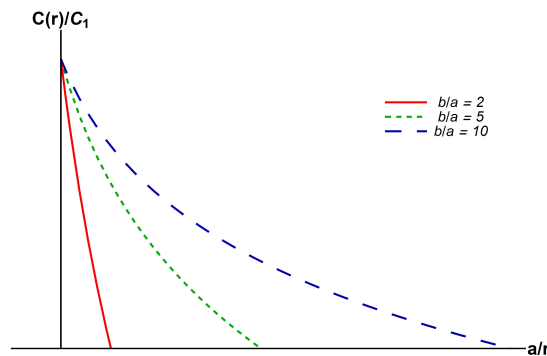


Figura 22: Distribución de concentración en paredes cilíndricas ec. (3.40): $b/a = 2$, $b/a = 5$, $b/a = 10$ y $C_2 = 0$

La concentración en un cilindro hueco no es lineal como cuando se trataba el caso de la difusión a través de una hoja plana en la sección (3.1), en cambio tiene una dependencia logarítmica, algunas líneas de distribución con valores específicos de b/a y concentración nula en la pared externa se muestran en la figura 22.

Asumiendo que $C_1 > C_2$ la trayectoria de las partículas es en \mathbb{R}^3 y el flujo $\vec{J} \rightarrow J_r \hat{r}$.

Es conveniente recordar que σ es el área de la superficie a lo largo de todo el cilindro y r la coordenada espacial, de esta manera, el cambio temporal en la cantidad de sustancia difundida es calculado a través de la ecuación (3.8), como sigue

$$\frac{dQ_t}{dt} = -D(2\pi r L) \frac{dC}{dr}$$

Solo se requiere conocer la derivada de la concentración en (3.40)

$$\frac{dC}{dr} = \frac{C_2 - C_1}{r \ln(b/a)} \quad (3.41)$$

Sustituyendo esta última ecuación en dQ_t/dt tengo que

$$dQ_t = \frac{D(2\pi L)(C_1 - C_2)}{\ln(b/a)} dt$$

Finalmente se encuentra Q_t

$$Q_t = \frac{2\pi D L t (C_1 - C_2)}{\ln(b/a)} \quad (3.42)$$

Con la derivada de (3.42) respecto a b se tiene una mejor interpretación de lo que significa aumentar la distancia entre fronteras, o lo que es lo mismo, incrementar el medio de difusión.

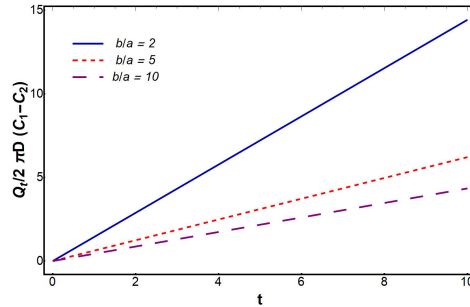


Figura 23: Comportamiento de la sustancia difundida Q_t como función del tiempo para distintos valores relativos en los radios del cilindro b/a

La derivada de la ecuación antes mencionada respecto a b es

$$\frac{\partial Q_t}{\partial b} = \frac{2\pi D L t (C_2 - C_1)}{[b \ln(b/a)]^2}$$

Con la relación establecida entre las concentraciones de las fronteras, $C_1 > C_2$, la derivada de Q_t en b es siempre negativa. Y aunque el criterio para la búsqueda de puntos críticos resulta en $b = 0$ dentro de la clasificación esta coordenada no representa un máximo o mínimo analítico en la curva que describe la dependencia espacial, lo que hace imposible la evaluación de $C(r)$ en $b = 0$, es decir, si b disminuye el área y el gradiente de concentración también lo hacen y viceversa.³³

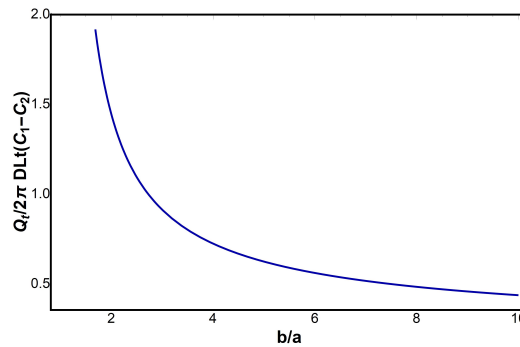


Figura 24: Efecto del grosor de fronteras en la sustancia difundida para un sistema con paredes cilíndricas en estado estacionario sin evaporación.

³³La evaluación del flujo y la corriente en $b = 0$ es también divergente.

Con la ecuación (3.41) se calcula también el flujo y la corriente

$$J_r = \frac{C_1 - C_2}{r \ln(b/a)} D \quad (3.43)$$

$$I = \frac{2\pi L D (C_1 - C_2)}{\ln(b/a)} \quad (3.44)$$

3.2.1 Evaporación hacia la Atmósfera

El problema de evaporación en la atmósfera en paredes cilíndricas es similar al de la membrana tratado en secciones anteriores. Suponiendo que en $r = a$ se mantiene una concentración constante C_1 y que la frontera exterior $r = b$ tiene contacto con la atmósfera, entonces la segunda condición inicial con constante de proporcionalidad h se modifica a

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=b} = -h(C(b) - C_2) \quad (3.45)$$

La condición (3.45) y $C(a) = C_1$ generan dos ecuaciones linealmente independientes

$$\begin{aligned} A_1 \ln a + A_2 &= C_1 \\ A_1 \left(h \ln b + \frac{1}{b} \right) + h A_2 &= h C_2 \end{aligned}$$

De donde las constantes son

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{bh(C_1 - C_2)}{hb \ln(a/b) - 1} \\ A_2 &= \frac{bh(C_2 \ln a - C_1 \ln b) - C_1}{hb \ln(a/b) - 1} \end{aligned}$$

Y la concentración resultante es

$$\begin{aligned} C(r) &= \frac{bh(C_1 - C_2)}{hb \ln(a/b) - 1} \ln r + \frac{bh(C_2 \ln a - C_1 \ln b) - C_1}{hb \ln(a/b) - 1} \\ C(r) &= \frac{C_1 [1 + bh \ln(b/r)] + C_2 bh \ln(r/a)}{1 + hb \ln(b/a)} \quad (3.46) \end{aligned}$$

En la gráfica siguiente se observa la distribución de concentración cuando $C_2 = 0$

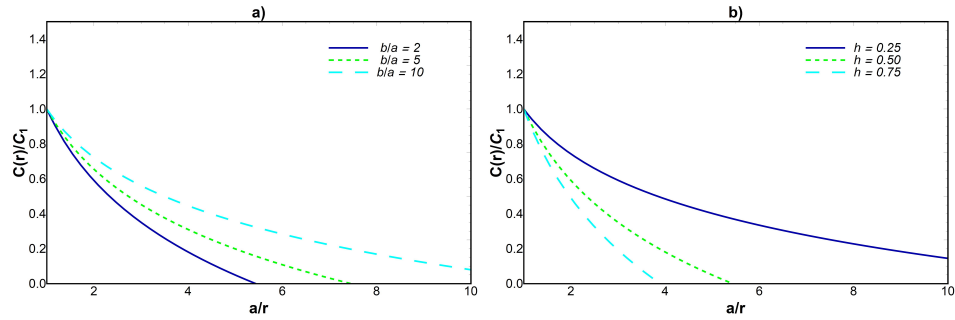


Figura 25: Comportamiento de la distribución de concentración a) $h = 0.5$ para distintos valores de b/a b) $b/a = 2$ para distintos valores de h

Para calcular Q_t se necesita dC/dr a partir (3.46), de manera que

$$\frac{dC}{dr} = \frac{bh(C_2 - C_1)}{r[1 + hb \ln(b/a)]} \quad (3.47)$$

Con la deducción de Q_t en (3.8)

$$\frac{dQ_t}{dt} = -\frac{D(2\pi r L)dC}{dr} \quad (3.48)$$

Sustituyendo (3.47) en (3.48)

$$\frac{dQ_t}{dt} = -\frac{D(2\pi r L)bh}{r} \frac{(C_2 - C_1)}{1 + hb \ln(b/a)}$$

Finalmente integrando desde un tiempo $t_0 = 0$ a t

$$Q_t = 2\pi D L t (C_1 - C_2) \frac{hb}{1 + hb \ln(b/a)} \quad (3.49)$$

En la figura 26 se muestra como es la dependencia de Q_t con h y b/a .

Hay otro punto interesante a analizar en este caso; haciendo la derivada respecto a b en (3.49) se tiene que

$$\frac{\partial Q_t}{\partial b} = 2\pi D t (C_1 - C_2) h \left\{ \frac{1 - hb}{[1 + hb \ln(b/a)]^2} \right\}$$

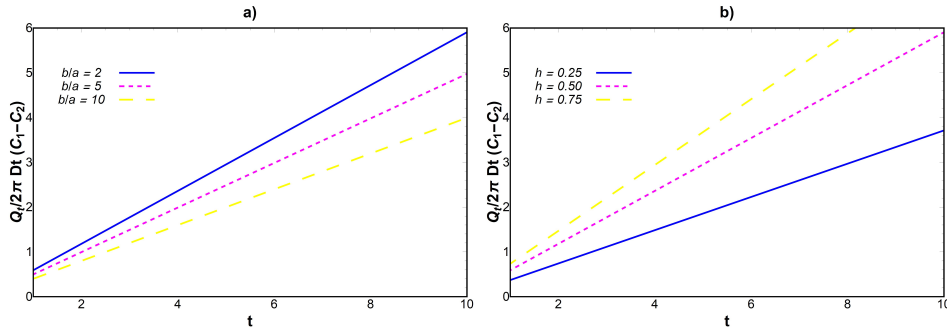


Figura 26: Sustancia difundida en el tiempo a) $h = 0.5$ para distintos valores de b/a b) $b/a = 2$ para distintos valores de h

Se puede ver que si $bh > 1$ el ritmo de difusión decrece a medida que b se aleja de a . Por otro lado, si $bh < 1$ $\partial Q_t / \partial b$ crece y después decrece una vez pasando el *máximo* $b_{max} = 1/h$. Se debe a los incrementos opuestos que existen al aumentar b . Por un lado se tiene que el ritmo de evaporación crece si b también lo hace debido al aumento del área superficial en la frontera $r = b$, mientras que el gradiente de concentración ∇C en (3.47) decrece si b aumenta. Algunas veces en la práctica si se quiere aumentar la difusión de partículas se busca hacer paredes más *anchas*. [11]

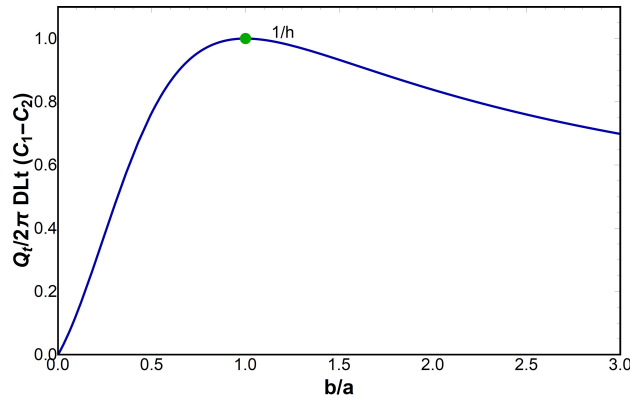


Figura 27: Efecto del grosor de fronteras en la sustancia difundida para un sistema con paredes cilíndricas y evaporación en una de ellas ($h = 1$) en el caso estacionario.

Con la ecuación (3.47) se puede calcular el flujo y la corriente

$$J_r = \frac{bh(C_1 - C_2)}{r[1 + hb \ln(b/a)]} D \tag{3.50}$$

$$I = 2\pi DL(C_1 - C_2) \frac{hb}{1 + hb \ln(b/a)} \quad (3.51)$$

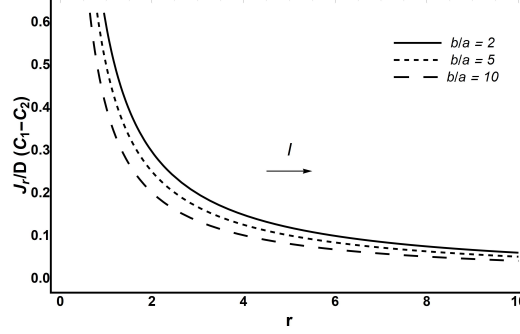


Figura 28: Líneas de flujo J_r dependiente de la posición r con $h = 0.25$.

La evaluación de $C(r)$, I y J_r en $b_{max} = 1/h$ dan como resultado

$$C(r) \Big|_{b=1/h} = \frac{C_1[1 + \ln(1/hr)] + C_2 \ln(r/a)}{1 + \ln(1/ah)} \quad (3.52)$$

$$J_r \Big|_{b=1/h} = \frac{D(C_1 - C_2)}{r[1 + \ln(1/ah)]} \quad (3.53)$$

$$I \Big|_{b=1/h} = \frac{2\pi DL(C_1 - C_2)}{1 + \ln(1/ah)} \quad (3.54)$$

Las gráficas de las ecuaciones anteriores conservan el comportamiento que se ve en las figuras 25 y 28 respectivamente, salvo constantes.

Evaporación en ambas superficies

Es conveniente revisar que pasa cuando hay evaporación en ambas superficies, en este caso las dos condiciones son las mismas que se trataron en la sección (3.1.1), es decir

$$\frac{\partial C(r)}{\partial r} \Big|_{r=a} = -h_1(C_1 - C(a)) \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial C(r)}{\partial r} \Big|_{r=b} = -h_2(C(b) - C_2) \quad (3.56)$$

Una vez más de (3.39) se determinan las ecuaciones que permiten calcular A_1 y A_2

$$\begin{aligned} A_1 \left(\frac{1 - ah_1 \ln a}{a} \right) - h_1 A_2 &= -h_1 C_1 \\ A_1 \left(\frac{1 + bh_2 \ln b}{b} \right) + h_2 A_2 &= h_2 C_2 \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones las constantes toman la siguiente forma

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{abh_1 h_2 (C_2 - C_1)}{bh_2 + ah_1 + abh_1 h_2 \ln(b/a)} \\ A_2 &= \frac{bh_2 C_2 + ah_1 C_1 + abh_1 h_2 (C_1 \ln b - C_2 \ln a)}{bh_2 + ah_1 + abh_1 h_2 \ln(b/a)} \end{aligned}$$

Entonces

$$C(r) = \frac{abh_1 h_2 [C_2 \ln(r/a) + C_1 \ln(b/r)] + bC_2 h_2 + ah_1 C_1}{bh_2 + ah_1 + abh_1 h_2 \ln(b/a)}$$

Agrupando términos en la concentración

$$C(r) = \frac{aC_1 h_1 [1 + bh_2 \ln(b/r)] + bC_2 h_2 [1 + ah_1 \ln(r/a)]}{bh_2 + ah_1 + abh_1 h_2 \ln(b/a)} \quad (3.57)$$

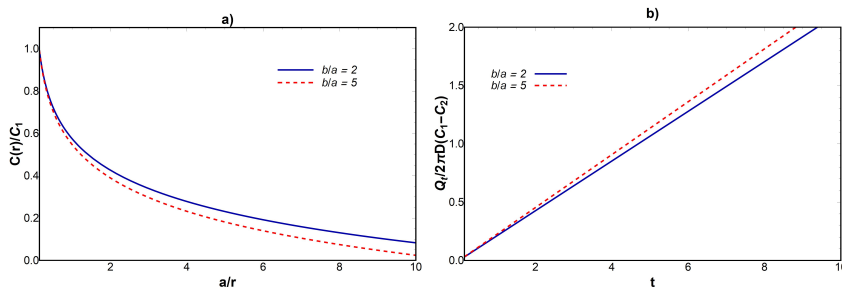


Figura 29: a) Distribución de concentración con $h_1 = 0.5$, $h_2 = 0.25$ b) Sustancia difundida en función del tiempo. Los valores de h_1 y h_2 se conservan.

Ahora calculo el total de sustancia difundida usando el gradiente

$$\frac{dC}{dr} = \frac{abh_1h_2(C_2 - C_1)}{r[bh_2 + ah_1 + abh_1h_2\ln(b/a)]}$$

Poniendo esta última ecuación en (3.8) e integrando en el tiempo Q_t es

$$Q_t = \frac{2\pi D t L a b h_1 h_2 (C_1 - C_2)}{b h_2 + a h_1 + a b h_1 h_2 \ln(b/a)} \quad (3.58)$$

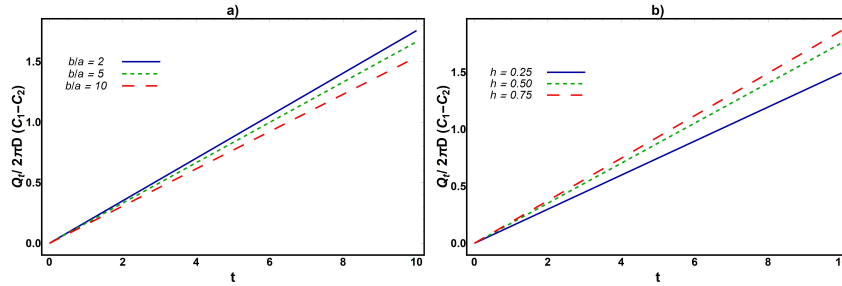


Figura 30: Cantidad de sustancia difundida. a) $h_1 = 0.25$ y $h_2 = 0.5$ para distintos valores de b/a . b) $b/a = 2$ y $h_1 = 0.25$ para distintos valores de h_2 .

Usando el gradiente ∇C se calcula J_r e I

$$J_r = \frac{abh_1h_2D(C_1 - C_2)}{r[bh_2 + ah_1 + abh_1h_2\ln(b/a)]} \quad (3.59)$$

$$I = \frac{2\pi D L a b h_1 h_2 (C_1 - C_2)}{b h_2 + a h_1 + a b h_1 h_2 \ln(b/a)} \quad (3.60)$$

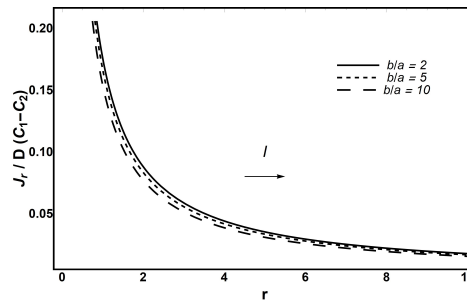


Figura 31: Líneas de flujo J_r dependiente de la posición con $h_1 = 0.25$ y $h_2 = 0.5$.

Haciendo la derivada de la ecuación (3.58) en b se obtiene

$$\frac{\partial Q_t}{\partial b} = \frac{2\pi DLta^2 h_1^2 h_2 (C_1 - C_2)(bh_2 - 1)}{[ah_1 + bh_2 + abh_1 h_2 \ln(b/a)]^2}$$

Al igual que cuando se tenía evaporación solamente en la superficie exterior el comportamiento de Q_t en función de b tiene un máximo debido a los incrementos opuestos en el área superficial y en el gradiente de la concentración.

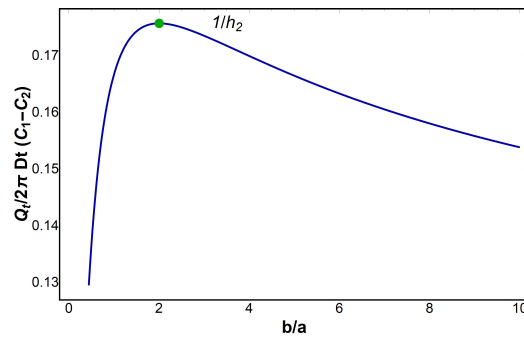


Figura 32: Efecto del grosor de fronteras en la cantidad de sustancia difundida para un sistema con paredes cilíndricas y evaporación en ambas superficies en estado estacionario; $h_1 = 0.25$, $h_2 = 0.5$

Evaluando $C(r)$, J_r e I en el máximo $b_{max} = 1/h_2$ se obtiene³⁴

$$C(r) \Big|_{b=1/h_2} = \frac{ah_1 C_1 [1 + \ln(1/h_2 r)] + C_2 [1 + ah_1 \ln(r/a)]}{1 + ah_1 [1 + \ln(1/ah_2)]} \quad (3.61)$$

$$J_r \Big|_{b=1/h_2} = \frac{ah_1 D (C_1 - C_2)}{r [1 + ah_1 \{1 + \ln(1/ah_2)\}]} \quad (3.62)$$

$$I \Big|_{b=1/h_2} = \frac{2\pi DLah_1 (C_1 - C_2)}{1 + ah_1 [1 + \ln(1/ah_2)]} \quad (3.63)$$

3.3 Difusión en una Esfera

En un sistema de tres dimensiones \mathbb{R}^3 en coordenadas esféricas el laplaciano tiene la siguiente estructura

³⁴La derivada de Q_t respecto a a no es relevante. El resultado es un punto crítico negativo ($a_c = -1/h_1$) y dado que Q_t es estrictamente positiva carece de sentido físico.

$$\nabla^2 C = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2}$$

Si se restringe la trayectoria en la dirección radial, entonces el estado estacionario nos dice que

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (3.64)$$

Integrando es

$$C(r) = \frac{A_1}{r} + A_2$$

En una esfera hueca $a \leq r \leq b$ la superficie en $r = a$ se mantiene a concentración C_1 constante mientras que la superficie $r = b$ se mantiene a C_2 constante. Matemáticamente estas condiciones se traducen a

$$\begin{aligned} \frac{A_1}{a} + A_2 &= C_1 \\ \frac{A_1}{b} + A_2 &= C_2 \end{aligned}$$

La solución al sistema es

$$A_1 = \frac{ab(C_1 - C_2)}{b - a}$$

$$A_2 = \frac{bC_2 - aC_1}{b - a}$$

La concentración en la esfera hueca da como resultado

$$C(r) = \frac{ab(C_1 - C_2)}{r(b - a)} + \frac{bC_2 - aC_1}{b - a}$$

Reagrupando

$$C(r) = \frac{aC_1(b-r) + bC_2(r-a)}{r(b-a)} \quad (3.65)$$

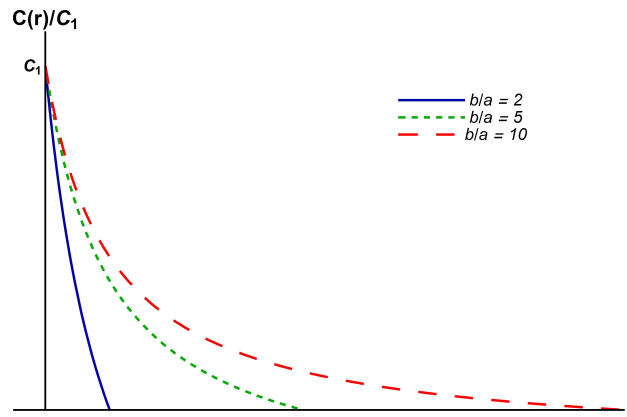


Figura 33: Distribución de concentración $C(r)$ para distintos valores de b/a con $C_2 = 0$

El cálculo de Q_t se logra a partir de (3.8). La derivada de la concentración respecto a r es

$$\frac{dC}{dr} = \frac{ab(C_1 - C_2)}{(a-b)r^2}$$

El área esférica σ con radio de trayectoria constante se calcula como se muestra a continuación

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (b-a)^2 \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi(b-a)^2$$

Entonces considerando una distancia constante $r^2 = (b-a)^2$

$$\frac{dQ_t}{dt} = -4\pi D(b-a)^2 \left\{ \frac{ab(C_1 - C_2)}{(a-b)(b-a)^2} \right\}$$

Finalmente

$$Q_t = \frac{4\pi Dtab(C_1 - C_2)}{b - a}$$

O como se encuentra más comúnmente en la literatura[11]

$$Q_t = 4\pi Dt \frac{ab}{b - a} (C_1 - C_2) \quad (3.66)$$

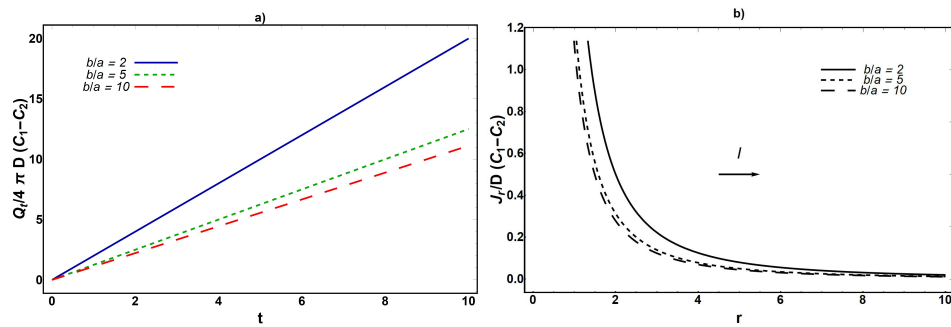


Figura 34: a) Cantidad de sustancia difundida en el tiempo. b) Líneas de flujo J_r dependiente de la posición r .

El flujo se obtiene con el gradiente de la concentración, operando sobre (2.4) se ve que va como r^{-2} .

$$J_r = \frac{abD(C_1 - C_2)}{(b - a)r^2} \quad (3.67)$$

La derivada de la ecuación (3.66) respecto a b brinda información sobre el aumento en el espaciamiento de fronteras.

$$\frac{\partial Q_t}{\partial b} = \frac{4\pi Dta^2(C_2 - C_1)}{(b - a)^2}$$

El único punto crítico en b hace que tanto la concentración como el flujo sean divergentes en ese punto, en la figura 35 se muestra la dependencia de b en Q_t .

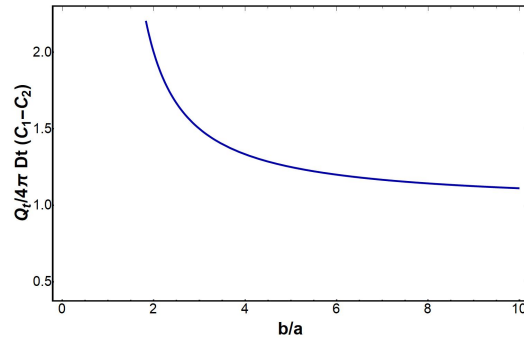


Figura 35: Cantidad de sustancia difundida en función de los radios relativos b/a para un sistema esférico en estado estacionario sin evaporación.

3.3.1 Evaporación hacia la Atmósfera

Cuando existe evaporación hacia la atmósfera se utiliza la misma condición a la frontera que en los casos anteriores cuando se estudiaba la membrana de ancho L y el sistema cilíndrico. Entonces considerando que la superficie $r = a$ se mantiene a una concentración constante C_1 y que en $r = b$ hay evaporación tal que (ver figura 36)

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=b} = -h(C(b) - C_2) \quad (3.68)$$

La solución general para la esfera hueca se mantiene, es decir

$$C(r) = \frac{A_1}{r} + A_2$$

Mientras que la evaluación en la condición (3.68) junto con la concentración constante C_1 en el radio $r = a$ dan dos ecuaciones independientes para las constantes de integración.

$$\frac{A_1}{a} + A_2 = C_1$$

$$A_1 \left[\frac{h}{b} - \frac{1}{b^2} \right] + hA_2 = hC_2$$

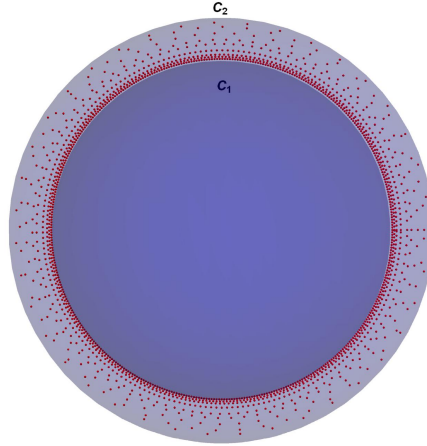


Figura 36: Representación de la migración de partículas en un cascarón esférico con concentraciones superficiales C_1 y C_2 y radios a y b respectivamente ($a < b$) en estado estacionario.

Resolviendo por el método de *Cramer* o *Gauss Jordan* se encuentra que

$$A_1 = \frac{ab^2h(C_1 - C_2)}{b^2h + a - abh}$$

$$A_2 = \frac{aC_1 + bh(bC_2 - aC_1)}{b^2h + a - abh}$$

Así la concentración es

$$C(r) = \frac{ab^2h(C_1 - C_2)}{b^2h + a - abh} \left(\frac{1}{r}\right) + \frac{aC_1 + bh(bC_2 - aC_1)}{b^2h + a - abh}$$

Reacomodando se tiene

$$C(r) = \frac{ab^2h(C_1 - C_2) + b^2hC_2r + aC_1r(1 - bh)}{r(b^2h + a - abh)}$$

$$C(r) = \frac{aC_1 [b^2h + r(1 - bh)] + hb^2C_2(r - a)}{r(hb^2 + a(1 - hb))} \quad (3.69)$$

El gradiente de la última ecuación es

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{ab^2h(C_1 - C_2)}{r^2(bh(a - b) - a)}$$

El área con vector normal a la superficie del flujo sigue siendo la misma que cuando no había evaporación hacia la atmósfera $\sigma = 4\pi r^2$ por lo que la cantidad de sustancia difundida Q_t tiene la siguiente forma

$$Q_t = - \int_0^t \sigma D \frac{\partial C}{\partial r} dt = 4\pi r^2 \left[\frac{ab^2h(C_1 - C_2)}{r^2(bh(a - b) - a)} \right] Dt$$

$$Q_t = \frac{4\pi Dtab^2h(C_1 - C_2)}{b^2h + a(1 - hb)} \tag{3.70}$$

Las gráficas del comportamiento de (3.69) y (3.70) se dibujan en la figura 37.

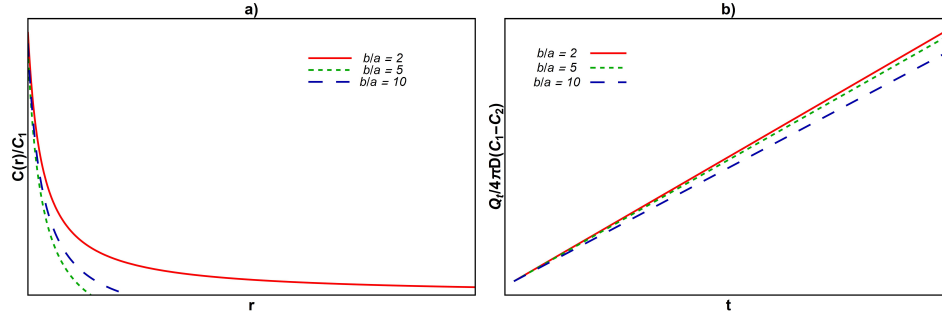


Figura 37: a) Distribución de concentración en el espacio con $h = 0.5$ a distintos valores de b/a y $C_2 = 0$ b) Cantidad de sustancia difundida Q_t en función del tiempo con $h = 0.5$ para distintos valores de b/a y $C_2 = 0$.

Al igual que en el caso de evaporación en una de las superficies del sistema cilíndrico la cantidad de sustancia difundida para la esfera en función del radio exterior b tiene un máximo. Para poder visualizar esto hago la derivada de (3.70), explícitamente

$$\frac{\partial Q_t}{\partial b} = \frac{4\pi a^2 b D h t (C_1 - C_2) (2 - b h)}{(a + b h (b - a))^2}$$

Es evidente que si $bh > 2$ el ritmo de difusión decrece a medida que b crece, por otro lado si $bh < 2$ la derivada crece y después decrece una vez que pasa por el máximo $b = 2/h$. Este comportamiento es debido a que el crecimiento de b es responsable del aumento del área normal al flujo de las partículas y al mismo tiempo de la disminución en el gradiente de la concentración, según (3.69).

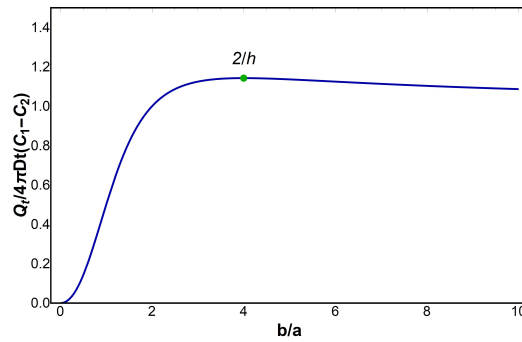


Figura 38: Efecto del grosor de fronteras en Q_t para un sistema esférico en caso estacionario y evaporación en la frontera exterior; $h = 0.5$

Con el gradiente de la concentración se calcula el flujo y la corriente.

$$J_r = \frac{ab^2hD(C_1 - C_2)}{r^2[bh(b - a) + a]} \tag{3.71}$$

$$I = \frac{4\pi Dab^2h(C_1 - C_2)}{bh(b - a) + a} \tag{3.72}$$

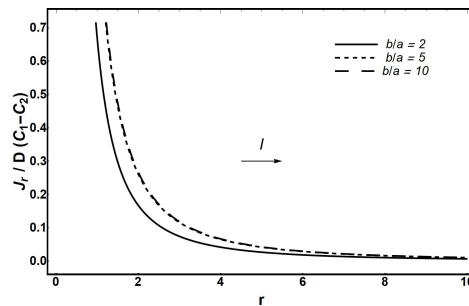


Figura 39: Líneas de flujo de sistema esférico en estado estacionario con evaporación en el radio exterior $r = b$ y $h = 0.5$

La evaluación de $C(r)$, J_r e I en el máximo del radio exterior $b_{max} = 1/h$ se tiene que

$$C(r) \Big|_{b=2/h} = \frac{aC_1(4 - hr) + 4C_2(r - a)}{r(4 - ha)} \quad (3.73)$$

$$J_r \Big|_{b=2/h} = \frac{4Da(C_1 - C_2)}{r^2[ha + 2(2 - ha)]} \quad (3.74)$$

$$I \Big|_{b=2/h} = \frac{16\pi Da(C_1 - C_2)}{ha + 2(2 - ha)} \quad (3.75)$$

Evaporación en ambas superficies

Como en los casos anteriores se estudia la evaporación en ambas fronteras, $r = a$ y $r = b$. Las condiciones a la frontera son

$$\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=a} = -h_1(C_1 - C(a)) \quad (3.76)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=b} = -h_2(C(b) - C_2) \quad (3.77)$$

Estableciendo estas dos condiciones en la solución general se tienen nuevamente 2 ecuaciones

$$A_1 \left[\frac{1}{a^2} + \frac{h_1}{a} \right] + h_1 A_2 = h_1 C_1$$

$$A_1 \left[\frac{h_2}{b} - \frac{1}{b^2} \right] + h_2 A_2 = h_2 C_2$$

Cuya solución es

$$A_1 = \frac{a^2 b^2 h_1 h_2 (C_1 - C_2)}{b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)}$$

$$A_2 = \frac{a^2 C_1 h_1 + b h_2 (b C_2 + a h_1 (b C_2 - a C_1))}{b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)}$$

La concentración $C(r)$ es

$$C(r) = \frac{a^2 b^2 h_1 h_2 (C_1 - C_2)}{b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{a^2 C_1 h_1 + b h_2 (b C_2 + a h_1 (b C_2 - a C_1))}{b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)}$$

Agrupando términos se obtiene

$$C(r) = \frac{C_1 a^2 h_1 [b^2 h_2 - r(b h_2 - 1)] + C_2 b^2 h_2 [r(a h_1 + 1) - a^2 h_1]}{r [b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)]} \quad (3.78)$$

A través de un proceso análogo a los casos anteriores calculo Q_t . Primero el gradiente

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{a^2 b^2 h_1 h_2 (C_2 - C_1)}{r^2 [b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)]}$$

Usando (3.8) se tiene

$$Q_t = \frac{4\pi a b^2 h_1 h_2 D t (C_1 - C_2)}{b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)} \quad (3.79)$$

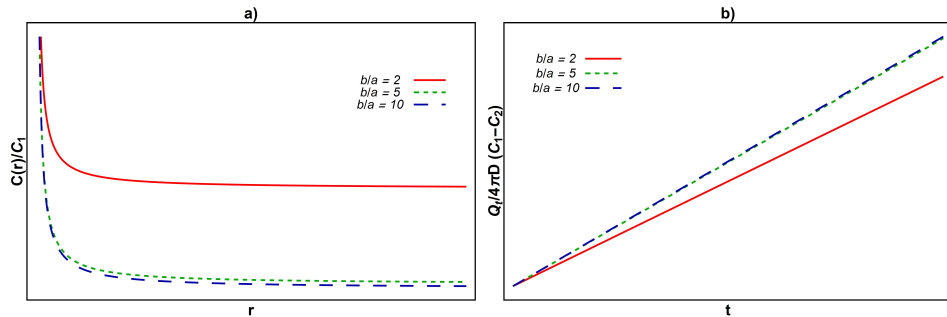


Figura 40: a) Distribución de concentración en el espacio a distintos valores de b/a y $C_2 = 0$ b) Cantidad de sustancia difundida Q_t en función del tiempo para distintos valores de b/a y $C_2 = 0$. Ambas con $h_1 = 0.5$ y $h_2 = 0.25$

El flujo y la corriente quedan descritos a través de las siguientes expresiones.

$$J_r = \frac{a^2 b^2 h_1 h_2 D (C_1 - C_2)}{r^2 [b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)]} \quad (3.80)$$

$$I = \frac{4\pi a^2 b^2 h_1 h_2 D (C_1 - C_2)}{b^2 h_2 (a h_1 + 1) + a^2 h_1 (1 - b h_2)} \quad (3.81)$$

El efecto del espaciamiento entre fronteras en Q_t se observa haciendo $\partial Q_t / \partial b$, a saber

$$\frac{\partial Q_t}{\partial b} = \frac{4\pi D t a^3 b h_1^2 h_2 (C_1 - C_2) (2 - h_2)}{[a^2 h_1 + b h_2 [b + a h_1 (b - a)]]^2}$$

Bajo el mismo razonamiento de los incrementos opuestos en (3.79) y en el gradiente de (3.78) b tiene un máximo en $b_{max} = 2/h_2$ y una vez más depende inversamente de la constante de evaporación en la superficie.³⁵

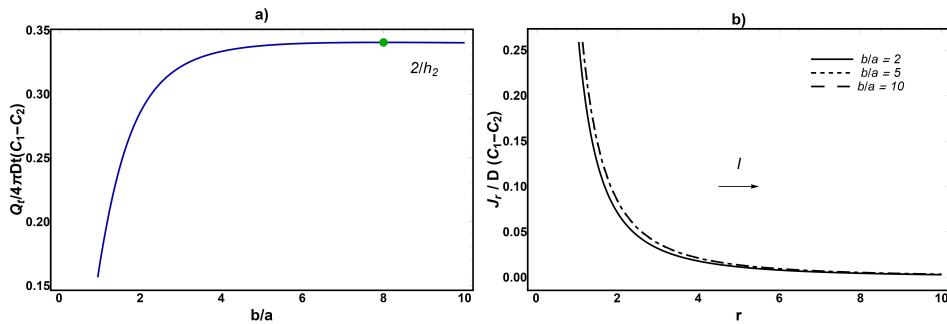


Figura 41: a) Efecto del grosor de fronteras en Q_t para un sistema esférico en caso estacionario y evaporación en ambas superficies. b) Líneas de flujo J_r en función de r para distintos valores de b/a ; En ambos casos $h_1 = 0.5$, $h_2 = 0.25$

Se presenta la evaluación de la concentración, el flujo y la corriente en $b_{max} = 2/h_2$

$$C(r) \Big|_{b=2/h_2} = \frac{a^2 C_1 h_1 h_2^2 (4 - h_2 r) + 4 C_2 h_2 [r(1 + a h_1) - a^2 h_1]}{r [4(1 + a h_1 - a^2 h_1) - a^2 h_1 h_2]} \quad (3.82)$$

³⁵La derivada de Q_t en a no es relevante pues el punto crítico a_c resulta en un caso negativo y en otro imaginario, por lo tanto se descarta su significado físico.

$$J_r \Big|_{b=2/h_2} = \frac{4h_1 a^2 (C_1 - C_2)}{r^2 [4(1 + ah_1) - a^2 h_1 h_2]} \quad (3.83)$$

$$I \Big|_{b=2/h_2} = \frac{16\pi a^2 h_1 (C_1 - C_2)}{4(1 + ah_1) - a^2 h_1 h_2} \quad (3.84)$$

La evaluación de $C(r)$, J_r e I en todos los casos (*membrana, cilindro y esfera*) parece no dar más información en el sistema de interés. Su comportamiento analítico es similar al de las gráficas que se presentaron en cada uno de los casos.

3.3.2 Difusión hacia un Absorbente Esférico

Una *micela* es una estructura de agrupación molecular que une un conjunto de partículas.[15] En este sistema se modelan las partículas que se encuentran en el mismo medio que la micela³⁶ o una *proteína esférica*; a pesar de la simplicidad del modelo es sumamente útil para visualizar el comportamiento de las estructuras

Una de las propiedades más importantes de este sistema es que en el punto donde las partículas entran en contacto con la esfera son absorbidas completamente y por lo tanto quedan fuera del conjunto inicial de concentración. Si se considera una esfera con radio $r = a$ con estas propiedades absorbentes y simetría angular la ecuación diferencial para la concentración sigue siendo (3.64).

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0$$

Y la solución general se mantiene

$$C(r) = A_1 + \frac{A_2}{r}$$

La primera condición se obtiene considerando que a grandes distancias $r \rightarrow \infty$ la concentración es constante C_∞ , mientras que en el borde de la esfera se cumple que $C(a) = 0$.

Estas condiciones dan lugar a dos ecuaciones con dos incógnitas.³⁷

³⁶La micela es considerada como una esfera con las partes polares hacia dentro y las no polares hacia afuera.

³⁷Cuando la absorción de partículas es tan rápida que sucede de modo instantáneo al tocar la superficie de la esfera, al igual que en los casos anteriores, se dice que la reacción está limitada por la difusión.[15]

De forma explícita se escriben como

$$C(a) = A_1 + \frac{A_2}{a} = 0$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r) = A_1 = C_\infty$$

Las constantes quedan determinadas al resolver el sistema de ecuaciones producido

$$A_1 = C_\infty$$

$$A_2 = -aC_\infty$$

Con esto la concentración es

$$C(r) = C_\infty - \frac{aC_\infty}{r}$$

Reagrupando términos se obtiene

$$C(r) = C_\infty \left(1 - \frac{a}{r}\right) \quad (3.85)$$

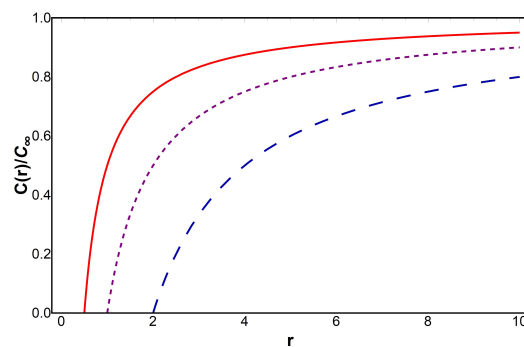


Figura 42: Distribución de concentración hacia un absorbente esférico de radio a . En rojo $a = 0.5$, en morado $a = 1$ y en azul $a = 2$.

Calculando el gradiente de (3.85) se puede calcular el flujo a través de (2.6)

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{aC_\infty}{r^2}$$

$$J_r = -\frac{DC_\infty a}{r^2} \quad (3.86)$$

Si se calcula la corriente en el punto $r = a$ se obtiene el número de colisiones por segundo en la superficie.³⁸

$$I(a) = -J(a)4\pi a^2 = 4\pi DC_\infty a \quad (3.87)$$

El signo en la ecuación (3.86) dicta la dirección de la corriente, en este caso radial hacia adentro $-\hat{r}$ (ver figura 43). La corriente es proporcional no al área de la esfera si no a su radio. A medida que a incrementa el área superficial crece como a^2 pero el gradiente de concentración en $r = a$ (proporcional al flujo) decrece como $1/a$.

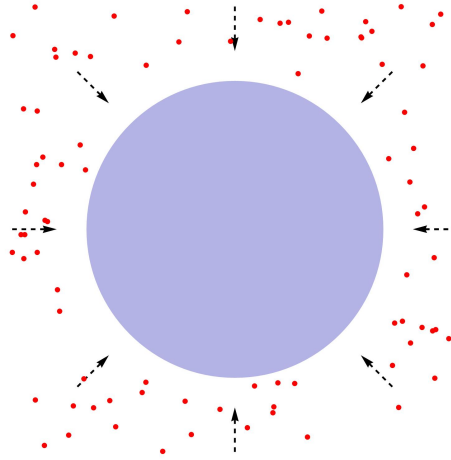


Figura 43: Absorbente esférico de radio a en un medio infinito que inicialmente contiene una concentración C_∞ . Las flechas indican la dirección del flujo.

La cantidad de sustancia difundida a un tiempo t es

$$Q_t = -\int_0^t D\sigma \frac{\partial C}{\partial r} dt = -D(4\pi r^2) \frac{aC_\infty}{r^2} t$$

³⁸La corriente I es independiente de las coordenadas espaciales.

$$Q_t = -4\pi DaC_\infty t \quad (3.88)$$

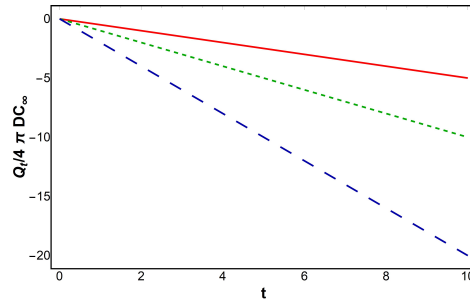


Figura 44: Cantidad de sustancia difundida Q_t en un absorbente esférico. En rojo $a=0.5$, en verde $a=1$ y en azul $a=2$.

De la ecuación (3.87) se puede obtener la constante de corriente independiente de la concentración, en este caso quedaría como

$$K_{SA} = 4\pi Da$$

3.4 Difusión hacia un Disco Absorbente (Disco de Weber)

La difusión hacia un *disco absorbente* es un modelo que, a pesar de su simplicidad, permite ampliar los resultados obtenidos a otras geometrías de interés en el estado estacionario con estas mismas propiedades, como la difusión a través de un disco que separa dos medios semi-infinitos, un *absorbente elíptico* o la difusión a través de N discos absorbentes en una superficie esférica, de ahí su gran importancia en los distintos sistemas solubles con las ecuaciones de Fick independientes del tiempo.

Se considera una superficie absorbente de radio a en un medio semi-infinito. Cada partícula que entra en contacto con la superficie es absorbida de inmediato debido a esto no forma parte de la concentración inicial. Se supone que la coordenada cilíndrica está sobre la superficie absorbente; el eje central pasa perpendicularmente a través del área de interés. Sea r la distancia radial medida desde el eje central y z la dirección axial en el plano, tal como se muestra en la siguiente figura.

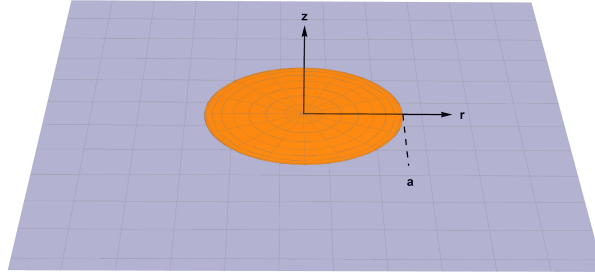


Figura 45: Representación de un disco absorbente de radio a en el plano frontera de un medio semi-infinito. Las líneas de flujo van en dirección $-\hat{z}$.

La ecuación diferencial que describe a este sistema es (3.1) en coordenadas cilíndricas, matemáticamente es

$$\nabla^2 C = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.89)$$

Asumiendo que la concentración es independiente de ϕ , es decir que el sistema es invariante ante rotaciones, la segunda ecuación de Fick establece que

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$$

O de forma equivalente usando la regla de la cadena

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3.90)$$

Las condiciones a la frontera para este arreglo son las siguientes

El disco es completamente absorbente, la concentración dentro de el es $C(r \leq a) = 0$.

para $z = 0$ y $r \leq a$; $C = 0$

Reflexión en el plano en el que descansa el disco sobre todo el dominio fuera de el.

$$\text{para } z = 0 \text{ y } r > a; \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

La concentración a una altura $z \rightarrow \infty$ es constante e igual a C_∞ .

$$\text{para cualquier } r \text{ y } z \rightarrow \infty; C = C_\infty$$

La concentración a cualquier altura z y a una distancia radial $r \rightarrow \infty$ es constante $C = C_\infty$.

$$\text{para cualquier } z \text{ y } r \rightarrow \infty; C = C_\infty$$

La ecuación (3.90) admite separación de variables. Se propone entonces que la solución de la concentración $C = C(r, z)$ tenga la siguiente estructura

$$C(r, z) = R(r)G(z) \quad (3.91)$$

Sustituyendo (3.91) en (3.90) se tiene que

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} G(z) + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} G(z) + R(r) \frac{\partial^2 G(z)}{\partial z^2} = 0$$

Reacomodando e igualando a una constante $-\lambda^2$ como es usual en el método de separación de variables se obtiene que ³⁹

$$\frac{1}{R(r)} \left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) = -\frac{1}{G(z)} \frac{\partial^2 G(z)}{\partial z^2} = -\lambda^2$$

Omitiendo la dependencia de las funciones R y G para evitar la acumulación de notación se escribe

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right) = -\frac{1}{G} \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = -\lambda^2 \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

Lo que produce dos ecuaciones diferenciales independientes

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial r} + \lambda^2 R = 0 \quad (3.92)$$

³⁹Se puede dividir sin pérdida de generalidad entre la solución $C(r, z)$ ya que se buscan soluciones no triviales; $C(r, z) \neq 0$.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial z^2} - \lambda^2 G = 0 \quad (3.93)$$

Para resolver (3.92) y (3.93) es importante identificar el dominio de r y z . La solución a (3.93) es inmediata⁴⁰

$$G(z) = \beta_1 e^{\lambda z} + \beta_2 e^{-\lambda z}$$

Se requiere una solución bien definida en el intervalo $Z \in (0, \infty)$, por lo que la normalización demanda que $\beta_1 = 0$, la solución *acotada* se reduce a

$$G(z) = \beta_2 e^{-\lambda z} \quad (3.94)$$

Por otro lado, para resolver (3.92) es necesario considerar el fundamento teórico de las *funciones de Bessel*. Se sabe que cuando se comparan resultados de las derivadas de $J_0(x)$ y $J_1(x)$ se encuentra que[25]

$$\frac{dJ_0(x)}{dx} = -J_1(x) \quad (3.95)$$

$$\frac{d}{dx} [x^n J_n(x)] = x^n J_{n-1}(x) \quad (3.96)$$

Si $n = 1$

$$\frac{d}{dx} [xJ_1(x)] = xJ_0(x) \quad (3.97)$$

Usando (3.95) en (3.97) se obtiene

$$\frac{d}{dx} \left[x \frac{dJ_0(x)}{dx} \right] + xJ_0(x) = 0$$

⁴⁰Esta solución también puede ser escrita en términos de una combinación de lineal de funciones hiperbólicas. Sin embargo, en este caso es conveniente el uso de forma exponencial.

Con la regla de la cadena es fácil ver que

$$x \frac{d^2 J_0(x)}{dx^2} + \frac{dJ_0(x)}{dx} + xJ_0(x) = 0$$

Es decir, la función de Bessel de orden cero satisface la siguiente ecuación diferencial, con $y \equiv J_0(x)$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + y = 0$$

Si el argumento es λx en vez de x la ecuación que satisface la función de Bessel de orden cero es [3]

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \lambda^2 y = 0$$

Comparando esta última ecuación con (3.92) se asegura que la solución a la coordenada radial de (3.91) es⁴¹

$$R(r) = \gamma_1 J_0(\lambda r) \quad (3.98)$$

Si se multiplica la solución a $R(r)$ por una función $f(\lambda)$ que solo depende del eigenvalor λ $R(r)$ sigue cumpliendo con la ecuación (3.92). De forma conveniente se define la solución como

$$R(r) = \gamma_1 f(\lambda) J_0(\lambda r) \quad (3.99)$$

De modo que

$$C(r, z) = \beta f(\lambda) e^{-\lambda z} J_0(\lambda r)$$

Siendo $\beta = \beta_2 \gamma_1$. Por el principio de superposición la suma de las eigenfunciones $C_\lambda = R(r)G(z)$ también es solución; en un espectro continuo de λ la solución más general es

$$C(r, z) = \beta \int_0^\infty f(\lambda) e^{-\lambda z} J_0(\lambda r) d\lambda + \alpha \quad (3.100)$$

En el límite cuando $Z \rightarrow \infty$ se cumple que

⁴¹Algunos autores encuentran la solución a través de la *ecuación paramétrica de Bessel*. [15]

$$C(r, z) = \alpha = C_\infty$$

Eligiendo $f(\lambda) = \frac{\sin(\lambda a)}{\lambda}$ se cumplen las condiciones de contorno al realizar las integrales de las funciones de Bessel ya que[25]

$$\int_0^\infty \frac{\sin(\lambda a)}{\lambda} J_0(\lambda r) d\lambda = \begin{cases} \arcsin\left(\frac{a}{r}\right), & r > a \\ \frac{\pi}{2}, & r < a \end{cases} \quad (3.101)$$

Si $\lambda = 0$ la integral se anula. Considerando el caso de $r < a$ la concentración debe ser de la forma

$$C(r, z) = C_\infty - \frac{2C_\infty}{\pi} \int_0^\infty f(\lambda) e^{-\lambda z} J_0(\lambda r) d\lambda$$

$$C(r, z) = C_\infty - \frac{2C_\infty}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin(\lambda a)}{\lambda} e^{-\lambda z} J_0(\lambda r) d\lambda \quad (3.102)$$

Solución que es consistente con Crank[11]. Esta última ecuación puede ser transformada usando las propiedades de funciones de Bessel. Saito en (1968) en una investigación sobre electrodos circulares y bandas estrechas calculó que la concentración puede ser escrita como[24]

$$C(r, z) = C_\infty - \frac{2C_\infty}{\pi} \arctan \sqrt{2} \left[(r^2 + z^2 - a^2) + \sqrt{(r^2 + z^2 - a^2)^2 + 4z^2 a^2} \right]^{-2} \quad (3.103)$$

El gradiente de concentración se obtiene derivando la ecuación(3.102) en z , como sigue

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[-\frac{2C_\infty}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin(\lambda a)}{\lambda} J_0(\lambda r) e^{-\lambda z} d\lambda \right]$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{2C_\infty}{\pi} \int_0^\infty \lambda \frac{\sin(\lambda a)}{\lambda} J_0(\lambda r) e^{-\lambda z} d\lambda$$

Evaluando la derivada en $z = 0$ se calcula la velocidad a la que llegan las partículas al disco absorbente⁴²[15]

⁴²Tasa de cambio de partículas en la superficie.

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{2C_\infty}{\pi} \int_0^\infty \sin(\lambda a) J_0(\lambda r) d\lambda$$

De las *integrales discontinuas de Weber* que se derivan de la *integral de Parseval* se encuentra el resultado siguiente

$$\int_0^\infty J_0(\lambda r) \sin(\lambda a) d\lambda = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a^2 - r^2}} & r < a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (3.104)$$

En la integral (3.104) se supone, por supuesto, que $a > 0$, $r > 0$. Debido al interés dentro de la región absorbente entonces la derivada de la concentración evaluada en $z = 0$ es

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{2C_\infty}{\pi} \frac{1}{\sqrt{a^2 - r^2}} \quad (3.105)$$

El área absorbente se calcula a partir de su forma diferencial; promediando todos los puntos que pertenecen la disco la cantidad de sustancia difundida en (3.8) tiene la forma

$$Q_t = - \int_0^t \int_0^{2\pi} \int_0^a \frac{2DC_\infty}{\pi} \frac{r}{\sqrt{a^2 - r^2}} dr d\phi dt$$

$$Q_t = -4aC_\infty Dt \quad (3.106)$$

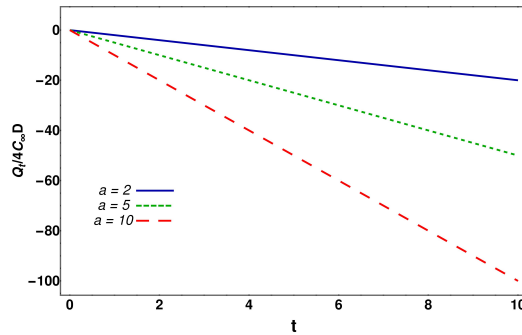


Figura 46: Cantidad de sustancia difundida Q_t dependiente del tiempo en la superficie de un disco absorbente de radio a . La sustancia difundida es negativa por la disminución de partículas en el sistema.

Se calcula el flujo y la corriente de la misma manera

$$J_z = -\frac{2DC_\infty}{\pi\sqrt{a^2 - r^2}} \quad (3.107)$$

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^a \frac{2DC_\infty}{\pi} \frac{r}{\sqrt{a^2 - r^2}} dr d\phi$$

$$I = 4aC_\infty D \quad (3.108)$$

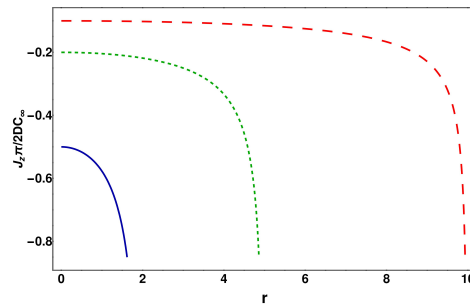


Figura 47: Líneas de flujo J_z en función de r para distintos valores de a . En azul $a = 2$, en verde $a = 5$ y el rojo $a = 10$.

La *constante de Hill* se obtiene de la ecuación (3.108)

$$K_{DW} = 4Da$$

3.5 Difusión hacia una Banda Absorbente

En la solución de este sistema es conveniente usar coordenadas cartesianas. La concentración obedece a la ecuación de Laplace

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3.109)$$

Consideramos una banda de longitud L y ancho $2a$ ($L \gg a$). La difusión en los bordes de la banda se asume despreciable. Por esta razón si la banda descansa sobre el plano $x - z$ como se muestra en la figura 47 entonces la dependencia de la concentración en la coordenada y es nula, la ecuación de estado estacionario se reduce a

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3.110)$$

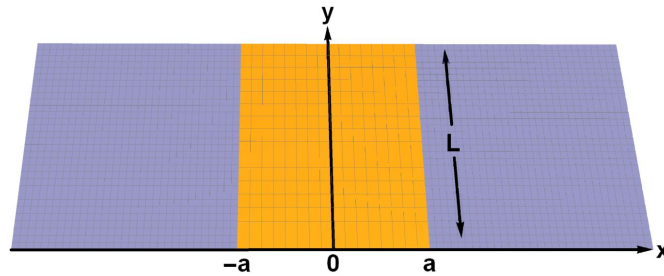


Figura 48: Representación de banda absorbente de ancho $2a$ y largo L en el plano frontera de un medio semi-infinito. Las líneas de flujo van en la dirección $-\hat{z}$.

Las condiciones a la frontera se enuncian análogamente al caso del *disco absorbente*.

La banda es completamente absorbente y la concentración dentro de ella es $C(x < |a|) = 0$.

$$\text{para } z = 0 \text{ y } x < |a|; C=0$$

Reflexión en el plano en el que descansa la banda sobre todo el dominio fuera de ella.

$$\text{para } z = 0 \text{ y } x > |a|; \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

La concentración para la altura $z \rightarrow \infty$ es constante e igual a C_∞ .

$$\text{para cualquier } x \text{ y } z \rightarrow \infty; C = C_\infty$$

La concentración a cualquier altura z y a una distancia $x \rightarrow \infty$ es constante, $C = C_\infty$.

$$\text{para cualquier } z \text{ y } x \rightarrow \infty; C = C_\infty$$

La solución a la ecuación diferencial (3.110) que cumple con dichas condiciones a la frontera se puede obtener a través de una *transformación conforme*.⁴³

⁴³Método que se usa en el cálculo del potencial eléctrico.[24]

Saito Y. propone la siguiente función analítica

$$u = a \cosh v \quad (3.111)$$

v es la coordenada en el plano complejo $x - z$ mientras que u representa el mapeo de las coordenadas al plano ortogonal mencionado. Dentro de esta convención se asume que si se tiene un punto con coordenadas (x, iz) en v este se mapea a u a través de (3.111) y además determina una coordenada específica al análogo del potencial eléctrico ψ y la fuerza eléctrica ϕ . La relación entre ambos se propone como sigue

$$\begin{aligned} x &= a \cosh \psi \cos \pi \phi \\ z &= a \sinh \psi \sin \pi \phi \end{aligned}$$

Es necesaria una relación entre ψ y C . Cuando la concentración es definida como linealmente proporcional a ψ se establece que $\psi = C/k$, de esta forma las ecuaciones se reescriben como ⁴⁴

$$x = a \cosh \frac{C}{k} \cos \pi \phi \quad (3.112)$$

$$z = a \sinh \frac{C}{k} \sin \pi \phi \quad (3.113)$$

Estas relaciones cumplen con las primeras dos condiciones pero fallan en la convergencia a grandes distancias. Si dichas condiciones se cambian por dos equivalentes en donde la concentración en una línea equiconcentrante a una distancia considerablemente larga λa medida desde el centro de la banda se mantiene constante entonces (3.112) y (3.113) dan una buena aproximación de la concentración en la vecindad de la banda absorbente.

Si se desea calcular la corriente I se necesita solo la relación de la concentración con z , es decir

$$C(x, z) = k \arcsin h \frac{z}{a \sin \phi}$$

La derivada respecto a z da como resultado

⁴⁴ k tiene las mismas dimensiones que la concentración C , demandado por ψ adimensional. La estructura de las relaciones espaciales con la concentración se pueden ver como la proyección de la magnitud total en el plano $x - z$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{k}{\sqrt{a^2 \sin^2 \phi + z^2}}$$

Evaluando justo en la superficie de la banda es

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{k}{a \sin \phi} \quad (3.114)$$

Como la concentración en la superficie es 0, la ecuación que depende de x nos dice que

$$x = a \cos \pi \phi \quad (3.115)$$

Se puede decir que

$$x = a [1 - \sin^2 \pi \phi]^{1/2}$$

De modo que

$$a^2 \sin^2 \pi \phi = a^2 - x^2$$

La velocidad a la que llegan las partículas a la superficie absorbente es⁴⁵

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{k}{\sqrt{a^2 - x^2}} \quad (3.116)$$

Con (3.116) se puede obtener J_z y con la integración en el dominio de x I y Q_t

$$J_z = -\frac{Dk}{\sqrt{a^2 - x^2}} \quad (3.117)$$

$$I = \int_0^l \int_{-a}^a \frac{Dk}{\sqrt{a^2 - x^2}} dx = lDk\pi$$

$$I = lDk\pi \quad (3.118)$$

$$Q_t = -lDk\pi \quad (3.119)$$

⁴⁵La similitud con el sistema anterior en este parámetro es resultado de tener un absorbente perfecto en un plano frontera de un medio semi-infinito.

Se dijo que la constante k tiene las mismas unidades de C . Como se hizo antes se puede proponer una relación lineal entre estas dos cantidades para las *condiciones iniciales* como sigue⁴⁶

$$k = \gamma C_\infty$$

Con esto las ecuaciones (3.118) y (3.119) se escriben

$$I = lD\gamma C_\infty \pi$$

$$Q_t = -l\gamma D\pi t$$

La constante en la corriente de difusión toma la siguiente forma

$$K_{BA} = lD\gamma\pi$$

Las gráficas del flujo y cantidad de sustancia difundida se ven a continuación

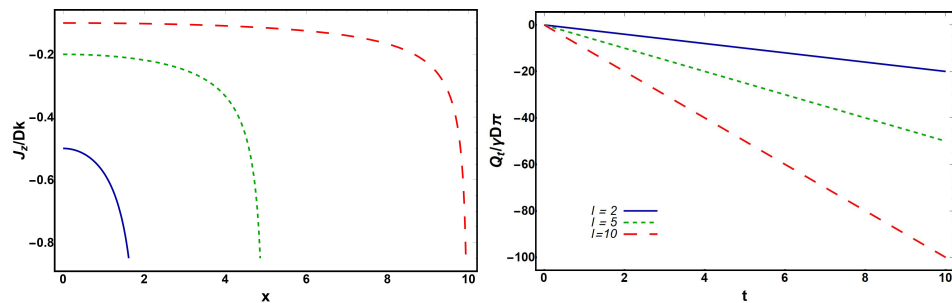


Figura 49: En la primera figura se dibujan las líneas de flujo para distintos valores de la longitud a : en azul $a = 2$, en verde $a = 5$ y en azul $a = 10$. En la gráfica de la derecha se tiene la cantidad de sustancia difundida en función del tiempo para distintos valores de l .

Se pueden recuperar las ecuaciones para la corriente de difusión y cantidad de sustancia difundida (3.106) y (3.108) si $\gamma = 4/\pi$ de ahí la similitud en el comportamiento de J_z y Q_t . A pesar de las aproximaciones las funciones analíticas obtenidas se apegan bien a los datos experimentales.[24]

⁴⁶Constante a determinar por las condiciones propias del sistema.

3.6 Difusión hacia un Elipsoide Absorbente

La concentración C es análogo al potencial V en los sistemas eléctricos, en los cuales se obedece la ley de ohm; dicha ley establece que la corriente en un resistor es igual a la caída de potencial entre las terminales dividida entre la resistencia. Para los casos estacionarios se tiene que

$$I = \frac{\Delta C}{R} \quad (3.120)$$

Siendo I la corriente de difusión, ΔC la *diferencia* de concentración y R la resistencia de difusión. Además, la corriente de difusión en el estado estacionario para un cuerpo totalmente absorbente de cualquier forma y tamaño se puede escribir como[38]

$$I = 4\pi DcC_0 \quad (3.121)$$

Es decir, si se quiere conocer la corriente de difusión de un absorbente puede calcularse la capacitancia del sistema eléctrico e introducirla en (3.121). En *superficies equipotenciales*⁴⁷ el cálculo de V está dado por[35]

$$V = f(C_a) = A \int e^{\int \Phi(C_a) dC_a} dC_a + B \quad (3.122)$$

En donde C_a dicta la forma geométrica del conductor, la ecuación para la superficie equipotencial F es

$$F(x, y, z) = C_a \quad (3.123)$$

La condición para que la superficie F sea equipotencial es que $\nabla^2 C_a / (\nabla C_a)^2$ pueda ser una función únicamente de la posición.

$$\frac{\nabla^2 C_a}{(\nabla C_a)^2} = \Phi(C_a) \quad (3.124)$$

Para un elipsoide la ecuación (3.123) toma la forma

$$\frac{x^2}{a^2 + \theta} + \frac{y^2}{b^2 + \theta} + \frac{z^2}{c^2 + \theta} = 1 \quad (3.125)$$

⁴⁷Una superficie equipotencial es un lugar geométrico de los puntos de un campo escalar en los cuales el valor de la función que representa el campo es constante.

Con $a > b > c$ y $c^{-2} < \theta < \infty$ ⁴⁸. Sea

$$M_n = \frac{x^2}{(a^2 + \theta)^n} + \frac{y^2}{(b^2 + \theta)^n} + \frac{z^2}{(c^2 + \theta)^n} \quad (3.126)$$

$$N = \frac{1}{a^2 + \theta} + \frac{1}{b^2 + \theta} + \frac{1}{c^2 + \theta} \quad (3.127)$$

Se tiene que M_1 es igual a la ecuación (3.125). Es evidente que θ depende de las coordenadas espaciales y que puede usarse como coordenada *generalizada* $\theta = \theta(x, y, z)$; Las derivadas de θ en las componentes ortogonales $\partial\theta/\partial i$ se obtienen de la ecuación (3.125), operando es

$$\frac{\partial\theta}{\partial x} \left(\frac{x^2}{a^2 + \theta} \right) + \frac{\partial\theta}{\partial x} \left(\frac{y^2}{b^2 + \theta} \right) + \frac{\partial\theta}{\partial x} \left(\frac{z^2}{c^2 + \theta} \right) = 0$$

$$\frac{2x}{a^2 + \theta} - \frac{x^2}{(a^2 + \theta)^2} \frac{\partial\theta}{\partial x} - \frac{y^2}{(b^2 + \theta)^2} \frac{\partial\theta}{\partial x} - \frac{z^2}{(c^2 + \theta)^2} \frac{\partial\theta}{\partial x} = 0$$

Usando (3.126) evaluada en $n = 2$

$$\frac{2x}{a^2 + \theta} - M_2 \frac{\partial\theta}{\partial x} = 0$$

De modo que

$$\frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{2x}{M_2(a^2 + \theta)} \quad (3.128)$$

Las derivadas respecto a y y z tienen la misma estructura

$$\frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{2y}{M_2(b^2 + \theta)} \quad (3.129)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial z} = \frac{2z}{M_2(c^2 + \theta)} \quad (3.130)$$

De esta manera

$$(\nabla\theta)^2 = \left(\frac{\partial\theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial z} \right)^2$$

⁴⁸Cada término de (3.125) es positivo. Cuando $\theta \rightarrow \infty$ se tiene una esfera con radio infinito y cuando $\theta = -c^2$ el elipsoide se aplana formando un disco elíptico.

$$(\nabla\theta)^2 = \frac{4x^2}{M_2^2(a^2 + \theta)^2} + \frac{4y^2}{M_2^2(b^2 + \theta)^2} + \frac{4z^2}{M_2^2(c^2 + \theta)^2}$$

$$(\nabla\theta)^2 = \frac{4}{M_2^2} \left[\frac{x^2}{(a^2 + \theta)^2} + \frac{y^2}{(b^2 + \theta)^2} + \frac{z^2}{(c^2 + \theta)^2} \right]$$

$$(\nabla\theta)^2 = \frac{4}{M_2^2} M_2$$

$$(\nabla\theta)^2 = \frac{4}{M_2} \tag{3.131}$$

Las segundas derivadas se obtienen a partir de derivar (3.128)

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} = 2 \left[(a^2 + \theta)M_2 - xM_2 \frac{\partial\theta}{\partial x} - x(a^2 + \theta) \left(\frac{2x}{(a^2 + \theta)^2} - 2M_3 \frac{\partial\theta}{\partial x} \right) \right] \left[(a^2 + \theta)^2 M_2^2 \right]^{-1}$$

Sustituyendo $\partial\theta/\partial x$ y reagrupando se tiene que

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} = \frac{2}{M_2(a^2 + \theta)} + \frac{8M_3x^2}{M_2^3(a^2 + \theta)^2} - \frac{8x^2}{M_2^2(a^2 + \theta)^3} \tag{3.132}$$

Análogamente para $\partial^2\theta/\partial y^2$ y $\partial^2\theta/\partial z^2$

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} = \frac{2}{M_2(b^2 + \theta)} + \frac{8M_3y^2}{M_2^3(b^2 + \theta)^2} - \frac{8y^2}{M_2^2(b^2 + \theta)^3} \tag{3.133}$$

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} = \frac{2}{M_2(c^2 + \theta)} + \frac{8M_3z^2}{M_2^3(c^2 + \theta)^2} - \frac{8z^2}{M_2^2(c^2 + \theta)^3} \tag{3.134}$$

El laplaciano es

$$\nabla^2\theta = \frac{2N}{M_2} + \frac{8M_3}{M_2^3} M_2 - \frac{8M_3}{M_2^2}$$

$$\nabla^2\theta = \frac{2N}{M_2} \tag{3.135}$$

En nuestro caso la condición (3.124) es

$$\frac{\nabla^2\theta}{(\nabla\theta)^2} = \frac{2N}{M_2} \left(\frac{M_2}{4} \right) = \frac{N}{2}$$

Sustituyendo (3.127)

$$\frac{\nabla^2\theta}{(\nabla\theta)^2} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{a^2 + \theta} + \frac{1}{b^2 + \theta} + \frac{1}{c^2 + \theta} \right] \quad (3.136)$$

Debido a esto se puede asegurar que la superficie en un elipsoide puede ser equipotencial y entonces es válido usar (3.121). Smythe muestra que con esta comprobación la ecuación (3.122) se transforma en

$$V = A \int^{\theta} [(a^2 + \theta)(b^2 + \theta)(c^2 + \theta)]^{-1/2} d\theta + B \quad (3.137)$$

Si se elige $V = 0$ cuando $\theta \rightarrow \infty$ y $V = V_0$ cuando $\theta = 0$ entonces

$$V = -A \int^{\theta} [(a^2 + \theta)(b^2 + \theta)(c^2 + \theta)]^{-1/2} d\theta \quad (3.138)$$

La cantidad de carga en un sistema con estas características es

$$Q = -8\pi\epsilon A$$

Y la capacitancia es

$$c = \frac{Q}{V_0} = 8\pi\epsilon \left[\int_0^{\infty} [(a^2 + \theta)(b^2 + \theta)(c^2 + \theta)]^{-1/2} d\theta \right]^{-1} \quad (3.139)$$

Lo que resta es calcular la integral elíptica que aparece en la ecuación anterior. Herbert Bristol da una solución a la ecuación elíptica cuando $a \gg b = c$ y $a^2 \gg b^2$, a saber[33]

$$\frac{c}{8\pi\epsilon} = \frac{1}{2\sqrt{a^2 - b^2}} \left[\ln \frac{(a^2 + \theta)^{1/2} - (a - b)}{(a^2 + \theta)^{1/2} + (a - b)} \right]_0^{\infty}$$

Hago primero la evaluación en infinito que parece indeterminada al principio

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \ln \frac{(a^2 + \theta)^{1/2} - (a - b)}{(a^2 + \theta)^{1/2} + (a - b)} = \ln \frac{\infty}{\infty}$$

Por la continuidad del logaritmo se dice que si se tiene una función de la forma $\ln(f(x))$ entonces se asegura que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \ln(f(x)) = \ln(\lim_{x \rightarrow \infty} f(x))$$

Por lo que usando la regla de L'Hopital a través de esta última relación se encuentra que

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \ln \frac{(a^2 + \theta)^{1/2} - (a - b)}{(a^2 + \theta)^{1/2} + (a - b)} = \ln(1) = 0$$

Solo tiene aportaciones la evaluación en $\theta = 0$

$$\frac{c}{8\pi\epsilon} = -\frac{1}{2\sqrt{a^2 - b^2}} \left[\frac{(a^2 + \theta)^{1/2} - (a - b)}{(a^2 + \theta)^{1/2} + (a - b)} \right]_{\theta=0}$$

Considerando que $a^2 \gg b^2$ e introduciendo el signo menos al logaritmo

$$\frac{c}{8\pi\epsilon} = \frac{1}{2\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{(a^2)^{1/2} + a}{(a^2)^{1/2} - (a - b)}$$

La capacitancia es

$$c = \frac{4\pi\epsilon}{a} \ln \frac{2a}{b} \quad (3.140)$$

Finalmente introduciendo (3.140) en (3.121) se deduce la corriente de difusión en un elipsiode absorbente⁴⁹.

$$I = 4\pi D a C_0 / \ln 2a/b \quad (3.141)$$

C_0 es la concentración constante que se mantiene a distancias grandes. Este resultado coincide con lo registrado en la literatura[1]. La corriente de difusión que se acaba de presentar es menor a la corriente de difusión para el absorbente esférico (3.87) por un factor de $\ln 2a/b$ y también lo es la constante de corriente de difusión $K_{EA} = K_{SA} / \ln(2a/b)$.

⁴⁹Para la transformación a cgs se multiplicó la ecuación (3.140) por $1/4\pi\epsilon$

3.7 Difusión Acoplada a una Reacción Química

Supongamos que se tiene un elemento sólido de concentración C_0 al tiempo inicial $t_0 = 0$ en un medio semi-infinito. Si el cuerpo de concentración reacciona con el medio transformándose en el, es decir liberando partículas, el modelo se puede describir con una ecuación diferencial. La ley de acción de masas establece que cuando no hay ningún cambio en de temperatura la razón con la reacciona una sustancia es proporcional a la cantidad de aún no se ha transformado al tiempo t . Se definen los parámetros D y k_r como el coeficiente de difusión y la constante de reacción respectivamente⁵⁰.

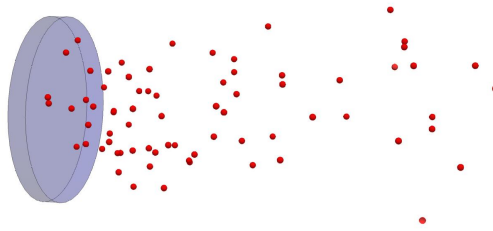


Figura 50: Representación de la difusión acoplada a una reacción química a partir de una tableta que inicialmente contiene C_0 .

La ecuación de difusión acoplada a una reacción química en la que se describe la disminución de concentración se escribe como sigue

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} - k_r C \quad (3.142)$$

En el caso estacionario

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} - \frac{k_r}{D} C = 0 \quad (3.143)$$

La solución general a la ecuación (3.143) en términos de exponenciales es

$$C(r) = A_1 e^{\beta r} + A_2 e^{-\beta r} \quad (3.144)$$

Con $\beta^2 = k_r/D$. Las constantes de integración quedan determinadas a través de dos condiciones a la frontera. A grandes distancias la concentración es nula y considerando que el sólido está en $r = 0$ la concentración en ese punto es C_0 .

⁵⁰Las unidades de k_r son $[k_r] = s^{-1}$

Introduciendo las condiciones se tiene que

$$C(r \rightarrow \infty) \rightarrow A_1 = 0$$

$$C(0) = A_2 = C_0$$

La concentración es

$$C(r) = C_0 e^{-\beta r} \quad (3.145)$$

El comportamiento de la distribución de concentración se muestra en la siguiente figura

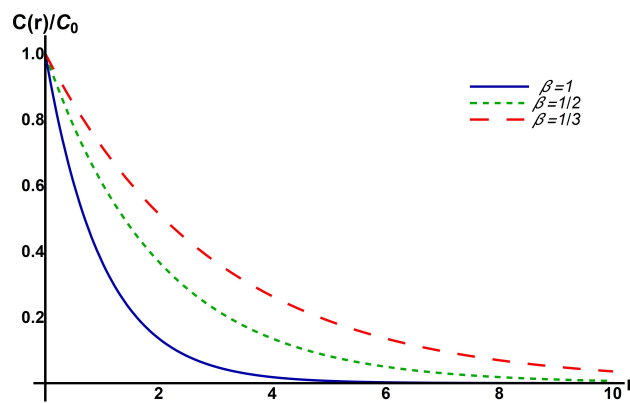


Figura 51: Distribución de concentración en la difusión acoplada a una reacción química en el estado estacionario. El parámetro β mide la tasa de reacción y difusión continua.

El gradiente de la concentración en (3.145) es

$$\frac{\partial C}{\partial r} = -C_0 \beta e^{-\beta r} \quad (3.146)$$

El flujo queda como sigue

$$J_r = C_0 D \beta e^{-\beta r} \quad (3.147)$$

La cantidad de sustancia difundida en el tiempo es, de acuerdo con (3.8)

$$Q_t = \pi s^2 C_0 \sqrt{k_r D} e^{-\beta r t} \quad (3.148)$$

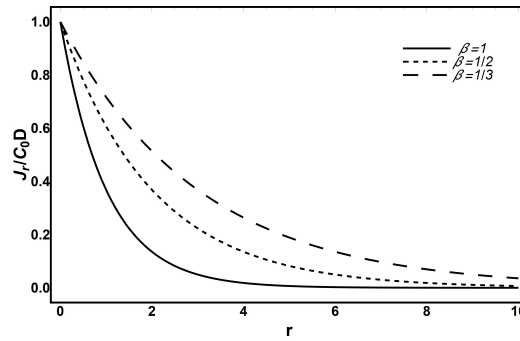


Figura 52: Líneas de flujo J_r en función de r para distintos valores de β .

El flujo y la corriente en la superficie son resultado de evaluar en $r = 0$

$$J_r \Big|_{r=0} = C_0 D \beta = C_0 \sqrt{k_r D} \quad (3.149)$$

$$I_s = \pi s^2 C_0 \sqrt{k_r D} \quad (3.150)$$

4 Difusión en Sistemas Biológicos

Hasta ahora se han estudiado sistemas que obedecen las ecuaciones de Fick en el estado estacionario para diferentes geometrías y condiciones de ambiente; se encontraron cantidades físicas importantes en el estudio de la difusión, como la concentración en función de las coordenadas espaciales $C(\vec{r})$, el flujo $J(\vec{r})$ y la corriente I . Ahora lo que me interesa es hablar sobre la relación que mantiene la difusión con diferentes modelos biológicos que brindan una perspectiva matemática y analítica de lo que sucede en el mundo microscópico⁵¹. A esta escala el transporte de moléculas se efectúa a través de la difusión y generalmente las partículas que se mueven de forma browniana lo hacen en medios viscosos. Muchas veces se usa la *quimiorrepción* para identificar las limitaciones físicas de una célula para experimentar y responder a los cambios del medio que la rodea. Dado un cambio de la concentración de un químico en determinado intervalo de tiempo existe una respuesta en el cuerpo de interés, es decir; hay un proceso sensorial en el que se responde a estímulos externos y los *quimiorreceptores*⁵² son los que se encargan de convertir de forma directa o indirecta los estímulos en impulsos nerviosos. Se pueden obtener resultados y conclusiones sobre la *absorción selectiva* de materiales en una célula y cómo esta adquisición influye en el movimiento de la misma. Resulta conveniente, antes de introducir nuevos conceptos, la generalización de algunos casos especiales comenzando con la esfera absorbente y manteniendo el uso del análogo electrostático, presentado en la sección (3.1.4)

4.1 Difusión hacia N Discos Absorbentes en una Esfera

Se supone una esfera de radio a completamente sumergida en un fluido que contiene partículas brownianas. Dicha esfera lleva en su superficie *parches absorbentes* que pueden ser interpretados como receptores. Cada uno de estos parches es circular y de radio s , como conjunto están distribuidos uniformemente en la superficie (*ver figura 50*). Para conocer la fracción del área total ocupada por los parches es suficiente con establecer una relación superficial. El área total de los parches es⁵³ $N\pi s^2$ mientras que el área total de la célula es $4\pi a^2$.

⁵¹Un espacio en donde las escalas son del orden de las células, moléculas y bacterias.

⁵²Estos órganos terminales sensoriales se han dividido en cuatro categorías generales: químicos generales, internos, de contacto y de distancia.[42]

⁵³ N veces el área de un solo parche πs^2 .

La fracción cubierta queda determinada por la relación siguiente

$$\frac{Ns^2}{4a^2}$$

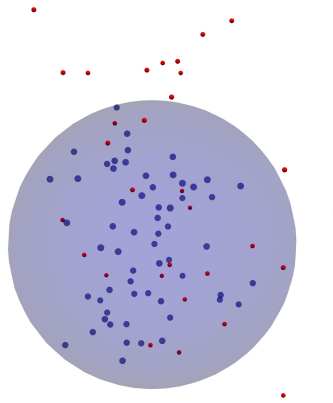


Figura 53: Esfera impermeable de radio a , en color morado, cubierta con N discos absorbentes de radio s representados en azul en un medio infinito y sin fronteras. Las partículas en difusión se pintan de color rojo.

Las características de los receptores son ya conocidas. Si una partícula en el medio entra en contacto con alguno de los parches es inmediatamente absorbida y no sigue formando parte del conjunto inicial de concentración⁵⁴, por otro lado la superficie propiamente esférica es completamente impermeable y por lo tanto el flujo en cualquier punto de ella es cero. Se busca, como en el caso del elipsoide absorbente, la corriente de difusión del sistema considerando que la concentración a grandes distancias es constante e igual a C_∞ . Se considera el caso extremo, cuando $N = 1$, teniendo en cuenta que $s \ll a$ se puede pensar que el comportamiento de la corriente es el mismo que cuando se tiene un disco absorbente en un plano que delimita un medio semi-infinito (Disco de Weber), esta corriente fue derivada en la sección (3.4), ecuación (3.108) y se reescribe como recordatorio⁵⁵

⁵⁴Algunos autores decretan, sin pérdida de generalidad, que si este proceso no es inmediato es lo suficientemente rápido comparado con los tiempos de arribo en quimiorreceptores.[38]

⁵⁵Se hizo un cambio de variable de la ecuación (3.108) cuando se escribió como corriente de difusión $a \rightarrow s$ para que sea consistente con la notación involucrada de un problema más cercano, la difusión hacia un absorbente esférico.

$$I_{min} = 4sC_{\infty}D$$

Con solo algunos receptores lo suficientemente separados se dice que la corriente resultante será proporcional a N . Sin embargo para N grande los receptores empiezan a interferir uno con el otro, pudiendo comportarse uno como sumidero en la vecindad del otro. El caso extremo contrario es cuando el número de parches es tan grande que prácticamente toda la esfera está cubierta y es en su totalidad absorbente, lo que representa el máximo de I . El absorbente esférico se resolvió en la sección (3.3.2), en ese caso se recurre a la ecuación (3.87)

$$I_{max} = 4\pi DC_{\infty}a$$

El problema para la descripción de I en los puntos medios a los extremos es equivalente a resolver el flujo de corriente que viaja en un medio con resistencia finita hacia una esfera aislante⁵⁶ que contiene N parches conductores unidos por *cables* infinitesimales formando un conductor *completo*. Como la concentración es al voltaje, dentro de esta analogía se tendrá que a distancias largas el voltaje V_0 . $V(\vec{r})$ se vuelve cero en la pared frontera de los receptores. Encontrar la capacitancia del sistema equivalente resuelve el problema con el uso de la ecuación (3.121) para superficies equipotenciales⁵⁷

$$I = 4\pi DcC_{\infty}$$

Primero se consideran los N discos absorbentes como un sistema independiente y se dice que estos conductores tienen cada uno carga q_j y potenciales eléctricos ϕ_j . Estas dos cantidades físicas están conectadas linealmente por los coeficientes de potencial h_{jk} [23]

$$\phi_j = \sum_k h_{jk}q_k \quad (4.1)$$

Si se tienen $N - 1$ discos sin carga, entonces el voltaje total es $\phi_k = h_{kk}q_k$. La presencia de $N - 1$ discos sin carga modifica al voltaje q_k solo con efectos de segundo orden⁵⁸. [35] Dichos efectos pueden ser despreciados si se asume que el radio de los discos, s es pequeño comparado con la distancia entre discos

⁵⁶Que es equivalente a decir que su *constante dieléctrica es cero*. [23]

⁵⁷Renombramiento de constante $C_0 \rightarrow C_{\infty}$

⁵⁸Momentos dipolares inducidos en los discos sin carga por q_k

vecinos. Si los otros discos no estuvieran ahí la capacitancia del único disco cargado en la superficie esférica sería la mitad de la de un disco conductor aislado[38]. Este resultado puede parecer trivial pero no lo es, para esto se piensa en vez de un disco un cilindro circular de radio s y altura $2b$ con $s \ll b$ para este arreglo (disco conductor aislado) la capacitancia es⁵⁹[44]

$$c_c = \frac{2s}{\pi} \left(1 + \frac{2b}{\pi s} \right) \quad (4.2)$$

Este resultado concuerda con el resultado del método de Maxwell⁶⁰ en donde se usa la energía eléctrica almacenada en un disco con carga total Q . [43]

Cuando $b \rightarrow 0$ se recupera el disco

$$c_c = \frac{2s}{\pi} \quad (4.3)$$

La capacitancia de interés queda como

$$c = \frac{s}{\pi} \quad (4.4)$$

El coeficiente de potencial para un solo disco cargado es $h_{kk} = s/\pi$. Como todos los receptores son equivalentes se mantiene para todos los parches k . El potencial para un disco *sin carga* es

$$\phi_j = h_{jk} q_k \quad (4.5)$$

Si N es grande el el potencial promedio sobre la superficie esférica de una carga q_k es

$$\left(\frac{1}{N-1} \right) \sum_{j \neq k} \phi_j = \left(\frac{q_k}{N-1} \right) \sum_{j \neq k} h_{jk} \quad (4.6)$$

Este promedio se puede escribir como

$$\left(\frac{q_k}{N-1} \right) \sum_{j \neq k} h_{jk} = \frac{q_k}{a} \quad (4.7)$$

Ya que el promedio de una función armónica en una esfera es igual a la evaluación de dicha función en su centro. Si N es muy grande entonces la última relación se transforma en

⁵⁹Resultado aproximado que considera $b \ll a$

⁶⁰Smythe obtiene conclusiones diferentes probablemente debido a que considera $a \approx b$: $c_{Smythe} \approx 2a/\pi[1+0.87(b/a)^{0.76}]$. Aún así ambos resultados coinciden en el límite $b \rightarrow 0$ [35]

$$\sum_{j \neq k} h_{jk} = N/a \quad (4.8)$$

Si todos los receptores tienen carga q la carga total es Nq y el potencial resultante es

$$\phi = h_{kk}q + \sum_{j \neq k} qh_j = \frac{\pi q}{s} + N \frac{q}{a} \quad (4.9)$$

La capacitancia es $c = Q/V$

$$c = \frac{Nq}{\phi} = \frac{Nsa}{Ns + \pi a} \quad (4.10)$$

Finalmente la corriente queda como

$$I = \frac{Nsa}{Ns + \pi a} 4\pi DC_{\infty} \quad (4.11)$$

Tomando a $I_{max} = 4\pi DC_{\infty} a$

$$I = \frac{I_{max}}{1 + \frac{a\pi}{Ns}} \quad (4.12)$$

Se da un método alternativo para la derivación de la ecuación (4.12) en el apéndice B. La función se grafica en la figura siguiente⁶¹

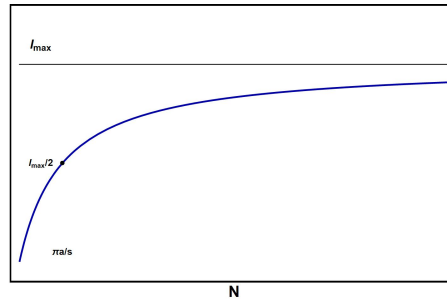


Figura 54: Corriente de difusión I como función del número de discos absorbentes N en la superficie esférica. I_{max} es la corriente para un absorbente esférico.

Es interesante ver como es que se modifica la constante en la corriente de difusión en este sistema, usando (4.11) se puede ver que es menor a K_{SA} por el factor $1 + \pi a/Ns$

⁶¹Cuando N es pequeña la corriente se comporta como en un disco absorbente $4DC_{\infty}Ns$ y para $N \rightarrow \infty$ $I = 4\pi DC_{\infty}a$

$$K_{SAN} = \frac{4\pi Da}{1 + \frac{\pi a}{Ns}} \quad (4.13)$$

Por otro lado, la corriente de difusión alcanza su valor máximo en $N = a\pi/s$. Este número es bastante pequeño si comparamos las escalas de la esfera reflejante con la de los parches absorbentes. Teniendo en mente que una célula es cinco mil veces más grande que los quimiorreceptores o proteínas de transporte, dicha célula tiene la capacidad de absorber la mitad de la corriente de una célula que es completamente absorbente, si se tiene el número de parches dado por

$$N = \frac{a\pi}{s} = 5000\pi \approx 15,700 \quad \text{receptores}$$

Esta cantidad representa una fracción de superficie pequeña de total disponible, a saber

$$\frac{N\pi s^2}{4\pi a^2} \approx 1.6 \times 10^{-4}$$

Este resultado es impresionante, la cantidad de receptores que se necesitan para tener $I_{max}/2$ es mínimo. La distancia a la que se encuentran receptores vecinos es aproximadamente $(4\pi a^2/N)^{1/2}$, es decir $0.14\mu m$ ⁶². Debido a esto es posible implementar miles de tipos de receptores o parches de absorción, todos con diferentes características e independientes entre si.

4.2 Difusión hacia N Aperturas Circulares en una Pared Plana

Sea un sistema en el que dos planos están separados por una distancia b ; cada uno de estos planos contiene una concentración constante C_1 y C_2 respectivamente. Si el área transversal es A entonces la corriente de difusión se puede obtener a través de la ecuación (3.6) haciendo el producto punto con la normal a la superficie⁶³

$$J = \frac{(C_2 D_2 - C_1 D_1)}{b}$$

⁶²Se tomó como radió de la esfera $a = 5\mu m$

⁶³La razón del cambio de signo es debida a la dirección del flujo en el arreglo que se estudia en esta sección. Además se estudia un sistema en el que la resistencia de difusión en el medio semi-infinito no es la misma y por lo tanto también es necesario etiquetar el coeficiente de difusión asociado a cada región D_i

$$I_{12} = \frac{A(C_2D_2 - C_1D_1)}{b} \quad (4.14)$$

Si se introduce una lámina con N aperturas circulares, cada una de radio s ($s \ll b$), entre los planos, el análogo eléctrico queda como en la figura 55, en la que se muestran solo tres de las resistencias que se ajustan a los parches absorbentes.

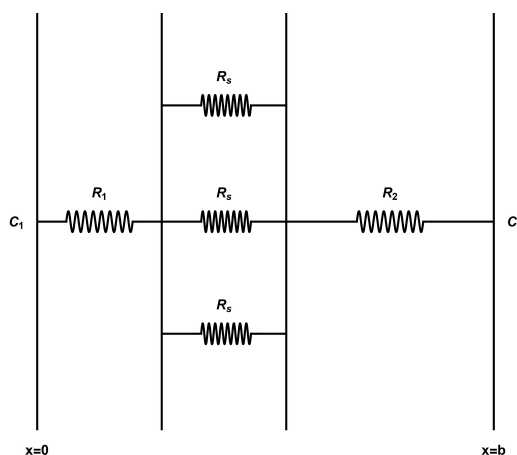


Figura 55: Modelo eléctrico para una pared plana con N aperturas circulares, cada una con radio s , que se interpone entre dos planos con concentraciones constantes C_1 y C_2 y coeficientes de difusión D_1 y D_2 respectivamente.

Para resolver el problema primero hay que calcular la corriente de difusión producida por una sola apertura circular en un plano semi-infinito. Con este propósito extendiendo los resultados obtenidos en el Disco de Weber (sección (3.4)). La corriente que se produce es la ecuación (3.108)

$$I_{DW} = 4sC_\infty D$$

Si este disco fuera más bien totalmente permeable se tendría la contribución de las concentraciones en los extremos. Cuando se tiene una diferencia de concentración es cuando existe el flujo de difusión, siendo así, las aportaciones de cada fuente tienen estructuras similares y son proporcionales a C_i de modo que la corriente de difusión en cada lado de la frontera (izquierdo o derecho) es

$$I_i = \text{Sgn}(\hat{j}) 2sC_i D_i \quad (4.15)$$

Con $\text{Sgn}(\hat{j})$ representando la función signo del vector unitario en la dirección del flujo de tal forma que la corriente total es la suma de las corrientes que van en direcciones contrarias. Se supone que⁶⁴ $C_2 > C_1$, así la corriente en una apertura circular de radio s es

$$I_{ac} = 2s(C_2D_2 - C_1D_1) \quad (4.16)$$

Ahora, la representación analítica de la resistencia. La resistencia de difusión entre los planos que contienen la concentración se deriva de (4.14)

$$R_{12} = \frac{C_2 - C_1}{I_{12}} = \frac{b(C_2 - C_1)}{A(C_2D_2 - C_1D_1)} \quad (4.17)$$

Que es el caso cuando el número de aperturas tiende a infinito, como si no existiera el plano intermedio. En el extremo opuesto está la resistencia asociada a N aperturas individuales.

$$R_N = \frac{C_2 - C_1}{NI_{ac}} = \frac{C_2 - C_1}{2Ns(C_2D_2 - C_1D_1)} \quad (4.18)$$

La resistencia del sistema, al estar conectados en serie es

$$R = R_{12} + R_N = \frac{b(C_2 - C_1)}{A(C_2D_2 - C_1D_1)} + \frac{C_2 - C_1}{2sN(C_2D_2 - C_1D_1)}$$

$$R = \frac{b(C_2 - C_1)}{A(C_2D_2 - C_1D_1)} \left(1 + \frac{1}{2nsb}\right) \quad (4.19)$$

Con n el número de aperturas por unidad de área. Finalmente la ecuación para la corriente es

$$I = \frac{(C_2 - C_1)}{R} = \frac{A(C_2D_2 - C_1D_1)}{b} \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{2nsb}}\right)$$

Usando (4.14)

$$I = \frac{I_{12}}{1 + \frac{1}{2nsb}} \quad (4.20)$$

La última ecuación alcanza su máximo en $n = 1/2sb$. La gráfica de la corriente en función de n es la misma que en la figura 54 salvo constantes. Cuando $D_1 = D_2$ las ecuaciones (4.14) y (4.19) se ven reducidas a

⁶⁴El flujo va de derecha a izquierda en la figura 55.

$$I_{12D} = \frac{AD(C_2 - C_1)}{b} \quad (4.21)$$

$$R_D = \frac{b}{AD} \left(1 + \frac{1}{2n sb} \right) \quad (4.22)$$

$$I_D = \frac{I_{12D}}{1 + \frac{1}{2n sb}} \quad (4.23)$$

La constante de corriente de difusión en este caso es

$$K_{AW} = \frac{AD}{b \left(1 + \frac{1}{2n sb} \right)} \quad (4.24)$$

La corriente de difusión en la ecuación (4.23) alcanza su valor máximo cuando $n = 1/2sb$ y al igual que en la esfera cubierta con N parches resulta ser un número pequeño en un arreglo de este tipo. Para poder visualizar el tamaño de esta cantidad se proponen células cúbicas con lados de longitud $b/2$ que están en contacto por una de sus caras. Se asume, de forma análoga, que las caras que están unidas son de espesor despreciable y que tienen N poros iguales, circulares y uniformemente distribuidos, tal como en la figura 56.

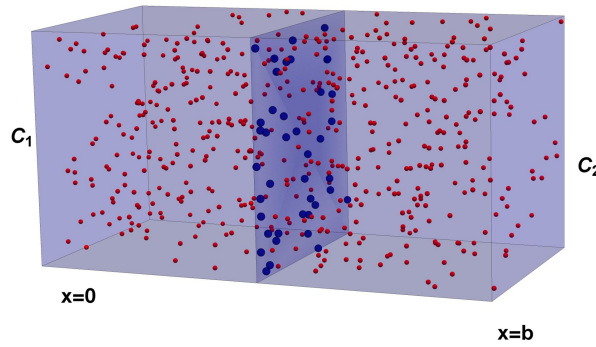


Figura 56: Dos células cúbicas con una de sus superficies unidas, la longitud total en una dirección cuando están en contacto es b . En sus caras más alejadas se encuentran las fuentes de concentración C_1 y C_2 . En la superficie compartida hay N poros que se modelan con aperturas circulares.

Las fuentes de concentración se encuentran en $x = 0$ y $x = b$. Cuando $C_1 \neq C_2$ hay flujo de difusión $J_x \hat{x}$. Se puede obtener el número de poros necesarios para que a corriente de difusión en $x = b/2$ sea la mitad de la corriente

que se mediría si no se tuviera ningún tipo de *filtro*. El valor máximo de la corriente para este sistema se traduce en la siguiente relación de parámetros geométricos

$$\frac{N}{A} = \frac{1}{2sb} \quad (4.25)$$

Y se definen los valores con el estándar de la literatura.[38]
Con $A = 10^{-6}cm^2$, $s = 5 \times 10^{-7}cm$ y $b = 2 \times 10^{-3}cm$ se encuentra que

$$N = 500 \quad \text{poros}$$

Este número representa una pequeña fracción del área transversal disponible para el flujo, a saber

$$\frac{N\pi s^2}{A} \approx 3.9 \times 10^{-4}$$

La distancia relativa a la que se encuentran los poros vecinos es $(A/N)^{1/2} = 0.45\mu m$.

4.3 Difusión hacia N Discos Absorbentes en un Elipsoide

En este modelo usaré los resultados de la sección (3.6) y nuevamente la corriente de difusión para el *Disco de Weber*. Pensando en los valores máximos y mínimos de la corriente de difusión se puede determinar el comportamiento de esta en puntos intermedios, el elipsoide en cuestión está definido según la ecuación (3.125), es decir

$$\frac{x^2}{a^2 + \theta} + \frac{y^2}{b^2 + \theta} + \frac{z^2}{c^2 + \theta} = 1$$

En su superficie tiene N discos absorbentes de radio s , toda el área restante es perfectamente impermeable. Cuando el número de parches N es muy grande la corriente de difusión es la igualdad (3.141), que es equivalente a tener un elipsoide perfectamente absorbente

$$I_{max} = \frac{4\pi DaC_\infty}{\ln(2a/b)} \quad (4.26)$$

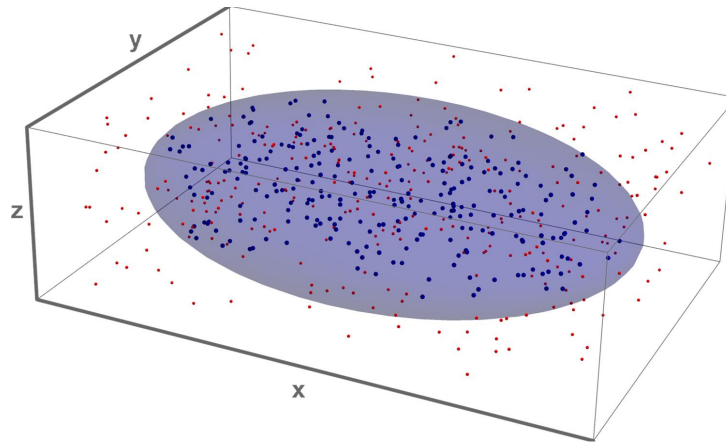


Figura 57: Elipsoide impermeable con semiejes a , b y c con N discos absorbentes de color azul y radio s inmerso en un medio infinito. Las partículas en difusión se representan en rojo.

En el extremo opuesto cuando se tiene un solo receptor, a pesar de la curvatura, la corriente es la del *Disco de Weber*⁶⁵

$$I_{min} = 4DsC_{\infty} \quad (4.27)$$

La resistencia en el medio infinito antes de la región de convergencia en los parches se calcula mediante la ecuación (3.120)

$$R_{max} = \frac{C_{\infty}}{I_{max}} = \frac{\ln(2a/b)}{4\pi Da} \quad (4.28)$$

Paralelamente, la resistencia para un solo disco absorbente es

$$R_{min} = \frac{1}{4Ds} \quad (4.29)$$

La resistencia total asociada a los quimiorreceptores en la superficie bajo la condición de un acomodo uniforme y separación considerable se hace como en un circuito en serie para contar con todas las contribuciones

$$\frac{1}{R_N} = (4Ds + 4Ds + 4Ds + \dots + 4Ds)$$

$$R_N = \frac{1}{4DNs} \quad (4.30)$$

⁶⁵Esta aproximación es válida cuando $s \ll a, b, c$

La suma de las dos últimas ecuaciones da como resultado

$$R = R_{max} + R_N = \frac{\ln(2a/b)}{4\pi Da} + \frac{1}{4DNs}$$

$$R = R_{max} \left(1 + \frac{\pi a}{Ns \ln(2a/b)} \right) \quad (4.31)$$

Finalmente la corriente de difusión es

$$I = \frac{I_{max}}{1 + \frac{\pi a}{Ns \ln(2a/b)}} \quad (4.32)$$

La única diferencia entre la ecuación (4.12) y (4.32) es el factor $\ln(2a/b)$ tanto en I_{max} como en la corriente resultante. El valor en el que coinciden es cuando $\ln(2a/b) = 1$, matemáticamente $a/b = e/2$, lo que quiere decir que si b es 1.35 veces a entonces se recupera la esfera cubierta con N discos absorbentes. La gráfica de esta ecuación es la misma que en la sección 4.1 salvo constantes. Se alcanza el valor máximo de I cuando $N = \pi a/s \ln(2a/b)$.

4.4 Selectividad de Absorción a través de Superficies Esféricas

Supongamos que se tiene una célula que contiene diferentes subcapas equidistantes de quimiorreceptores. La capa n tiene un radio r_n y en ella hay N_n parches absorbentes circulares con el mismo radio s todos uniformemente distribuidos. Se cumple que $r_1 > r_2 > r_3 > \dots > r_n$ y el modelo se ve como en la figura siguiente

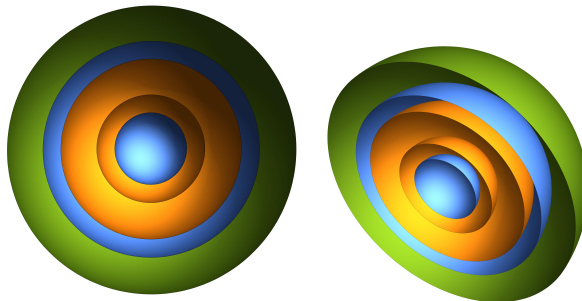


Figura 58: Representación de las subcapas de una célula, cada una de ellas conteniendo en sus superficies N_n parches absorbentes.

El objetivo es calcular la corriente de difusión en los receptores de la capa n . Una vez más, se puede pensar en el análogo eléctrico y trabajar con las resistencias. La corriente de difusión para la capa más externa ya fue calculada en secciones anteriores y está determinada por la ecuación (4.12). Considerando que las partículas que entran en contacto con los parches son vistas como la concentración *fuelle* para capas internas⁶⁶ entonces es posible calcular la resistencia en la capa n en donde la transición de una capa a otra representa una caída de la concentración inicial C_∞ . Este proceso resulta sencillo pues las conexiones entre parches son clasificadas como conexiones en paralelo mientras que el circuito en el análogo electrostático entre cada una de las superficies esféricas está conectado en serie, por esta razón R es de la forma ⁶⁷

$$R_n = \sum_{j=1}^n \frac{1}{4\pi D_j r_j} \left(1 + \frac{\pi a}{N_j s} \right) \quad (4.33)$$

Y la corriente en los receptores de la capa n es

$$I_n = \frac{C_\infty}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{4\pi D_j r_j} \left(1 + \frac{\pi a}{N_j s} \right)} \quad (4.34)$$

La concentración en el numerador sigue siendo C_∞ , como en la esfera cubierta con N quimiorreceptores, ya que nos interesa la diferencia de concentración en el circuito, desde grandes distancias, $\lim_{r \rightarrow \infty} C(\vec{r}) = C_\infty$, hasta cuando es absorbida completamente por la capa n y la concentración es nula. Este planteamiento cobra importancia para el modelo de filtros dentro de una célula; una sustancia que está inmersa en el mismo medio que la célula es parcialmente absorbida y parcialmente reflejada por la primera capa, la fracción de sustancia que logró pasar el primer filtro se ve sometida ahora a la selección hecha por los segundos parches de recepción, hay un proceso de refinamiento en el interior de la célula para adquirir solamente los nutrientes necesarios y desechar aquellas partículas que resultan inservibles o nocivas para el desarrollo de la nutrición. También puede pensarse en que los receptores establecidos a cada una de las capas tienen funciones distintas, los de la primera capa destinados a recolectar los recursos de cierto tipo, aminoácidos, por ejemplo, y la segunda a separar sus derivados que participan en diversas tareas, como la transmisión nerviosa y la biosíntesis de porfirinas, purinas y muchas otras subclasificaciones de las primeras. Estos receptores reaccionan ante sustancias introducidas en el medio y permiten que las partículas

⁶⁶Es decir que son absorbidas completamente para después ser liberadas en una región más interna de la célula, hacia la capa $n + 1$.

⁶⁷Generalización de la ecuación (B.6).

entren y salgan de forma selectiva. El modelo puede ser simple, pero sin duda brinda una perspectiva de los grandes procesos que ocurren en el mundo microscópico.

4.5 Difusión hacia N Absorbentes Elípticos en una Esfera

Para comenzar esta sección es importante recordar algunos de los resultados obtenidos anteriormente. La constante de corriente de difusión para un absorbente esférico perfecto es, según el análisis del sistema⁶⁸

$$K_{SA} = 4\pi Da \quad (4.35)$$

Mientras que en el Disco de Weber se encontró que

$$K_{DW} = 4Ds \quad (4.36)$$

Es decir, la constante que caracteriza la difusión en un disco absorbente que descansa en un plano reflejante y frontera de un medio semi-infinito.

4.5.1 Efecto de Interferencia entre Receptores Próximos

Cuando se tienen N quimiorreceptores en una esfera en cuya superficie el flujo es nulo, se demostró en la sección (4.1), que la suma de resistencias es como en el caso electrostático y por lo tanto la constante, que es independiente de la concentración, en la corriente se calcula de la misma forma, es decir, la constante en la ecuación (4.13) derivada de (4.12) se puede determinar como sigue

$$\frac{1}{K_{SAN}} = \frac{1}{K_{SA}} + \frac{1}{NK_{DW}} \quad (4.37)$$

Esta última relación es válida bajo las condiciones enunciadas en el modelo; probablemente la más importante es la escala en la separación entre parches vecinos, ya que si es suficientemente grande se desprecia el efecto de sumideros, tal como se me había mencionado. Sin embargo, las simulaciones de dinámica Browniana presentan inconsistencias conforme el número de receptores aumenta y el área ocupada de la esfera por dichos receptores se vuelve más grande⁶⁹[46]. Es necesaria la inclusión de los efectos de interferencia entre receptores. El sistema se describe como sigue: Los N parches son

⁶⁸Conocida también como la *constante de Smoluchowski*

⁶⁹Cuando un cuarto del área de la esfera es cubierta por receptores los resultados de la simulación son 5% más grandes que la predicción en el modelo original [36]

colocados aleatoriamente en la superficie esférica de radio a con área $4\pi a^2$. Al igual que antes, los discos se asumen mucho más pequeños en comparación con el tamaño de la esfera y el área total de ellos es $N\pi s^2$. Una vez más, la fracción de superficie de la esfera que es cubierta por los discos es

$$\sigma = \frac{N\pi s^2}{4\pi a^2} \quad (4.38)$$

La concentración a grandes distancias se sigue manteniendo constante y por conveniencia se define como $\lim_{r \rightarrow \infty} C(\vec{r}) = 1$, ya que todos los resultados son directamente proporcionales a la concentración inicial. Se busca obtener la constante K de este arreglo, que con las condiciones impuestas de forma general se tiene que⁷⁰

$$K = \oint_{r=a} D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) dS \quad (4.39)$$

La constante de Smoluchowski se recupera cuando el número de receptores es tan grande que prácticamente se tiene un absorbente esférico. El resultado que se obtuvo para una esfera cubierta con N parches de radio s está dada por la ecuación (4.13), a saber

$$K_{SAN} = K_{SA} \frac{Ns}{Ns + \pi a}$$

La modificación de Zwanzig para considerar los sumideros consiste en un factor extra en un término del denominador de K_{SAN} que considera el espacio no ocupado por los receptores $(1 - \sigma)$. Esta modificación se escribe como[36]

$$K_Z = K_{SA} \frac{Ns}{Ns + \pi a(1 - \sigma)} \quad (4.40)$$

El factor extra toma en consideración, de forma aproximada, los efectos de la interacción entre parches próximos. La derivación de (4.40) es a través de una *aproximación de medio efectivo*. Aunque este resultado es satisfactorio para el cálculo de la corriente se puede generalizar considerando que los receptores no son totalmente absorbentes, sino que en ellos mismos hay un proceso de selectividad, en otras palabras, se tienen parches parcialmente absorbentes, las condiciones a la frontera de este escenario se ven modificadas por una constante de permeabilidad k en las ecuaciones para el flujo de difusión

⁷⁰Que es la expresión para la corriente cuando $C(\vec{r}) = 1$. La formulación de la superficie cerrada es debido al tratamiento en una esfera.

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = kC \quad \text{en los receptores} \quad (4.41)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = 0 \quad \text{fuera de los receptores} \quad (4.42)$$

En donde el operador $\partial/\partial n$ indica la derivada en la dirección radial evaluada en la superficie de la esfera de radio a . La generalización de (4.40) se presenta en la sección que sigue

4.5.2 Efecto de Interferencia entre Receptores Parcialmente Absorbentes

En la ecuación (4.41) se puede ver que si $k \rightarrow \infty$ los receptores son perfectamente absorbentes, mientras que para una constante k que es finita los receptores son *parcialmente absorbentes*⁷¹. El objetivo principal de la sección es encontrar el flujo de difusión a través de los discos parcialmente absorbentes; esta tarea se realiza calculando la integral que aparece en (4.39), que en la notación utilizada para las derivadas en la dirección radial se escribe como⁷²

$$k(t) = \oint D \left(\frac{\partial}{\partial n} C(\vec{r}, t) \right) dS \quad (4.43)$$

Es importante mencionar que en este escenario los cálculos serán dependientes del tiempo, debido a esto es conveniente usar la transformada de Laplace, que se define como[3]

$$\tilde{f}(t) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t) e^{-zt} dt \quad (4.44)$$

La derivación de los resultados se basan, al igual que en la sección anterior, en la aproximación de un medio efectivo, aquí desarrollaré más ese concepto. Para un observador que está lo suficientemente alejado de la esfera con parches absorbentes esta se ve como una esfera con superficie parcialmente absorbente; que es lo que se denomina como *esfera efectiva*, este sistema es denotado por E y constante de corriente de difusión asociada a el se etiqueta como \hat{k}_E . Regresando al caso original con los N receptores, se calcula la probabilidad de que si se elije un punto aleatorio sobre el área en cuestión, ese

⁷¹La constante k contiene la información de selectividad en la capa celular.

⁷²Se supondrá por el momento la dependencia temporal en la concentración, debido al efecto del tiempo de relajación en los receptores para alcanzar el estado estacionario. La ventaja de esta tratamiento radica en que los resultados se asemejan mucho al estado que es independiente del tiempo.[40]

punto represente a un quimiorreceptor, tomando la relación entre superficies absorbentes y reflejantes se puede ver que la probabilidad es

$$p = \frac{N\pi s^2}{4\pi a^2} \quad (4.45)$$

A su vez, la probabilidad de haber seleccionado un punto sobre la superficie reflejante es $1 - p$. Se construye una región en forma de disco alrededor del punto elegido dividiendo el sistema en dos partes, una región *dentro* del disco y la región *fuera* del disco. En un primer caso, digamos A , el disco formado está sujeto a la primera condición de frontera, la ecuación (4.41) que tiene asociado una constante de corriente de difusión \hat{k}_A , a un segundo caso R le asigno las condiciones de frontera reflejantes, la ecuación (4.42) con la constante de corriente \hat{k}_R . El caso A tiene una probabilidad p , lo que deja al caso R con probabilidad $1 - p$. Toda región fuera del disco es observada, desde un punto de referencia lejano, como uniforme y *efectiva*. El flujo total es el resultado del *promedio* de los dos casos, A y R ; juntos deberían comportarse como la *esfera efectiva* del sistema E , matemáticamente

$$\hat{k}_E = p\hat{k}_A + (1 - p)\hat{k}_R \quad (4.46)$$

Los casos A y R comparten una característica importante, fuera de la región en forma de disco las condiciones a la frontera son las mismas asignadas al caso E , regiones parcialmente absorbentes. La ecuación (4.46) es consistente con las condiciones a la frontera establecidas al inicio del modelo. Pero hace falta considerar un escenario dentro de la superficie esférica, cuando se tiene solamente un quimiorreceptor⁷³, que se llamará el caso S , en donde la constante de la corriente es \hat{k}_S .⁷⁴ Se necesitan los flujos de forma explícita, pero teniendo la ecuación (4.46) es necesario solo calcular para los casos E y S .

Comienzo con la transformada de Laplace de la ecuación de difusión⁷⁵

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C$$

$$\int_0^\infty \frac{\partial C}{\partial t} e^{-zt} dt = \int_0^\infty D\nabla^2 C e^{-zt} dt$$

⁷³Que corresponde al mínimo de parches que se pueden tener en el sistema.

⁷⁴Este valor debe ser conocido del sistema, los resultados de la selectividad dependen de él; en su análogo independiente del tiempo corresponde a la constante de corriente de difusión para el Disco de Weber o la constante de Hill.

⁷⁵Segunda ecuación de Fick (2.5)

De lado derecho se puede intercambiar el orden de operación temporal y espacial, mientras que para el lado izquierdo de las propiedades de las transformadas de Laplace se tiene, en general[3]

$$\mathcal{L}\{F'(t)\} = \int_0^\infty \frac{dF(t)}{dt} e^{-zt} dt$$

Integrando por partes se obtiene

$$\mathcal{L}\{F'(t)\} = F(t)e^{-zt} \Big|_0^\infty + z \int_0^\infty F(t)e^{-zt} dt$$

$$\mathcal{L}\{F'(t)\} = z\mathcal{L}\{F(t)\} - F(0) \quad (4.47)$$

Para el particular $F(r) \rightarrow C(\vec{r}, t)$ y como se estableció para grandes distancias $\lim_{r \rightarrow \infty} C(\vec{r}, t) = 1$, entonces se escribe

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial C}{\partial t} x\right\} = z\hat{C}(\vec{r}, z) - 1 \quad (4.48)$$

Con estas relaciones la transformada a la ecuación de difusión es⁷⁶

$$z\hat{C}(\vec{r}, z) - 1 = D\nabla^2\hat{C}(\vec{r}, z) \quad (4.49)$$

Para poder dar una solución completa de la ecuación (4.49) es necesario dar las condiciones a la frontera en la superficie $r = a$. Como es natural las condiciones a la frontera difieren en los casos E , A , R o S y afectan directamente el flujo en la esfera, ecuación (2.4)⁷⁷

$$\vec{J} = -D\nabla\hat{C} \quad (4.50)$$

Para receptores perfectamente absorbentes $\hat{C} = 0$, en la esfera reflejante se tiene $\vec{J} = 0$ y para los discos parcialmente absorbentes se tiene que

$$\vec{J} = k\hat{C} \quad (4.51)$$

Cuando se considera solamente un receptor (caso S) en una esfera reflejante la ecuación (4.51) toma la forma

$$\vec{J}_s = 0 \quad \text{fuera del disco} \quad (4.52)$$

⁷⁶Para distancias mayores al radio de la esfera (fuera de la esfera) $r > a$

⁷⁷Para evitar el exceso de notación $\hat{C}(\vec{r}, z) \equiv \hat{C}$, solo haré la expresión forma explícita cuando sea necesario especificar los valores considerados.

$$\vec{J}_s = k\hat{C}_s \quad \text{dentro del disco} \quad (4.53)$$

Con la ecuación (4.53) y (4.49) la solución para un solo disco parcialmente absorbente esta completamente determinada.

En el caso E , con la *esfera efectiva*, el flujo también puede escribirse como en (4.53)

$$\vec{J}_E = \hat{k}_E \hat{C} \quad \text{esfera efectiva} \quad (4.54)$$

A su vez \hat{k}_E de forma explícita se obtiene con (4.43)

$$\hat{k}_E = \oint \vec{J}_E dS = \oint \hat{k}_E \hat{C} dS = 4\pi a^2 \vec{J}_E \quad (4.55)$$

Pasando ahora al caso A , en la región fuera del disco la condición a la frontera fuera del disco se escoge igual que para la *esfera efectiva*

$$\vec{J}_A = \vec{J}_E \quad \text{fuera de la región} \quad (4.56)$$

Por otro lado dentro del disco se dice que el flujo se comporta como cuando se tiene un solo disco absorbente

$$\vec{J}_A = k\hat{C}_A \quad \text{dentro de la región} \quad (4.57)$$

La solución a través del medio efectivo está completa con las condiciones que se acaban de enunciar. La constante de corriente de difusión tiene dos términos y es resultado de las derivadas en la superficie y las ecuaciones (4.53) y (4.55)⁷⁸

$$\hat{k}_A = (4\pi a^2 - \pi s^2)\vec{J}_E + \oint \vec{J}_A dS \quad (4.58)$$

Ahora, en el caso R ; las condiciones a la frontera fuera de la región circular se eligen iguales ala de la esfera efectiva

$$\vec{J}_R = \vec{J}_E \quad \text{fuera de la región} \quad (4.59)$$

Al tener condiciones a la frontera reflejantes, el flujo dentro del círculo queda

$$\vec{J}_R = 0 \quad (4.60)$$

Esto hace que la constante de corriente total sea

⁷⁸La diferencia de área es consecuencia del dominio de integración

$$\hat{k}_R = (4\pi a^2 - \pi a^2) \vec{J}_E \quad (4.61)$$

Cuando todas las constantes \hat{k}_i se combinan se tiene la condición de medio efectivo, sustituyendo en la ecuación (4.46) se consigue

$$\hat{k}_E = p \left[(4\pi a^2 - \pi s^2) \vec{J}_E + \oint \vec{J}_A dS \right] + (1-p)(4\pi a^2 - \pi s^2) \vec{J}_E \quad (4.62)$$

$$\hat{k}_E = 4\pi a^2 \vec{J}_E - \pi s^2 \vec{J}_E + p \oint \vec{J}_A dS$$

Usando la ecuación (4.55) se escribe como

$$\hat{k}_E = \hat{k}_E - \pi s^2 \vec{J}_E + p \oint \vec{J}_A dS$$

De donde se tiene que

$$p \oint \vec{J}_A dS = \pi s^2 \vec{J}_E \quad (4.63)$$

Una vez obtenida esta relación hay que calcular \vec{J}_A . Las soluciones para la ecuación de difusión en cada uno de los casos son similares y difieren solamente en las condiciones a la frontera además de ser linealmente independientes, lo que sugiere una relación lineal entre las concentraciones de los casos A , S y E , es decir C

$$\hat{C}_A(\vec{r}) = \mu_S \hat{C}_S(\vec{r}) + \mu_E \hat{C}_E(\vec{r}) + \mu_C \quad (4.64)$$

Donde μ_S , μ_E y μ_C son constantes por determinar. Es claro que las concentraciones \hat{C}_A , \hat{C}_E y \hat{C}_S satisfacen la ecuación de Laplace y esto impone una restricción importante en las constantes antes mencionadas que se obtiene a través de la segunda ecuación de Fick transformada, ecuación (4.49)⁷⁹

$$z(\mu_S \hat{C}_S + \mu_E \hat{C}_E + \mu_C) - 1 = D \nabla^2 (\mu_S \hat{C}_S + \mu_E \hat{C}_E + \mu_C)$$

Usando otra vez la relación de la transformada de Laplace se tiene que

$$z(\mu_S \hat{C}_S + \mu_E \hat{C}_E + \mu_C) - 1 = \mu_S (z \hat{C}_S - 1) + \mu_E (z \hat{C}_E - 1)$$

Agrupando términos se consigue la restricción explícita

$$z\mu_C - 1 = -\mu_S - \mu_E \quad (4.65)$$

⁷⁹Omitiré la dependencia de la concentración.

Ahora las condiciones a la frontera para \hat{C}_A . Fuera del disco se requiere que $\vec{J}_A = \vec{J}_E$, mientras que la combinación lineal de la propuesta de (4.64) dice que $\vec{J}_A = \mu_E \vec{J}_E + \mu_S \vec{J}_S$. De la ecuación (4.52) la única posibilidad para la constante de proporcionalidad es

$$\mu_E = 1 \quad (4.66)$$

Dentro de la región especial se tiene una superficie parcialmente absorbente, matemáticamente

$$\vec{J}_A = k\hat{C}_A = k(\mu_S \hat{C}_S + \mu_E \hat{C}_E + \mu_C) \quad (4.67)$$

La conjetura sobre la linealidad dice que

$$\vec{J}_A = \mu_S \vec{J}_S + \mu_E \vec{J}_E = \mu_S k \hat{C}_S + \mu_E \vec{J}_E \quad (4.68)$$

Igualando (4.67) y (4.68) la constricción es

$$k(\mu_E \hat{C}_E + \mu_C) = \mu_E \vec{J}_E \quad (4.69)$$

Con todas las constantes calculadas es posible dar una nueva estructura a la concentración en el caso A , se opera como a continuación

$$\hat{C}_A = \hat{C}_E + \mu_S \hat{C}_S + \mu_C$$

$$\hat{C}_A = \hat{C}_E - z\mu_C \hat{C}_S + \mu_C$$

$$\hat{C}_A = \hat{C}_E + \mu_C [1 - z\hat{C}_S]$$

la constante μ_C se obtiene de a evaluación de (4.64) en la superficie

$$\mu_C = \frac{\vec{J}_E}{k} - \hat{C}_E(a)$$

Para poder escribir entonces

$$\hat{C}_A(\vec{r}) = \hat{C}_E(\vec{r}) + \left(\frac{\vec{J}_E}{k} - \hat{C}_E(a) [1 - z\hat{C}_S] \right) \quad (4.70)$$

La derivada en la coordenada radial da el flujo que se busca

$$\frac{\partial \hat{C}_A(\vec{r})}{\partial r} = \frac{\partial \hat{C}_E(\vec{r})}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{\vec{J}_E}{k} - \hat{C}_E(a) \right) (1 - z\hat{C}_S) \right]$$

$$\vec{J}_A = \vec{J}_E + z\vec{J}_S \left(\hat{C}_E(a) - \frac{\vec{J}_E}{k} \right) \quad (4.71)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.63) se encuentra que

$$\pi s^2 \vec{J}_E = p \oint \left[\vec{J}_E + z\vec{J}_S \left(\hat{C}_E(a) - \frac{\vec{J}_E}{k} \right) \right] dS$$

\hat{C}_E y \vec{J}_E son independientes de la posición, paralelamente⁸⁰

$$\oint \vec{J}_S dS = \hat{k}_S$$

Haciendo la integral cerrada en el dominio de a región que encierra al punto arbitrario se encuentra

$$\begin{aligned} \pi s^2 \vec{J}_E &= p\pi s^2 \vec{J}_E + z\hat{k}_S \left(\hat{C}_E(a) - \frac{\vec{J}_E}{k} \right) \\ (1-p)\pi s^2 \vec{J}_E &= p \left(\hat{C}_E - \frac{\vec{J}_E}{k} \right) z\hat{k}_S \end{aligned} \quad (4.72)$$

Si se resuelve la ecuación de Laplace para el caso E se tiene que[40]

$$\hat{C}_E(\vec{r}) = \frac{1}{z} - \frac{\vec{J}_E a^2}{r(D + a\sqrt{zD})} e^{(r-a)\sqrt{z/D}} \quad (4.73)$$

En la última ecuación se logra representar a \hat{C}_E en función de \vec{J}_E . Si sustituye la ecuación (4.73) en (4.72) se tiene independientemente \vec{J}_E y por lo tanto \hat{k}_E en términos de \hat{k}_S , que en la notación de (4.37) es K_{DW} , lo que da lugar a la versión de la *constante de Smoluchowski que depende del tiempo*, es decir ⁸¹

$$\hat{K}_{ZA} = \frac{N\hat{K}_{SA}\hat{K}_{DW}}{N\hat{K}_{DW} + \hat{K}_{SA}(1-p)} \quad (4.74)$$

La fórmula en (4.74) se reduce correctamente a la constante propuesta por Zwanzig para el caso estacionario.

⁸⁰Equivalente a la constante de corriente de difusión en un solo parche absorbente.

⁸¹Lo que se logró fue la determinación de las constantes para cuando estas son dependientes del tiempo, esto permite escribir la ecuación (4.74), válida para parches parcialmente absorbentes o selectivos.[40]

Para usar el resultado principal, ecuación (4.74), se deben conocer las constantes de corriente dependientes del tiempo para la esfera y para el disco parcialmente absorbente, o de forma más práctica sus transformadas de Laplace, para la esfera se tiene que ⁸²

$$\hat{K}_{SA}(z) = \frac{4\pi a D}{z} \left(1 + a\sqrt{\frac{z}{D}}\right) \quad (4.75)$$

y su generalización a parches parcialmente absorbentes[47]

$$\hat{K}'_{SA}(z) = \frac{4\pi a^2 \hat{K}_{SA}(z)}{4\pi a^2 k + z \hat{K}_{SA}(z)} \quad (4.76)$$

En el caso estacionario, a tiempos muy largos (4.76) se convierte en (4.35)⁸³

$$\hat{K}'_{SA} = \frac{4\pi a^2 k 4\pi D a}{4\pi a^2 k + 4\pi D a} = \frac{4\pi k D a^2}{a k + D} \quad (4.77)$$

La expresión correspondiente para un disco parcialmente absorbente aproximado para el estado estacionario se obtiene de una forma análoga a la ecuación para la esfera completa⁸⁴

$$\hat{K}'_{DW} = \frac{4Ds}{1 + \frac{4D}{\pi sk}} \quad (4.78)$$

Finalmente apelando al análogo electrostático, en el estado estacionario la ecuación (4.74) se escribe a través de (4.76) y (4.77), es conveniente escribirla como el recíproco de la misma

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{(1-p)\hat{K}_{SA} + N\hat{K}_{DW}}{\hat{K}_{SA}N\hat{K}_{DW}} = \frac{(1-p)}{N\hat{K}_{DW}} + \frac{1}{\hat{K}_{SA}}$$

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{(1-p)}{N(4\pi Dks^2)}\pi sk + 4D + \frac{ak + D}{4\pi ka^2 D}$$

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{(1-p)\pi sk}{N4\pi Dks^2} + \frac{4D(1-p)}{N4\pi Dks^2} + \frac{ak}{4\pi ka^2 D} + \frac{D}{4\pi ka^2 D}$$

⁸²Este resultado se puede consultar con detalle en Collins, F. C., & Kimball, G. E. (1949). Diffusion-controlled reaction rates. *Journal of Colloid Science*, 4(4), 425–437. doi:10.1016/0095-8522(49)90023-9 [47]

⁸³Constante de Smoluchowski en el absorbente esférico.

⁸⁴Aproximación que tiene un máximo de desviación menor al 1%.

Simplificando en las fracciones se tiene que

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{(1-p)}{N4Ds} + \frac{(1-p)}{N\pi ks^2} + \frac{1}{4\pi aD} + \frac{1}{4\pi ka^2}$$

Operando de una forma conveniente las fracciones se puede decir que

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{(1-p)}{N4Ds} + \frac{4a^2(1-p)}{4N\pi ks^2a^2} + \frac{1}{a\pi aD} + \frac{Ns^2}{N4\pi ka^2s^2}$$

Haciendo uso de la ecuación (4.45)

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{(1-p)}{N4Ds} + \frac{1}{a\pi aD} + \frac{4a^2 - \frac{4N\pi s^2}{4\pi a^2}a^2 + Ns^2}{N4\pi ka^2s^2}$$

Para finalmente encontrar la fórmula para la constante de corriente de difusión K_{ZS} en función de k que funciona como parámetro de permeabilidad en los quimiorreceptores.

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{1}{4\pi Da} + \frac{(1-p)}{N4Ds} + \frac{1}{N\pi s^2k} \quad (4.79)$$

La constante k dentro de (4.79) contiene la información del tipo de filtro en los receptores circulares. Dicha ecuación puede escribirse de forma extensa o más simplificada, todas equivalentes, como sigue⁸⁵

$$K_{ZS} = \frac{4\pi^2 DNas^2k}{4\pi Da + N\pi s^2k} \quad (4.80)$$

$$\frac{1}{K_{ZS}} = \frac{1}{K_{SA}} + \frac{(1-p)}{NK_{DW}} + \frac{1}{Nk\pi s^2} \quad (4.81)$$

Es importante mencionar que en los resultados anteriores se supone que los receptores o parches absorbentes son siempre de forma circular, esta suposición puede alejar al modelo de la realidad, es por esa razón que una formulación teórica de receptores no circulares es necesaria. En la siguiente subsección se generalizan los resultados para receptores no circulares.

⁸⁵Haciendo la sustitución explícita de las demás constantes y usando la ecuación (4.38) $p = \sigma$.

4.5.3 Receptores de Diferentes Geometrías

Para lograr la generalización de la ecuación (4.81) a receptores de geometría arbitraria es necesario modificar en la expresión la cantidad K_{DW} , la constante asociada al Disco de Weber y $A_C = \pi s^2$, el área del parche, por sus correspondientes menos particulares. Uno de los sistemas que surge como extensión natural de los receptores circulares son los receptores elípticos, debido a eso comenzaré con la deducción de la constante de corriente de difusión en un parche elíptico perfectamente absorbente para después extender los resultados a parches de forma arbitraria y la difusión hacia una esfera o elipsoide que los contiene.

Se sabe que la corriente de difusión en el estado estacionario para un cuerpo totalmente absorbente esta dada por la ecuación (3.121)⁸⁶

$$I = 4\pi DcC_\infty \quad (4.82)$$

Por lo que la constante asociada a (4.82) que es independiente de la concentración constante a grandes distancias es⁸⁷

$$K = 4\pi Dc \quad (4.83)$$

En este punto vale la pena recordar que el elipsoide presentado en la sección (3.6) se reduce a una elipse cuando uno de sus ejes se hace cero⁸⁸ Supongamos un receptor elíptico como se muestra en la siguiente figura

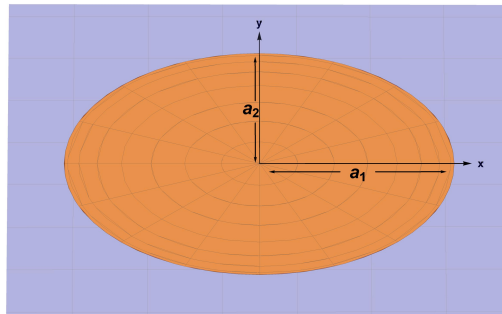


Figura 59: Receptor elíptico absorbente con semiejes a_1 y a_2 que descansa sobre un plano en donde el flujo es nulo, dicho plano es frontera de un medio semi-infinito.

⁸⁶Esta ecuación es reetiquetada en esta sección para fines prácticos.

⁸⁷La constante c es la capacitancia del sistema, y como es natural depende solamente de las condiciones geométricas del mismo.

⁸⁸Que es equivalente a reducir la dimensión del sistema.

Un elemento importante de la elipse es su *excentricidad*; se define como⁸⁹

$$\epsilon = \frac{c}{a_1} \quad (4.84)$$

Siendo a_1 el semieje mayor, a_2 el semieje menor y c la semidistancia focal. A partir de estas definiciones se puede escribir la excentricidad en términos de los semiejes

$$a_1^2 = a_2^2 + c^2 \quad (4.85)$$

$$\epsilon = \frac{c}{a_1} = \frac{\sqrt{a_1^2 - a_2^2}}{a_1} \quad (4.86)$$

Es posible obtener la capacitancia de un disco elíptico a partir de la ecuación (3.139), en dos dimensiones esta capacitancia es[39]

$$c = \frac{a_1}{2k(\epsilon)} \quad (4.87)$$

En donde se definió

$$k(\epsilon) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}} \quad (4.88)$$

Entonces la constante de corriente K_ϵ para el parche elíptico resulta ser, calculada con la ecuación (4.83)

$$K_\epsilon = \frac{2\pi D a_1}{k(\epsilon)} \quad (4.89)$$

Esta ecuación se reduce a la constante de Hill si $\epsilon = 0$. El análisis propuesto por Dudko, Berezhkovskii y Weiss es un estudio dimensional. Se puede ver de las ecuaciones (4.82) y (4.8) que K tiene unidades de volumen entre tiempo L^3/t . Para ver esto más claramente es conveniente recordar las dimensiones de las cantidades importante en la difusión, como la corriente y la concentración.

$$[C] = \frac{\text{partículas}}{m^3} \quad [I] = \frac{\text{partículas}}{s}$$

Ahora calculando las unidades de la constante de corriente es

⁸⁹Mide el índice de redondeamiento de la elipse.

$$[K] = [I][C]^{-1} = \frac{m^3}{s}$$

Lateralmente para el coeficiente de difusión se tiene que $[D] = m^2 s^{-1}$. Dicho de otra forma la constante de corriente debe ser proporcional a D y a una longitud ℓ . Se asume también que esta longitud puede ser expresada en términos del área y perímetro del receptoe, es decir[39]

$$\ell = A^\nu P^{1-2\nu} \quad (4.90)$$

En donde ν es un parámetro por determinar. la fórmula resultante es

$$K = \frac{2^{1+2\nu}}{\pi^{1-\nu}} A^\nu P^{1-2\nu} D \quad (4.91)$$

El factor numérico es obtenido al requerir que (4.91) se deduzca correctamente a la constante de Hill si se trata de un receptor circular, para que esto sea más evidente le otorgo los valores de A y P correspondientes a una geometría circular; $A = \pi s^2$, $P = 2\pi s$ y sustituyo

$$K = \frac{2^{1+2\nu}}{\pi^{1-\nu}} (\pi s^2)^\nu (2\pi s)^{1-2\nu} D$$

Expandiendo potencias queda

$$K = \frac{2^{1+2\nu} (\pi^\nu s^{2\nu}) (2^{1-2\nu} \pi^{1-2\nu} s^{1-2\nu}) D}{\pi^{1-\nu}}$$

Reduciendo factores

$$K = 2^2 s D = 4sD = K_{DW}$$

Efectivamente la constante de Hill asociada a un disco absorbente frontera de un medio semi-infinito. Ahora, para encontrar el valor de ν se pide que la expresión para K en (4.91) coincida con K_ϵ en (4.89) para valores pequeños de ϵ , en particular hasta términos de cuarto orden.[39] Para esta comparación usaré la serie de Taylor⁹⁰ La serie de Taylor para una función $f(x)$ al rededor de a es igual a la serie de potencias que se define a continuación[3]

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!} (x-a) + \frac{f''(a)}{2!} (x-a)^2 + \frac{f^{(3)}(a)}{3!} (x-a)^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n \quad (4.92)$$

⁹⁰Serie de Maclaurin cuando el punto al rededor del cual se aproxima es cero.

En forma compacta

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n \quad (4.93)$$

Comienzo con la deducción de la ecuación (4.88) para ϵ cercanas a cero. La expansión en el argumento de la integral se realiza como sigue, comienzo una nueva definición

$$g(\epsilon, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}}$$

Las derivadas y evaluaciones de cada uno de los términos en la expansión se encuentra en el apéndice C.1 y la aproximación resultante de la función $g(\epsilon, \theta)$ es

$$g(\epsilon, \theta) \approx 1 + \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 + \frac{3 \sin^4 \theta}{8} \epsilon^4 \quad (4.94)$$

La integral a resolver es

$$\int_0^{\pi/2} g(\epsilon, \theta) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}} \approx \int_0^{\pi/2} \left[1 + \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 + \frac{3 \sin^4 \theta}{8} \epsilon^4 \right] \quad (4.95)$$

De la misma manera, el cálculo de cada una de las integrales se enuncia, de forma simple, en el apéndice (C.1) para encontrar que

$$k(\epsilon) = \int_0^{\pi/2} g(\epsilon, \theta) \approx \frac{\pi}{2} + \frac{\pi \epsilon^2}{8} + \frac{9\pi \epsilon^4}{64} \quad (4.96)$$

Factorizando es

$$k(\epsilon) = \frac{\pi}{2} \left[1 + \frac{\epsilon^2}{4} + \frac{9}{64} \epsilon^4 \right] \quad (4.97)$$

Reemplazando en (4.89)

$$K_\epsilon = 4Da_1 \left[1 + \frac{\epsilon^2}{4} + \frac{9}{64} \epsilon^4 \right]^{-1} \quad (4.98)$$

Es necesario expandir en serie de Taylor una vez más, los detalles los presento en el apéndice C.2 bajo la definición

$$\gamma = \left[1 + \frac{\epsilon^2}{4} + \frac{9}{64} \epsilon^4 \right]^{-1} \quad (4.99)$$

El resultado es

$$K_\epsilon = 4Da_1 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} + O(\epsilon^5) \right] \quad (4.100)$$

Después sigue la expansión de la ecuación (4.91) para la cual se usa el área $A_\epsilon = \pi a_1 a_2$ o despejando a_2 de (4.86)

$$a_2 = \sqrt{a_1^2 - a_1^2 \epsilon^2} = a_1 \sqrt{1 - \epsilon^2}$$

$$A_\epsilon = \pi a_1^2 \sqrt{1 - \epsilon^2} \quad (4.101)$$

Con el perímetro

$$P_\epsilon = 4a_1 E_\epsilon \quad (4.102)$$

Y $E(\epsilon)$ una integral elíptica de segunda especie[33]

$$E(\epsilon) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta} d\theta \quad (4.103)$$

Con estos elementos, la ecuación (4.91) es

$$K_\epsilon^{approx} = \frac{2^{1-2\nu}}{\pi^{1-\nu}} [\pi a_1^2 \sqrt{1 - \epsilon^2}]^\nu [4a_1 E(\epsilon)]^{1-2\nu} \quad (4.104)$$

Hay dos factores a expandir en la relación anterior, con las siguientes definiciones

$$\Omega(\epsilon) = (1 - \epsilon^2)^{\nu/2}$$

$$\xi(\epsilon, \theta) = \sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}$$

Los términos se derivan en el apéndice (C.2). Usando las ecuaciones (C.26) y (C.33) las aproximaciones son

$$\Omega(\epsilon) \approx 1 - \frac{\nu\epsilon^2}{4} + \frac{\nu\epsilon^4}{8}(\nu - 2) + O(\epsilon^5) \quad (4.105)$$

$$\xi(\epsilon, \theta) \approx 1 - \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 - \frac{3 \sin^4 \theta}{24} \epsilon^4 \quad (4.106)$$

La integral en (4.103) es

$$E(\epsilon) \approx \int_0^{\pi/2} \left[1 - \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 - \frac{3 \sin^4 \theta}{24} \epsilon^4 \right] \quad (4.107)$$

Haciendo la integral se obtiene⁹¹

$$E(\epsilon) \approx \frac{\pi}{2} \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3\epsilon^4}{64} \right] \quad (4.108)$$

Volviendo a (4.104) se tendrá o siguiente

$$K_\epsilon^{approx} = \frac{2^{1+2\nu}}{\pi^{1-\nu}} (\pi^\nu a_1^{2\nu}) (4^{1-2\nu} a_1^{1-2\nu}) \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1-2\nu} \Omega(\epsilon) (E(\epsilon))^{1-2\nu}$$

$$K_\epsilon^{approx} = 4a_1 D \Omega(\epsilon) (E(\epsilon))^{1-2\nu} \quad (4.109)$$

Antes de hacer la multiplicación de $\Omega(\epsilon)(E(\epsilon))^{1-2\nu}$ se debe hacer una expansión en el segundo término cuando ϵ se acerca a cero. Los coeficientes y el método de aproximación se hacen con la serie de Taylor, se presentan en C.4. De la ecuación (C.41) se sabe que

$$(E(\epsilon))^{1-2\nu} \approx 1 + \frac{1}{4}(2\nu - 1)\epsilon^2 + \frac{1}{64}(8\nu^2 + 2\nu - 3)\epsilon^4 + O(\epsilon^5) \quad (4.110)$$

Con lo que el producto de la ecuación (4.109) es

$$\begin{aligned} \Omega(\epsilon)(E(\epsilon))^{1-2\nu} &= \left[1 - \frac{\nu\epsilon^2}{4} + \frac{\nu\epsilon^4}{8}(\nu - 2) + O(\epsilon^5) \right] \times \\ &\times \left[1 + \frac{1}{4}(2\nu - 1)\epsilon^2 + \frac{1}{64}(8\nu^2 + 2\nu - 3)\epsilon^4 + O(\epsilon^5) \right] \\ \Omega(\epsilon)(E(\epsilon))^{1-2\nu} &= 1 + \left[\frac{1}{64}(8\nu^2 + 2\nu - 3) - \frac{1}{8}\nu(2\nu - 1) + \frac{1}{8}\nu(\nu - 2) \right] \epsilon^4 + \\ &\quad \left[\frac{1}{4}(2\nu - 1) - \frac{\nu}{2} \right] \epsilon^2 + O(\epsilon^5) \\ \Omega(\epsilon)(E(\epsilon))^{1-2\nu} &= 1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3}{64}(1 + 2\nu)\epsilon^4 + O(\epsilon^5) \end{aligned}$$

Con todo esto la expresión para K_ϵ^{approx} es

$$K_\epsilon^{approx} = 4a_1 D \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3}{64}(1 + 2\nu)\epsilon^4 + O(\epsilon^5) \right] \quad (4.111)$$

⁹¹El resultado de cada uno de los términos de presenta en el apéndice C.3

Hay que recordar que se busca compara la ecuación (4.100) y (4.111). Se puede ver que para que sean iguales entonces se tiene que cumplir la siguiente igualdad

$$5 = 3(1 + 2\nu) \quad (4.112)$$

Resolviendo para ν se encuentra que

$$\nu = \frac{1}{3} \quad (4.113)$$

Dado el valor numérico de ν es posible reescribir la ecuación de la constante de corriente de difusión que depende solamente de las características geométricas en (4.91)

$$K = \frac{2^{1+2(1/3)}}{\pi^{1-1/3}} A^{1/3} P^{1-2(1/3)} D$$

$$K = \frac{2^{5/3}}{\pi^{2/3}} A^{1/3} P^{1/3} D$$

$$K_G = \left(\frac{2^5 AP}{\pi^2} \right)^{1/3} D \quad (4.114)$$

Es evidente que cuando se toman los parámetros correspondientes a un receptor circular se obtiene la constante de Hill⁹². La importancia de este resultado es que se puede utilizar para cualquier tipo de receptor en cualquier superficie reflejante⁹³.

La expresión general para la constante de corriente de difusión en N parches parcialmente absorbentes de forma arbitraria en una superficie con condiciones a la frontera de reflexión, en la cual se considera el efecto de interferencia entre receptores vecinos queda completamente determinada por la siguiente expresión⁹⁴

$$\frac{1}{K_{SR}} = \frac{1}{K_S} + \frac{(1-p)}{NK_G} + \frac{1}{NkA_R} \quad (4.115)$$

⁹²Además de demostrarlo algebraicamente se consigue la constante de Hill porque de esa expresión se construye todo el análisis aquí expuesto.

⁹³Superficie reflejante y equipotencial, para que se pueda utilizar la ecuación (4.82), como en el caso del elipsoide.

⁹⁴Usando la ecuación (4.81)

En donde K_S es la constante de corriente de difusión de la superficie en donde descansan los parches cuando esta se considera completamente absorbente, mientras que K_G es la asociada a la geometría de los receptores sobre la superficie; p es la cantidad de área ocupada por los parches y A_R el área de estos últimos, finalmente la constante k es la constante de permeabilidad que hace que los parches sean parcialmente absorbentes, esta constante contiene la información de selección de partículas que pasan a través de las paredes de la membrana.

La derivación de esta ecuación permite calcular la constante K_{SR} de forma rápida y eficiente si se conocen las cantidades requeridas, que a su vez no resultan difíciles, al menos en el caso de K_G , siempre y cuando se tenga en cuenta las aproximaciones y condiciones con las que derivaron los resultados. Se puede conocer incluso la corriente I si se sabe la concentración del sistema a grandes distancias. En el caso de tener una combinación de dos tipos de parches, perfectamente absorbentes y parcialmente selectivos la expresión (4.115) se modifica a

$$\frac{1}{K_{SR}} = \frac{1}{K_S} + \frac{(1-p)}{N_1 K_G} + \frac{1}{N_2 k A_R} \quad (4.116)$$

En donde N_1 es el número de parches totalmente absorbentes y N_2 es el número de parches parcialmente absorbentes. Si el número de parches selectivos es nulo entonces el último término de la expresión no tiene lugar en el sistema y regresamos a la formulación de la modificación de Zwanzig en (4.40). Con esto es posible hacer un estudio de que es lo que sucede en una célula (bajo la aproximación de una esfera) que tiene N parches circulares, elípticos o de cualquier geometría.

4.6 Diferentes Modelos de Receptores en una Célula

4.6.1 Efecto de Interferencia y Selectividad

Resolver el problema de receptores elípticos en una esfera resulta un proceso más o menos sencillo en donde el objetivo principal es el cálculo de la constante de corriente de difusión. Se sabe que la constante de corriente de difusión para un receptor elíptico que descansa sobre un plano reflejante está dada por la ecuación (4.100)⁹⁵, a saber

$$K_\epsilon = 4Da_1 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} \right] \quad (4.117)$$

⁹⁵No es necesario derivar esta expresión nuevamente pues en las secciones pasadas se analizó con detalle. En vez de eso solo la reetiqueto por cuestiones prácticas.

Mientras que el área de este tipo de parche es⁹⁶

$$A_{R\epsilon} = \pi a_1^2 \sqrt{1 - \epsilon^2} \quad (4.118)$$

Usando la ecuación (4.115) y la constate de Smoluchowski se puede escribir la constante buscada para receptores elípticos en una esfera de radio a , es decir

$$\frac{1}{K_{er}} = \frac{1}{4\pi Da} + \frac{1 - \frac{4N\pi a_1^2 \sqrt{1-\epsilon^2}}{4\pi a^2}}{N4Da_1 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64}\right]} + \frac{1}{Nk4\pi a_1^2 \sqrt{1 - \epsilon^2}}$$

En este punto hago una expansión en serie de Taylor del inverso de la constante alrededor de $\epsilon = 0$ ⁹⁷

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{er}} = & \frac{1}{4Da\pi} + \frac{1}{Nk\pi a_1^2} + \frac{1 - \frac{Na_1^2}{4a^2}}{4DNa_1} + \left(\frac{1}{2Nk\pi a_1^2} + \frac{4a^2 + Na_1^2}{64DNa^2 a_1} \right) \epsilon^2 + \\ & + \left(\frac{3}{8Nk\pi a_1^2} + \frac{36a^2 + 7Na_1^2}{1024DNa^2 a_1} \right) \epsilon^4 \end{aligned} \quad (4.119)$$

El inverso de la constante de corriente para una esfera de radio a que en su superficie tiene discos parcialmente absorbentes de radio s , con constante de Hill $K_{DW} = 4Ds$, y en donde se considera el efecto de interferencia es ⁹⁸

$$\frac{1}{K_{sr}} = \frac{1}{4D\pi a} + \frac{1 - \frac{N\pi s^2}{4\pi a^2}}{4NDs} + \frac{1}{Nk\pi s^2} \quad (4.120)$$

En la figura 60 se ve como la constante K_{er} en la ecuación (4.119) es igual a K_{sr} cuando la excentricidad es cero⁹⁹. El decaimiento de la curva es rápido, no como una exponencial pero como una función polinómica justamente de cuarto orden. Es importante notar que a medida que la excentricidad aumenta la capacidad de absorción en el sistema con receptores elípticos disminuye. Para identificar que geometría en los parches es más efectiva en el sistema esférico conviene analizarlo en un punto más sencillo, en el que por ejemplo, se desprecia el efecto de interferencia entre receptores vecinos.

⁹⁶Teniendo en mente que los semiejes son denotados por a_1 y a_2

⁹⁷Más adelante se verá cual es la implicación de esta expansión

⁹⁸Tanto en esta constante como la anterior no es necesario desarrollar cada uno de los términos o expandir el álgebra, pues lo que se quiere es comparar la ecuación (4.119) y (4.120) en función de ϵ .

⁹⁹Que, geoméricamente, es cuando el receptor elíptico se “aplasta” y se genera un círculo.

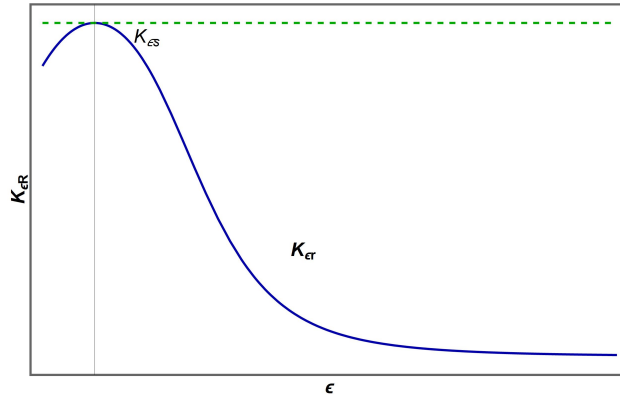


Figura 60: Gráfica de la constante de corriente de difusión para una esfera con receptores elípticos con semieje mayor a_1 en función de la excentricidad ϵ . En azul se muestra la dependencia de ϵ para K_{er} y en verde una línea constante que indica la cantidad K_{sr} .

4.6.2 Selectividad en Receptores Circulares

Si queremos considerar parches selectivos en una esfera de radio a entonces la constante de corriente en (4.116) se modifica a la relación en (4.37)

$$\frac{1}{K_{SR}} = \frac{1}{K_S} + \frac{1}{NkK_R} \quad (4.121)$$

Usando la constante de Hill y la geometría circular se tiene que

$$\frac{1}{K_{sr}} = \frac{1}{4\pi Da} + \frac{1}{Nk(4Ds)} \quad (4.122)$$

Factorizando el inverso del absorbente esférico perfecto es

$$\frac{1}{K_{sr}} = \frac{1}{4\pi Da} \left(1 + \frac{4\pi Da}{4NDks} \right)$$

$$\frac{1}{K_{sr}} = \frac{1}{4\pi Da} \left(1 + \frac{\pi a}{Nks} \right)$$

Obteniendo el inverso se consigue¹⁰⁰

$$K_{sr} = K_{SM} \left(\frac{1}{1 + \frac{\pi a}{Nks}} \right) \quad (4.123)$$

¹⁰⁰Con $K_{SM} = 4\pi Da$

Es evidente que (4.123) depende de k , la constante de permeabilidad de los receptores, a medida que k disminuye la capacidad de absorción en la célula también lo hace, se hacen menos eficientes y entonces el número de receptores necesario para absorber la misma cantidad de nutrientes aumenta. A continuación se presenta una gráfica del comportamiento del número de receptores en función de la constante de permeabilidad o selección.

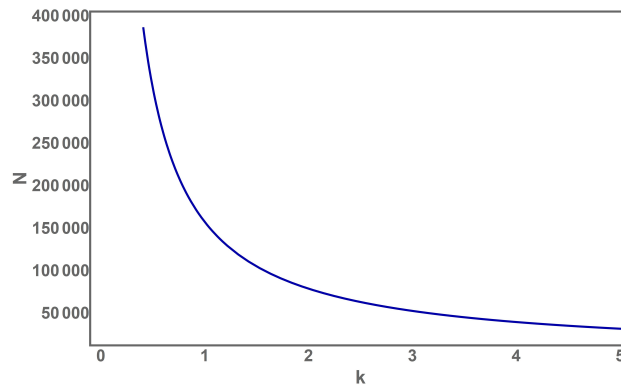


Figura 61: Número de receptores circulares de radio s en función de la constante de permeabilidad k .

El valor de N que hace que se alcance la mitad de K_{SM} está dado por

$$N_{max} = \frac{\pi a}{ks} \tag{4.124}$$

Para poder visualizar el número de receptores que contiene una célula defino los valores estándar de la literatura¹⁰¹. [38]
 $a = 5 \times 10^{-6}m$, $s = 10^{-10}m$, $k = 0.5$, con esto

$$N_{sr:max} \approx 314,159 \quad \text{receptores} \tag{4.125}$$

Naturalmente se necesitan más receptores que cuando se consideraba una $k \rightarrow \infty$.¹⁰² En ese caso se encontró $N_{max} = 15,700$ en la sección (4.1).

4.6.3 Selectividad en Receptores Elípticos

Usando la ecuación (4.100) se encuentra la constante para receptores elípticos de semieje mayor a_1 y excentricidad ϵ

¹⁰¹Se eligió $k = 0.5$. Los quimiorreceptores solo absorben la mitad de las partículas que entran en contacto con la superficie.

¹⁰²Quimiorreceptores completamente absorbentes.

$$\frac{1}{K_{er}} = \frac{1}{K_{SM}} + \frac{1}{NkK_{\epsilon}} \quad (4.126)$$

Operando de la misma manera que para receptores circulares se encuentra que

$$\frac{1}{K_{er}} = \frac{1}{4\pi Da} \left(1 + \frac{4\pi Da}{4NDka_1 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} \right]} \right)$$

$$K_{er} = K_{SM} \frac{1}{1 + \frac{\pi a}{Nka_1 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} \right]}} \quad (4.127)$$

El número característico de receptores para tener la mitad de K_{SM} es

$$N_{er:max} = \frac{\pi a}{ka_1 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} \right]} \quad (4.128)$$

En términos del semieje menor a_2 se pueden escribir las ecuaciones (4.127) y (4.128) si se sabe que

$$a_1 = \frac{a_2}{\sqrt{1 - \epsilon^2}}$$

Lo que conduce a

$$K_{er} = K_{SM} \frac{1}{1 + \frac{\pi a \sqrt{1 - \epsilon^2}}{Nka_2 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} \right]}} \quad (4.129)$$

$$N_{er:max} = \frac{\pi a \sqrt{1 - \epsilon^2}}{ka_2 \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} \right]} \quad (4.130)$$

La dependencia de $N_{er:max}$ en función de la excentricidad ϵ se puede ver gráficamente en la *figura 62*. Mientras la excentricidad crece el número de receptores disminuye.¹⁰³

Con los valores característicos establecidos en la sección anterior la aproximación para $N_{er:max}$ es

$$N_{er:max} \approx 310,960 \quad \text{receptores} \quad (4.131)$$

¹⁰³Es importante tener en cuenta que la excentricidad debe ser un número pequeño, ya que la constante K_{ϵ} se encuentra suponiendo que ϵ tiende a cero.

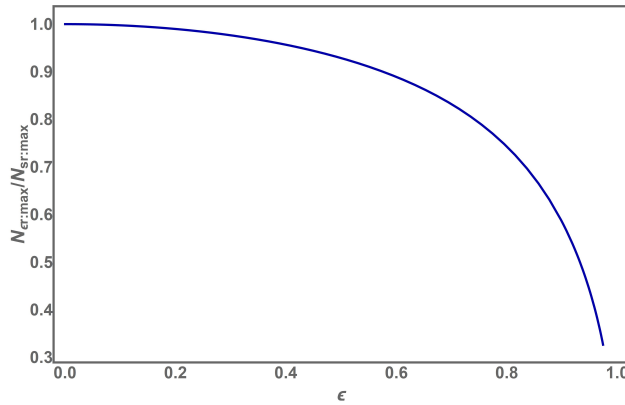


Figura 62: Número de receptores elípticos con semieje a_1 y permeabilidad $k = 0.5$ en función de la excentricidad ϵ dividida entre el número de receptores necesarios para cuando se trata de parches circulares $N_{sr,max}$.

4.6.4 Selectividad en Receptores Cuadrados

Para conocer el número aproximado de receptores, cuando estos son cuadrados, es necesario conocer la constante de corriente de difusión de los receptores cuando están en un plano reflejante. Utilizo una de las ecuaciones derivadas en la sección (4.5.3), en particular la ecuación (4.114)

$$K_G = \left(\frac{2^5 AP}{\pi^2} \right)^{1/3} D$$

Se sabe que el área y perímetro de un cuadrado de lado L es $A = L^2$, $P = 4L$. Sustituyendo en (4.114) se obtiene

$$K_{GC} = \left(\frac{2^5 (L^2)(4L)}{\pi^2} \right)^{1/3} D$$

$$K_{GC} = \frac{2^{7/3} L}{\pi^{2/3}} D \quad (4.132)$$

De modo que introduciendo este resultado en (4.121) se puede escribir

$$K_{cr} = K_{SM} \left(\frac{1}{1 + \frac{\pi^{5/3} a}{N k^{2^{1/3}} L}} \right) \quad (4.133)$$

Con $N_{cr,max}$ de forma explícita

$$N_{cr:max} = \frac{\pi^{5/3}a}{k2^{1/3}L} \quad (4.134)$$

Con los mismos parámetros¹⁰⁴

$$N_{cr:max} \approx 534,860 \quad (4.135)$$

4.6.5 Selectividad en Receptores Hexagonales

Para receptores en forma de polígono regular el perímetro y el área quedan determinados por

$$P = nL \quad A = \frac{Pa_p}{2}$$

Siendo n el número de lados del polígono, L la longitud de uno de sus lados y a_p el apotema asociado a el. Debido a esto la constante de corriente es

$$K_{GP} = \left(\frac{2^4 n^2 L^2 a_p}{\pi^2} \right)^{1/3} D$$

Entonces

$$\frac{1}{K_{pr}} = \frac{1}{4\pi Da} + \frac{1}{NDk \left(\frac{2^4 n^2 L^2 a_p}{\pi^2} \right)^{1/3}}$$

$$K_{pr} = K_{SM} \left(\frac{1}{1 + \frac{2^{2/3} \pi^{5/3} a}{Nk(nL)^{2/3} a_p^{1/3}}} \right) \quad (4.136)$$

El número de receptores que se busca está dado por

$$N_{pr:max} = \frac{2^{2/3} \pi^{5/3} a}{k(nL)^{2/3} a_p^{1/3}} \quad (4.137)$$

Si se trata de un hexágono, $n = 6$

$$N_{hr:max} = \frac{2^{2/3} \pi^{5/3} a}{k(6L)^{2/3} a_p^{1/3}} \quad (4.138)$$

¹⁰⁴ $L = 10^{-10}m$, $k = 0.5$

De forma aproximada¹⁰⁵

$$N_{hr:max} = 609,931 \quad \text{receptores} \quad (4.139)$$

4.6.6 Una Primera Suposición sobre la Geometría de Receptores

Ahora es posible comparar el número de receptores en cada sistema y por lo tanto conocer que geometría de las expuestas en secciones anteriores es la más eficiente. Simplemente viendo (4.125), (4.131), (4.135) y (4.139) se puede decir que lo más óptimo es que una célula tenga quimiorreceptores elípticos; a través de esa geometría la célula puede absorber los nutrientes en el medio de difusión sin la necesidad de un gran número de parches; esto permite que se puedan tener receptores de diferentes tipos y con diferentes propósitos en la superficie (existe una gran disponibilidad de espacio). En la siguiente figura se ve gráficamente la variación de los límites de frontera de una elipse en función de la excentricidad, en donde la referencia es un círculo cuyo radio es igual al semieje menor de cada una de las elipses sobrepuestas en color azul claro.

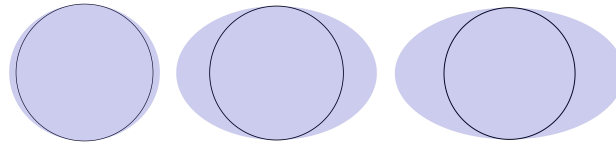


Figura 63: Variación de los límites de frontera de receptores elípticos en función de la excentricidad, la referencia circular tiene un radio igual el semieje menor de cada una de las elipses. De izquierda a derecha, la primera figura muestra una elipse con excentricidad $\epsilon = 0.41$, la segunda $\epsilon = 0.74$ y finalmente la tercera $\epsilon = 0.82$.

Es importante mencionar que para todos los sistemas la constante de corriente se deriva del hecho de usar la aproximación de K_G o K_e , que dependen solamente de parámetros geométricos, lo que implica, de forma indirecta, que las figuras propuestas deben estar *redondeadas* por el uso de la expansión de la excentricidad alrededor de cero $\epsilon \rightarrow 0$. Esto resulta importante, pues para figuras rectas o antisimétricas la ecuación puede no ser precisa. Será necesario comparar los resultados con las simulaciones de dinámica browniana correspondientes. Sin embargo, a través de este modelo podemos proponer una estructura neuronal o celular en general; esférica y con quimiorreceptores elípticos.

¹⁰⁵ $L = 0.5 \times 10^{-10}m$, $a_p = 0.3 \times 10^{-10}m$ y $k = 0.5$

La biología brinda una perspectiva de como es una membrana celular¹⁰⁶ o membrana citoplasmática cuyo propósito es separar el interior del medio exterior que rodea a las células. La membrana consiste en una bicapa semipermeable (selectiva) que regula el transporte de sustancias que entran y salen de de la célula.

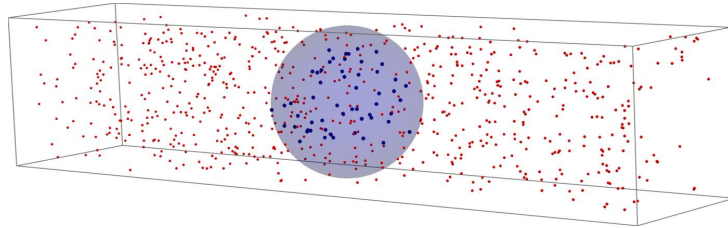


Figura 64: Célula esférica con quimiorreceptores elípticos sumergida en un medio de difusión con partículas brownianas que se representan en color rojo.

La membrana celular sirve de protección a la célula. También le proporciona unas condiciones estables en su interior, y tiene muchas otras funciones. Una de ellas es la de transportar nutrientes hacia su interior y expulsar las sustancias tóxicas fuera de la célula. La siguiente figura es un modelo biológico de lo que se denomina membrana celular; la suposición de receptores elípticos dentro de ella es lo que fundamenta el estudio que se realizó en este proyecto.

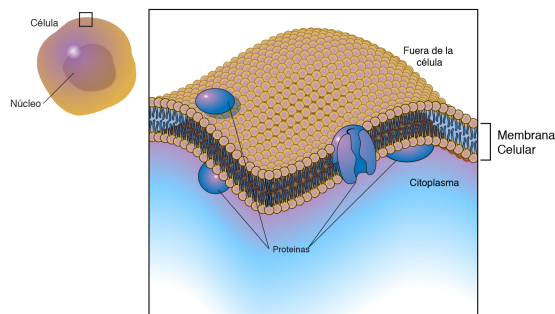


Figura 65: Membrana celular y la ubicación de proteínas y citoplasma dentro de ellas. (National Human Genome Research Institute)

¹⁰⁶Superficie que se modeló como reflejante en su totalidad y que contiene receptores absorbentes

4.7 El Formalismo de una Geometría Preferencial

4.7.1 Receptores circulares y elípticos con la misma área

Durante la investigación se replicaron los resultados para la constante de corriente de difusión en un parche absorbente de forma arbitraria que descansa sobre un plano reflejante, dicha ecuación es

$$k_G = \left(\frac{2^5 AP}{\pi^2} \right)^{1/3} D. \quad (4.140)$$

Que es la ecuación derivada por Dudko et al. La pregunta que queremos responder es; Si el área de los receptores la misma, ¿Qué geometría es la más eficiente, la elíptica o la circular?. Si fijamos el área de los receptores se tendrá que

$$A_C = A_\epsilon. \quad (4.141)$$

Siendo A_C el área del receptor circular y A_ϵ el área del receptor elíptico.¹⁰⁷ Al requerir que la ecuación (4.141) se cumpla se tendrá que la constante de corriente de difusión asociada al círculo es

$$k_{GC} = \left(\frac{2^5 A_C P_C}{\pi^2} \right)^{1/3} D. \quad (4.142)$$

Mientras que para la elipse es

$$k_{G\epsilon} = \left(\frac{2^5 A_\epsilon P_\epsilon}{\pi^2} \right)^{1/3} D. \quad (4.143)$$

Es posible comparar ambas constantes de corriente si se cumple la ecuación (4.141). Se tendría entonces que uno de los factores de (4.142) y (4.143) es idéntico, eso permite escribir lo siguiente

$$\frac{k_{G\epsilon}}{k_{GC}} = \left(\frac{P_\epsilon}{P_C} \right)^{1/3}. \quad (4.144)$$

Solo falta escribir el perímetro de la elipse y del círculo en su forma explícita. De las notas anteriores se tenía que

$$P_\epsilon = 4a_1 E(\epsilon). \quad (4.145)$$

¹⁰⁷ Hay que notar que este escenario es distinto al que se había tratado antes, en el cual se fijaba a_1 como una función de s (el radio del parche circular) y quedaba como parámetro libre a_2 , el semieje menor de la elipse.

Con

$$E(\epsilon) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta} d\theta.$$

$$P_C = 2\pi s. \quad (4.146)$$

La integral en (4.145), en una aproximación en serie de Taylor alrededor de $\epsilon \rightarrow 0$ es

$$E(\epsilon) \approx \int_0^{\pi/2} \left[1 - \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 - \frac{3 \sin^4 \theta}{24} \epsilon^4 \right] d\theta.$$

Haciendo la integración en el dominio correspondiente queda como

$$E(\epsilon) \approx \frac{\pi}{2} \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3}{64} \epsilon^4 \right].$$

De esta forma el perímetro de la elipse toma la siguiente forma

$$P_\epsilon = 2a_1\pi \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3}{64} \epsilon^4 \right]. \quad (4.147)$$

Volviendo a la ecuación (4.144) se tiene que

$$\frac{k_{G\epsilon}}{k_{GC}} = \left[\frac{2a_1\pi \left(1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3}{64} \epsilon^4 \right)}{2\pi s} \right]^{1/3}. \quad (4.148)$$

Es necesario comparar el área de los parches correctamente para obtener una relación entre los parámetros de la elipse y los parámetros del círculo.

$$A_\epsilon = \pi a_1^2 \sqrt{1 - \epsilon^2}. \quad (4.149)$$

El área de un círculo es

$$A_C = \pi s^2. \quad (4.150)$$

Al establecer la igualdad se llega a que

$$\frac{a_1}{s} = (1 - \epsilon^2)^{-1/4}. \quad (4.151)$$

Entonces, sin pérdida de generalidad en a_1 y a_2 , se reescribe la ecuación (4.148).

$$\frac{k_{G\epsilon}}{k_{GC}} = \left[\frac{a_1}{s} \left(1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3}{64}\epsilon^4 \right) \right]^{1/3},$$

$$\frac{k_{G\epsilon}}{k_{GC}} = \left[\frac{1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3}{64}\epsilon^4}{(1 - \epsilon^2)^{1/4}} \right]^{1/3}. \quad (4.152)$$

Este número es siempre mayor a uno, es decir, $k_{G\epsilon} > k_{GC} \forall \epsilon > 0$. ¡La capacidad de absorción en los receptores elípticos es más grande!. Tener receptores elípticos es más eficiente que tener receptores circulares; ocupan la misma cantidad de área sobre el plano pero pueden absorber más moléculas que la simetría circular.

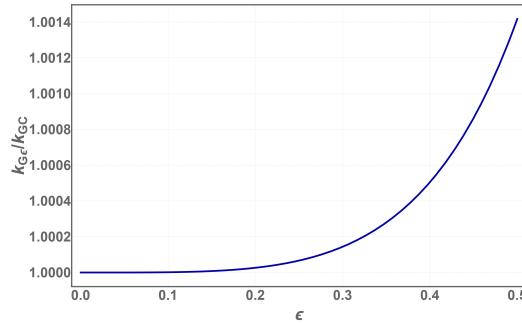


Figura 66: Variación de la constante de corriente de difusión con receptores elípticos en función de la excentricidad ϵ comparado con la capacidad de absorción en los receptores circulares.

Ahora escribo la comparación en el número de receptores $N_{max:\epsilon}$ y $N_{max:C}$ que se requieren para tener la mitad de la capacidad de absorción que el absorbente esférico perfecto (constante de Smoluchowski) en ambas geometrías. Con receptores elípticos se tenía que

$$N_{max:\epsilon} = \frac{\pi a}{ka_1 \left(1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5}{64}\epsilon^4 \right)}. \quad (4.153)$$

Cuando se trata de receptores circulares este número es

$$N_{max:C} = \frac{\pi}{ks}. \quad (4.154)$$

De modo que al hacer la división se tiene que

$$\frac{N_{max:\epsilon}}{N_{max:C}} = \frac{s}{a_1 \left(1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5}{64}\epsilon^4 \right)}. \quad (4.155)$$

Utilizando la ecuación (4.151) se tiene esta misma comparación en términos de la excentricidad

$$\frac{N_{max:\epsilon}}{N_{max:C}} = \frac{(1 - \epsilon^2)^{1/4}}{\left(1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5}{64}\epsilon^4\right)}. \quad (4.156)$$

Hay que notar que $N_{max:\epsilon}/N_{max:C} < 1 \forall \epsilon > 0$. El número de receptores elípticos que absorben la misma cantidad de nutrientes que una esfera completamente absorbente es siempre menor al número de quimiorreceptores circulares con el mismo propósito.

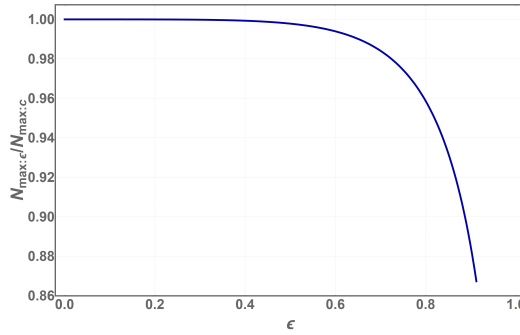


Figura 67: Número de receptores elípticos necesarios para absorber la misma cantidad de nutrientes que la mitad del absorbente perfecto en función de la excentricidad ϵ y en contraste con los parches circulares necesarios con el mismo propósito.

Esta última relación es una buena comparación de la efectividad entre quimiorreceptores y el efecto de la geometría en la captación de nutrientes. El área ocupada por los receptores elípticos sobre la superficie es

$$\zeta = \frac{N_{max:\epsilon}A_\epsilon}{4\pi a^2}. \quad (4.157)$$

Por otro lado, el área ocupada por los receptores circulares es

$$\sigma = \frac{N_{max:C}A_C}{4\pi a^2}. \quad (4.158)$$

La fracción adicional que cubren los receptores circulares en comparación con los elípticos está dada por

$$\left(1 - \frac{\zeta}{\sigma}\right) = 1 - \frac{N_{max:\epsilon}A_\epsilon}{4\pi a^2} \left(\frac{4\pi a^2}{N_{max:C}A_C}\right).$$

Dado que $A_\epsilon = A_C$, entonces

$$\left(1 - \frac{\zeta}{\sigma}\right) = 1 - \frac{N_{max:\epsilon}}{N_{max:C}}. \quad (4.159)$$

Se necesita más espacio sobre la membrana esférica si se quiere implementar receptores circulares.

4.7.2 Mismo número de receptores y área idéntica

Cuando se considera el mismo número de receptores tanto para los elípticos como para los circulares¹⁰⁸ $N_\epsilon = N_C$ entonces se puede ver como es que se modifica la constante de corriente de difusión que contiene tanto la modificación de Zwanzig para el efecto de interferencia como la selectividad en los receptores¹⁰⁹. La expresión general se enuncia como sigue

$$\frac{1}{k_D} = \frac{1}{k_R} + \frac{(1 - \sigma)}{Nk_G} + \frac{1}{NkA_R}. \quad (4.160)$$

Supongamos, al igual que antes, que $A_\epsilon = A_C$. Esto haría que las ecuaciones correspondientes para la esfera con receptores elípticos y circulares sea

$$\frac{1}{k_{D\epsilon}} = \frac{1}{k_R} + \frac{1 - \sigma}{Nk_{G\epsilon}} + \frac{1}{NkA_\epsilon}, \quad y \quad (4.161)$$

$$\frac{1}{k_{DC}} = \frac{1}{k_G} + \frac{(1 - \sigma)}{Nk_{GC}} + \frac{1}{NkA_C}, \quad (4.162)$$

respectivamente. Cuando se tiene el mismo número de receptores las ecuaciones (4.161) y (4.162) difieren solo en el segundo término. Si se quiere hacer una comparación entonces se puede decir que

$$\frac{k_{D\epsilon}}{k_{DC}} \propto \frac{k_{G\epsilon}}{k_{GC}}. \quad (4.163)$$

$k_{D\epsilon}/k_{DC}$ se vería gráficamente como la figura 1 con una escala distinta. De esta forma se establece los quimiorreceptores elípticos sobre una membrana esférica son más efectivos que los receptores circulares aún cuando se considera el efecto de interferencia.

¹⁰⁸Conservando la idea de $A_\epsilon = A_C$

¹⁰⁹Parches parcialmente absorbentes

A Probabilidad

Antes de continuar con la generalización de la caminata aleatoria en una dimensión considero que es importante introducir algunos conceptos de la teoría probabilística junto con la *distribución binomial y gaussiana*.

Cuando se consideran movimientos que son estadísticamente independientes se piensa en que el resultado de la salida i no depende de los resultados previos, así mismo los resultados subsecuentes son independientes de la lectura en i . Más aún, en sistemas estadísticamente independientes se tiene que la probabilidad de obtener a y después b es

$$P(a, b) = p(a)p(b) \quad (\text{A.1})$$

En cambio, en sistemas condicionales, la probabilidad de obtener b obtenido a es

$$P(a, b) = p(b)p(b/a) \quad (\text{A.2})$$

Si tenemos dos eventos exclusivos a y b en un sistema estadísticamente independiente la probabilidad de obtener c distinto de ambos es

$$P(c) = [1 - p(a)][1 - p(b)] \quad (\text{A.3})$$

Podemos además pesar¹¹⁰ la probabilidad de encontrar el valor k en este tipo de sistemas de la siguiente forma

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^n kP(k) \quad (\text{A.4})$$

Es evidente suma de probabilidades de que pasen todo los eventos posibles es 1

$$\sum_{k=0}^n P(k) = 1 \quad (\text{A.5})$$

Si c es una constante y no depende de k tendremos que

$$\langle c \rangle = \sum_{k=0}^n cP(k) = c \sum_{k=0}^n P(k) = c$$

Es inmediato que

¹¹⁰Este término se utiliza cuando en una distribución de probabilidad queremos observar cual es el valor promedio o de expectación de k

$$\langle ck \rangle = c \langle k \rangle$$

Para poder medir cuanto se aleja un valor k específico del promedio del conjunto $\langle k \rangle$ se analiza la propagación de la distribución de este valor esperado. Por las razones presentadas en la demostración de la proporcionalidad del desplazamiento cuadrático medio con \sqrt{t} se introduce la *varianza*, el cuadrado de la desviación, una cantidad sumamente importante en estadística, de forma matemática es

$$\sigma^2 = \langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle = \langle k^2 - 2\langle k \rangle k + \langle k \rangle^2 \rangle$$

$$\sigma^2 = \langle k^2 \rangle - 2\langle k \rangle \langle k \rangle + \langle k \rangle^2$$

$$\sigma^2 = \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 \quad (\text{A.6})$$

La *desviación estándar* es la raíz cuadrada de la *varianza*

$$\sigma = \sqrt{\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2} \quad (\text{A.7})$$

A.1 Distribución Binomial

Supongamos un sistema estadísticamente independiente con dos posibles resultados, a y b . Con probabilidad p de obtener a y probabilidad q de obtener b . La pregunta clásica en el desarrollo de este tipo de distribución es, ¿cuál es la probabilidad de obtener k veces a en n rondas de actividad?. Según la ecuación (A.1) es

$$p^k q^{n-k} \quad (\text{A.8})$$

En total existen 2^n posibles secuencias que pueden ocurrir, pero solo algunas de estas secuencias dan como resultado k veces a y $n - k$ veces b . El número de formas en las que se puede extraer determinado conjunto a partir del conjunto completo es el *coeficiente binomial*, que es

$$\binom{n}{k} \equiv \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (\text{A.9})$$

En algunos desarrollos del concepto del coeficiente binomial en combinatoria y de la distribución binomial en estadística se *define* que $0! = 1$, sin embargo, esta propiedad puede ser derivada a partir de las funciones especiales, particularmente de la *función gamma* que en su forma general es

$$\Gamma(z) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n}{z(z+1)(z+2) \cdots (z+n)} n^z \right) \quad (\text{A.10})$$

Y se sabe que para números naturales

$$\begin{aligned} \Gamma(n) &= (n-1)\Gamma(n-1) \\ \Gamma(n) &= (n-1)! \end{aligned}$$

Por propiedad de factorial

$$(n-1)! = (n-1)(n-2)!$$

Esto implica que

$$(n-2)! = \frac{(n-1)!}{(n-1)} \quad \forall n \neq 1$$

Si $n = 2$

$$(2-2)! = \left(\frac{(2-1)!}{2-1} \right) = 1!$$

Es decir

$$0! = 1 \quad (\text{A.11})$$

Una vez establecida esta relación continuo con la distribución binomial; Debido a la forma del coeficiente binomial la probabilidad de que el resultado sea a k veces en n repeticiones es

$$P(k; n, p) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad (\text{A.12})$$

Se puede ver también, a través del *teorema del binomio de Newton* que la distribución de probabilidad está normalizada. Dicho teorema establece que un binomio de grado n puede ser expandido en una suma infinita, a saber

$$(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k y^{n-k}$$

En el sistema de estudio, la suma sobre las k desde 0 hasta n es la suma de todas las posibles combinaciones de resultados, esde esperar entonces que la suma sea 1.

$$\sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{n-k} = (p+q)^n = 1$$

El valor esperado de k de forma explícita es, conforme la ecuación (A.4)

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^n k P(k; n, p) = \sum_{k=0}^n k \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{n-k}$$

El primer término de la serie es 0, eso permite reescribir y comenzar desde 1. Factorizando np y escribiendo $k! = k(k-1)!$ se obtiene

$$\langle k \rangle = np \sum_{k=1}^n \frac{(n-1)!}{(k-1)!(n-k)!} p^{k-1} q^{n-k}$$

Renombrando la suma para comenzar desde 0. Defino $c = k-1$ y $j = n-1$. Con lo que $j - c = n - k$

$$\langle k \rangle = np \sum_{c=0}^j \frac{j!}{c!(j-c)!} p^c q^{j-c}$$

Los índices j y c son índices mudos, por lo que el factor de la última ecuación es equivalente a la suma sobre todos los resultados posibles del sistema, como consecuencia

$$\langle k \rangle = np \tag{A.13}$$

Para calcular el promedio de $\langle k^2 \rangle$ el proceso es análogo, tenemos que

$$\langle k^2 \rangle = \sum_{k=0}^n k^2 P(k; n, p) = \sum_{k=0}^n k^2 \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{n-k}$$

La evaluación en $k = 0$ es nula, factorizo np , escribo $k! = k(k-1)!$ y la serie desde 1

$$\langle k^2 \rangle = \sum_{k=1}^n k^2 \frac{n!}{k(k-1)!(n-k)!} p^k q^{n-k} = np \sum_{k=1}^n k \frac{(n-1)!}{(k-1)!(n-k)!} p^{k-1} q^{n-k}$$

Defino nuevamente $c = k - 1$ y $j = n - 1$. Con lo que $j - c = n - k$; la serie resultante es

$$\langle k^2 \rangle = np \sum_{c=0}^j \frac{(c+1)j!}{c!(j-c)!} p^c q^{j-c}$$

Distribuyendo sobre la suma $c + 1$

$$np \sum_{c=0}^j \frac{(c+1)j!}{c!(j-c)!} p^c q^{j-c} = np \left(\sum_{c=0}^j \frac{cj!}{c!(j-c)!} p^c q^{j-c} + \sum_{c=0}^j \frac{j!}{c!(j-c)!} p^c q^{c-j} \right)$$

El segundo término de la última expresión ya está de la forma que dicta la suma sobre todos los estados del sistema y por lo tanto es 1. Por otro lado la evaluación en 0 del primer término es 0, comienzo desde 1

$$\langle k^2 \rangle = np \left(\sum_{c=1}^j \frac{cj!}{c!(j-c)!} p^c q^{j-c} + 1 \right)$$

Factorizando jp del primer término y definiendo $m = j - 1$, $s = c - 1 \rightarrow j - c = m - s$

$$\langle k^2 \rangle = np \left(jp \sum_{s=0}^m \frac{m!}{s!(m-s)!} p^s q^{m-s} + 1 \right)$$

Obtengo la estructura requerida en la suma, debido a los índices mudos se puede asegurar que la suma sobre s es igual a 1. Teniendo en cuenta que $j = n - 1$ y $p + q = 1$

$$\langle k^2 \rangle = np(jp + 1) = np(np + (1 - p)) = np(np + q)$$

Finalmente

$$\langle k^2 \rangle = (np)^2 + npq \tag{A.14}$$

La varianza y desviación estándar son

$$\sigma_k^2 = npq \tag{A.15}$$

$$\sigma_k = \sqrt{npq} \tag{A.16}$$

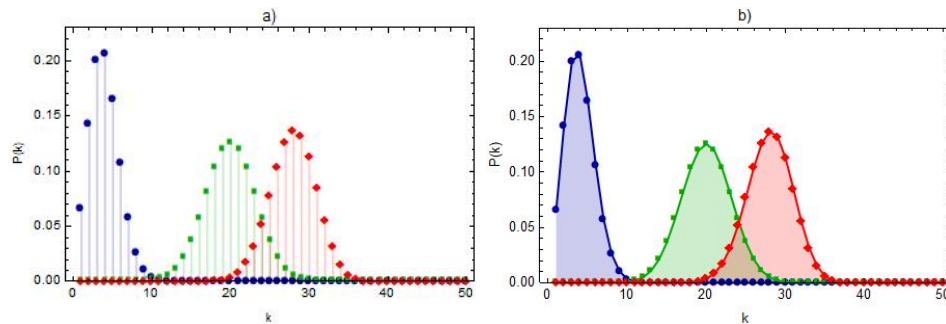


Figura 68: a) Se grafica de forma discreta la probabilidad $P(k)$ de obtener el valor k en $n = 50$ repeticiones. En azul $P(k) = 0.1$, en verde $P(k) = 0.5$ y en rojo $P(k) = 0.7$. b) Unión de los puntos con líneas rectas. Se puede observar que se forma una *curva de campana*, una forma característica en la distribución binomial.

A.2 Distribución Gaussiana

En el estudio de la difusión las partículas se mueven a velocidades muy grandes en periodos de tiempo pequeños, vistos desde la perspectiva del estudio macroscópico. Es por esa razón que se requiere una modificación en las distribuciones de probabilidad considerando dos casos asintóticos en la distribución binomial.

La *distribución normal gaussiana* es obtenida cuando la probabilidad de que un evento suceda (p) es finita y tenemos la aproximación $np \rightarrow \infty$, un número de repeticiones grande, lo que de inmediato sugiere que $n \rightarrow \infty$. Dada

entonces la naturaleza de n se puede usar la *aproximación de Stirling*¹¹¹ [9] para reescribir los factoriales que aparecen en el coeficiente binomial.

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (\text{A.17})$$

Bajo este parámetro la función que gobierna este comportamiento de distribución es[3]

$$f(k) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(k-\mu)^2/2\sigma^2}$$

La probabilidad será entonces

$$P(k; n, p) = \int \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(k-\mu)^2/2\sigma^2} dk \quad (\text{A.18})$$

Siendo $\mu = \langle k \rangle = np$. Se ve que está propiamente normalizada ya que haciendo el cambio de variable $y = \frac{k-\mu}{\sigma\sqrt{2}}$

$$P(k)_T = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(k-\mu)^2/2\sigma^2} dk = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

De las funciones especiales se sabe

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

De donde

$$P(k)_T = 1$$

¹¹¹Aproximación para factoriales grandes derivada por James Stirling. Puede consultarse el trabajo de Cristinel Mortici para una demostración rigurosa de los postulados. Mortici, C. (2009). An ultimate extremely accurate formula for approximation of the factorial function. Archiv Der Mathematik, 93(1), 37-45. doi:10.1007/s00013-009-0008-5

Con este desarrollo

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(k)dk = 1 \quad (\text{A.19})$$

Dicho de otra forma, la probabilidad de encontrar k en todo el espacio $(-\infty, \infty)$ es 100%. La distribución gaussiana es una distribución continua y al igual que la distribución binomial su promedio está en 0. Para demostrar esto uso la expresión en (A.18) calculado el valor esperado de $k - \mu$. Es necesario mencionar que el valor esperado de μ sigue siendo cero, por ser una de las variables conservadas de la distribución anterior, debido a esto

$$\langle k - \mu \rangle = \langle k \rangle - \langle \mu \rangle = \langle k \rangle - \mu$$

En la integral

$$\langle k \rangle - \mu = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k - \mu}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(k-\mu)/2\sigma^2} dk$$

Haciendo $y = k - \mu$ se obtiene

$$\langle k \rangle - \mu = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-y^2/2\sigma^2} dy$$

Utilizando un criterio de simetría, el producto de una función par por una función impar da como resultado una función impar, que integrado sobre un dominio simétrico es 0. Esto es lo que sucede con $ye^{(-y^2/2\sigma^2)}$ y por lo tanto se tiene que

$$\langle k \rangle - \mu = 0$$

De forma inmediata

$$\langle k \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} kP(k)dk = 0 \quad (\text{A.20})$$

De forma similar para el valor promedio de k^2

$$\langle k^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} k^2P(k)dk = 1 \quad (\text{A.21})$$

Como un teorema adicional se tiene que si dos variables aleatorias x y y tienen las mismas distribuciones de probabilidad, es decir el mismo valor esperado y la misma varianza entonces el sistema $z = x + y$ tiene una distribución con el doble de valor esperado y el doble de la varianza de x y y . Gráficamente la función de densidad tiene una forma acampanada y es simétrica en el eje de las ordenadas.

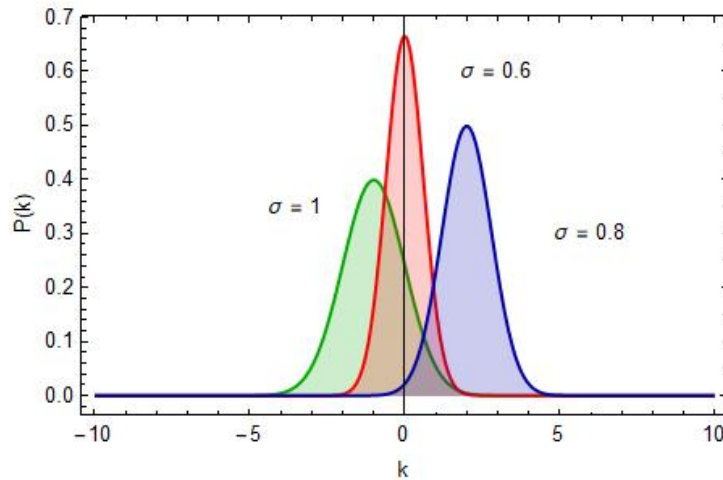


Figura 69: Función de densidad de probabilidad gaussiana. Todas calculadas con el valor esperado en 0 ($\mu = 0$); la curva en verde corresponde a $\sigma = 1$, la curva roja a $\sigma = 0.6$ y finalmente la línea azul con $\sigma = 0.6$

A.3 Distribución de Poisson

A diferencia de la densidad de probabilidad gaussiana, la función de densidad de Poisson es discreta y típicamente ocurre cuando sucede un evento con un ritmo de probabilidad constante, dicho de otra manera es la probabilidad de que ocurra un determinado número de eventos en cierto periodo de tiempo. Se caracteriza para eventos con probabilidades pequeñas y puede ser obtenida como un caso especial de la distribución binomial en el límite $n \rightarrow \infty$ y $p \rightarrow 0$ siempre que se mantenga la siguiente condición

$$np \rightarrow \langle k \rangle = \mu \quad \text{valor esperado finito}$$

Usando nuevamente la aproximación de Stirling para factoriales grandes en la ecuación (A.12) y omitiendo las constantes de proporcionalidad se establece que

$$\frac{n!}{(n-k)!} \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(\frac{e}{n-k}\right)^{n-k}$$

Que se puede escribir como

$$\left(\frac{n}{e}\right)^n \left(\frac{e}{n-k}\right)^{n-k} \sim \left(\frac{n}{e}\right)^k \left(\frac{n}{n-k}\right)^{n-k}$$

Sumando un 0 de la forma $k - k$ en el numerador

$$\left(\frac{n}{e}\right)^k \left(\frac{n}{n-k}\right)^{n-k} \sim \left(\frac{n}{e}\right)^k \left(1 + \frac{k}{n-k}\right)^{n-k}$$

Además del teorema del binomio y el desarrollo de series de funciones especiales

$$e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n$$

Para este caso particular se puede aproximar

$$\left(\frac{n}{e}\right)^k \left(1 + \frac{k}{n-k}\right)^{n-k} \sim \left(\frac{n}{e}\right)^k (e^k)$$

El resultado es

$$\frac{n!}{(n-k)!} \sim n^k$$

Teniendo que $\langle k \rangle = np\mu$ entonces

$$p^k n^k \rightarrow \mu^k$$

Y la probabilidad del segundo evento $q = (1 - p)$

$$(1 - p)^{n-k} \sim \left(1 - \frac{pn}{n}\right)^n \sim \left(1 - \frac{\mu}{n}\right)^n \sim e^{-\mu}$$

$$(1 - p)^{n-k} \rightarrow e^{-\mu}$$

La ecuación en (A.12) se transforma con estos resultados en

$$P(k; n, p) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} \rightarrow \frac{n^k}{k!} \left(\frac{\mu}{n}\right)^k e^{-\mu}$$

Finalmente

$$P(k, \mu) = \frac{\mu^k}{k!} e^{-\mu} \quad (\text{A.22})$$

La ecuación (A.22) es la *distribución de Poisson* clásica, su gráfica se presenta a continuación

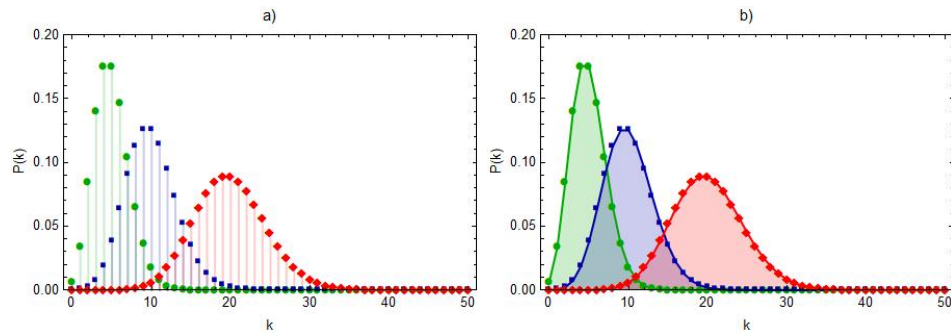


Figura 70: a) La probabilidad bajo la distribución de Poisson $P(k)$ de obtener el valor k en $n = 50$ repeticiones a promedios distintos de μ . b) Unión de los puntos discretos, en verde $\mu = 5$, en azul $\mu = 10$ y en rojo $\mu = 20$

La similitud de la figura 68 con la figura 69 es consecuencia de la distribución discreta, además, se puede decir que la distribución binomial contiene a la de Poisson como parte de su estructura.

A.4 Distribución de Maxwell- Boltzmann

La *Distribución de Maxwell- Boltzmann* es una distribución de probabilidad de velocidades en un gas ideal. Surge de la cuestión de darle sentido físico a la velocidad de un conjunto de partículas y evitar tratarlas de forma individual por el gran dominio que pueden adquirir, aun cuando se encuentren a la misma temperatura.

Esto tiene una relación directa con el *camino libre medio*, que es la distancia entre colisiones sucesivas de dos moléculas en el sistema y apunta al movimiento browniano.

Por el momento presentaré una formulación de esta densidad de probabilidad muy general.

De forma matemática, se expresa como sigue

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (\text{A.23})$$

Al igual que las demás densidades, esta representa la probabilidad de encontrar a una partícula con una velocidad cercana a v ¹¹². Bajo lo establecido en el desarrollo de la teoría y la suposición de que las partículas han alcanzado el equilibrio térmico y su interacción interna es mínima, también puede ser utilizada para determinar la densidad del sistema relacionada con la energía cinética ($v^2 \sim k$) en donde se postula que

- No hay ninguna restricción sobre el número de partículas que pueden ocupar un estado dado.
- En el equilibrio térmico, la distribución entre partículas entre los estados de energía permitidos se llevará a cabo con la distribución más probable.
- Con el incremento de energía k es progresivamente menos probable que cualquier partícula dada alcance dicha energía.

¹¹²Se considera que las distribuciones en cada una de las direcciones son independientes entre sí y que las velocidades en la misma dirección son estadísticamente independientes.

En la figura siguiente se ve la de forma gráfica la distribución de Maxwell-Boltzmann para diferentes elementos

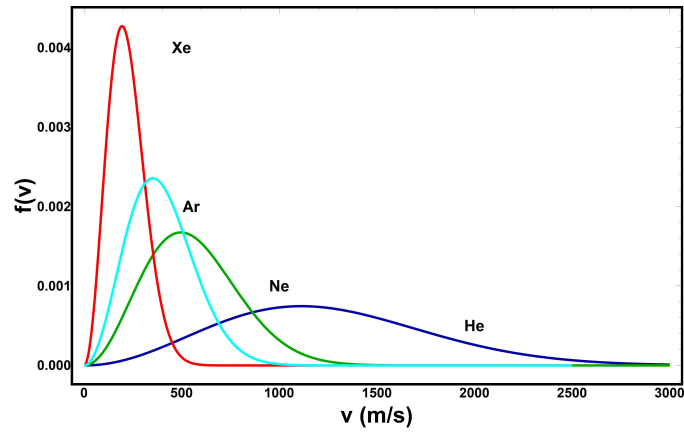


Figura 71: Distribución de velocidades para los gases nobles a temperatura de $T = 298.15k$. En azul se presenta al helio (He), en verde al neón (Ne), en cian al argón (Ar) y en rojo al xenón (Xe). Usé unidades SI

Desde mi punto de vista, es importante observar como es que se modifica esta densidad como función de temperatura y para tener una mejor perspectiva de ese fenómeno se dibujan las líneas de distribución para el mismo elemento a diferentes temperaturas.

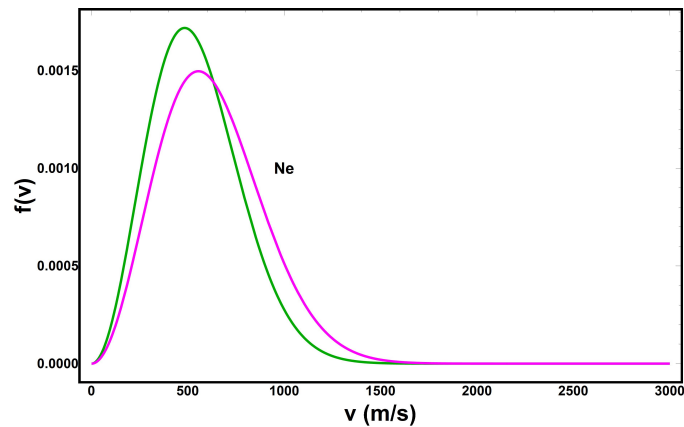


Figura 72: Distribución de velocidades para el neón (Ne). La curva verde es la distribución a $T = 283.15k$ mientras que la curva magenta a $T = 373.15k$

Una conclusión inmediata de la figura 71 es que las moléculas más pesadas se mueven más lentamente que las que son relativamente más ligeras y por esa razón tendrán una menor distribución. En la figura 72 se concluye que a bajas temperaturas las partículas tienen menor energía y como consecuencia la distribución tiene menor rango, además, a medida que incrementa la energía la curva de probabilidad se comienza a aplanarse. Sin duda hay mucho más que decir de la distribución de Maxwell-Boltzmann, pero por el momento dejaré hasta aquí la discusión.

B Corriente de Difusión de N Discos Absorbentes

Teniendo en mente el máximo (esfera completamente absorbente) y mínimo (disco absorbente) para la corriente de difusión, se puede predecir la dependencia funcional de I en los puntos intermedios. El problema se plantea de la misma forma: Resolver para el flujo de corriente que viaja en un medio con resistencia finita hacia una esfera aislante.

$$I_{min} = 4sC_{\infty}D \quad (B.1)$$

$$I_{max} = 4\pi DC_{\infty}a \quad (B.2)$$

Es necesario decir que el radio de cada uno de los receptores s , es pequeño en comparación con la distancia que los separa. Las líneas de flujo son radiales para $r > a + \delta a$, pero converge a los receptores para $a < r < a + \delta a$. La concentración en $r = a + \delta a$ es constante entre cero y C_{∞} .

Apegándome a esta analogía se puede ver que la *resistencia de difusión*¹¹³ para el absorbente esférico, según la ecuación (3.120) es

$$R_{max} = \frac{C_{\infty}}{I_{max}} = \frac{C_{\infty}}{4\pi DC_{\infty}a}$$

$$R_{max} = \frac{1}{4\pi Da} \quad (B.3)$$

Y para el disco absorbente la resistencia es

$$R_{min} = \frac{1}{4sD} \quad (B.4)$$

¹¹³Este concepto se utiliza para concentraciones que no dependen linealmente de las coordenadas espaciales siempre y cuando puedan ser superficies equipotenciales.

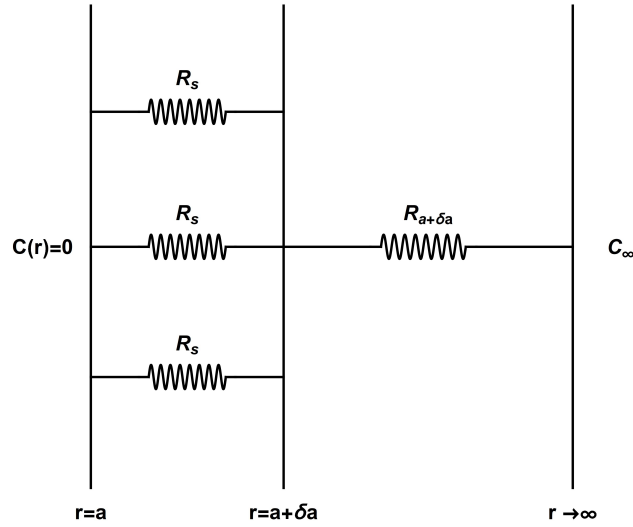


Figura 73: Modelo eléctrico para el problema de N discos absorbentes en una superficie esférica de radio a .

Las resistencias se muestran como elementos discretos en la figura 73. El sistema de resistores $R_{a+\delta a}$ y R_s están conectados en serie, por lo tanto la resistencia total del circuito se encuentra sumando ambas contribuciones.

$$R = R_{a+\delta a} + \frac{R_s}{N} = \frac{1}{4\pi D(a + \delta a)} + \frac{1}{4DN_s} \quad (\text{B.5})$$

En la aproximación $\delta a \ll a$

$$R \approx \frac{1}{4\pi Da} + \frac{1}{4DN_s} = \frac{1}{4\pi Da} \left(1 + \frac{\pi a}{N_s}\right) = R_{max} \left(1 + \frac{\pi a}{N_s}\right) \quad (\text{B.6})$$

De la ecuación (B.6) se puede ver que la resistencia de difusión para una esfera cubierta por N discos absorbentes es más grande que la resistencia del absorbente esférico por un factor $(1 + \pi a)/N_s$. En el límite $N \rightarrow \infty$ se recupera el caso de la sección (3.3.2). La corriente de difusión es más pequeña por el mismo factor dada la relación (3.120)

$$I = \frac{I_{max}}{1 + \frac{\pi a}{N_s}} \quad (\text{B.7})$$

C Expansión de Taylor para Receptores Elípticos

C.1 Términos de Aproximación en la ecuación (4.88)

Se buscan los términos de la expansión de Taylor para realizar la integral en la ecuación (4.88), Cada uno de los términos se encuentran con la derivación y evaluación de lo que se ha definido como $g(\epsilon, \theta)$

$$g(\epsilon, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}} \quad (\text{C.1})$$

Los factores son

$$g^{(0)}(\epsilon, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}}, \quad g^{(0)}(0, \theta) = 1 \quad (\text{C.2})$$

$$g^{(1)}(\epsilon, \theta) = \frac{\epsilon \sin^2 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}, \quad g^{(1)}(0, \theta) = 0 \quad (\text{C.3})$$

$$g^{(2)}(\epsilon, \theta) = \frac{3\epsilon^2 \sin^4 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{5/2}} + \frac{\sin^2 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}, \quad g^{(2)}(0, \theta) = \sin^2 \theta \quad (\text{C.4})$$

$$g^{(3)}(\epsilon, \theta) = \frac{15\epsilon^3 \sin^6 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{7/2}} + \frac{9\epsilon \sin^4 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{5/2}}, \quad g^{(3)}(0, \theta) = 0 \quad (\text{C.5})$$

$$g^{(4)}(\epsilon, \theta) = \frac{105\epsilon^4 \sin^8 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{9/2}} + \frac{90\epsilon^2 \sin^6 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{7/2}} + \frac{9 \sin^4 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{5/2}}, \quad g^{(4)}(0, \theta) = 9 \sin^4 \theta \quad (\text{C.6})$$

La expansión a cuarto orden es

$$g(\epsilon, \theta) = \frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}} \approx 1 + \frac{\sin^2 \theta}{2!} \epsilon^2 + \frac{9 \sin^4 \theta}{4!} \epsilon^4 \quad (\text{C.7})$$

La integral a resolver es

$$\int_0^{\pi/2} g(\epsilon, \theta) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}} \approx \int_0^{\pi/2} \left[1 + \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 + \frac{3 \sin^4 \theta}{8} \epsilon^4 \right] \quad (\text{C.8})$$

Las integrales de cada uno de los términos fueron calculados y a continuación se presentan los resultados

$$\int_0^{\pi/2} d\theta = \frac{\pi}{2} \quad (\text{C.9})$$

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 d\theta = \frac{\pi}{8} \epsilon^2 \quad (\text{C.10})$$

$$\int_0^{\pi/2} \frac{3 \sin^4 \theta}{8} \epsilon^4 d\theta = \frac{9\pi \epsilon^4}{128} \quad (\text{C.11})$$

Así que la integral completa es

$$\int_0^{\pi/2} g(\epsilon, \theta) \approx \frac{\pi}{2} \left[1 + \frac{\epsilon^2}{4} + \frac{9}{64} \epsilon^4 \right] \quad (\text{C.12})$$

C.2 Términos de Aproximación en la ecuación (4.99)

Se presenta la aproximación de la ecuación (4.99), con la definición

$$\gamma(\epsilon) = \left[1 + \frac{\epsilon^2}{4} + \frac{9}{64} \epsilon^4 \right]^{-1} \quad (\text{C.13})$$

Los factores son¹¹⁴

$$\gamma(\epsilon)^{(0)} = \left[1 + \frac{\epsilon^2}{4} + \frac{9}{64} \epsilon^4 \right]^{-1}, \quad \gamma(0) = 1 \quad (\text{C.14})$$

$$\gamma^{(1)}(\epsilon) = - \left(\frac{\epsilon}{2} + \frac{9\epsilon^3}{16} \right) \gamma^2, \quad \gamma^{(1)}(0) = 0 \quad (\text{C.15})$$

$$\gamma^{(2)}(\epsilon) = 2 \left(\frac{\epsilon}{2} + \frac{9\epsilon^3}{16} \right)^2 \gamma^3 - \left(\frac{1}{2} + \frac{27\epsilon^2}{16} \right) \gamma^2, \quad \gamma^{(2)}(0) = -\frac{1}{2} \quad (\text{C.16})$$

$$\gamma^{(3)}(\epsilon) = -6 \left(\frac{\epsilon}{2} + \frac{9\epsilon^3}{16} \right)^3 \gamma^4 + 6 \left(\frac{1}{2} + \frac{27\epsilon^2}{16} \right) \left(\frac{\epsilon}{2} + \frac{9\epsilon^3}{16} \right) \gamma^3 - \frac{27}{8} \epsilon \gamma^2, \quad \gamma^{(3)}(0) = 0 \quad (\text{C.17})$$

$$\gamma^{(4)}(\epsilon) = 24 \left(\frac{\epsilon}{2} + \frac{9\epsilon^3}{16} \right)^4 \gamma^5 - 36 \left(\frac{1}{2} + \frac{27\epsilon^2}{16} \right) \left(\frac{\epsilon}{2} + \frac{9\epsilon^3}{16} \right)^2 \gamma^4 + 6 \left(\frac{1}{2} + \frac{27\epsilon^2}{16} \right)^2 \gamma^3 +$$

¹¹⁴Para Simplificar notación es importante ver que $\gamma(\epsilon) \equiv \gamma$, además, $\gamma(\epsilon)|_{\epsilon=0} = 1$

$$\begin{aligned}
& +27\epsilon \left(\frac{\epsilon}{2} + \frac{9\epsilon^3}{16} \right) \gamma^3 - \frac{27}{8} \gamma^2 \\
& \gamma^{(4)} = -\frac{15}{8}
\end{aligned} \tag{C.18}$$

Contando las contribuciones de cada uno de los términos se llega a la expansión dictada por la ecuación (4.93)

$$\gamma(\epsilon) \approx 1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{5\epsilon^4}{64} + O(\epsilon^5) \tag{C.19}$$

C.3 Términos de Aproximación en la ecuación (4.104)

Uno de los factores que se deben expandir es

$$\Omega(\epsilon) = (1 - \epsilon^2)^{\nu/2} \tag{C.20}$$

Los factores son

$$\Omega^{(0)}(\epsilon) = (1 - \epsilon^2)^{\nu/2}, \quad \Omega^{(0)}(0) = 1 \tag{C.21}$$

$$\Omega^{(1)}(\epsilon) = -\epsilon\nu(1 - \epsilon^2)^{-1+\nu/2}, \quad \Omega^{(1)}(0) = 0 \tag{C.22}$$

$$\Omega^{(2)}(\epsilon) = -\nu(1 - \epsilon^2)^{-1+\nu/2} + 2\epsilon^2\nu(1 - \epsilon^2)^{-2+\nu/2} \left(\frac{\nu}{2} - 1 \right), \quad \Omega^{(2)}(0) = -\nu \tag{C.23}$$

$$\begin{aligned}
\Omega^{(3)}(\epsilon) &= 6\epsilon\nu(1 - \epsilon^2)^{-2+\nu/2} \left(\frac{\nu}{2} - 1 \right) - 4\epsilon^2\nu(1 - \epsilon^2)^{-3+\nu/2} \left(\frac{\nu}{2} - 2 \right) \left(\frac{\nu}{2} - 1 \right) \\
\Omega^{(3)}(0) &= 0
\end{aligned} \tag{C.24}$$

$$\begin{aligned}
\Omega^{(4)}(\epsilon) &= 6\nu(1 - \epsilon^2)^{-2+\nu/2} \left(\frac{\nu}{2} - 1 \right) - 24\epsilon^2\nu(1 - \epsilon^2)^{-3+\nu/2} \left(\frac{\nu}{2} - 2 \right) \left(\frac{\nu}{2} - 1 \right) + \\
& + 8\epsilon^4\nu(1 - \epsilon^2)^{-4+\nu/2} \left(\frac{\nu}{2} - 3 \right) \left(\frac{\nu}{2} - 2 \right) \left(\frac{\nu}{2} - 1 \right) \\
\Omega^{(4)}(0) &= 6\nu \left(\frac{\nu}{2} - 1 \right)
\end{aligned} \tag{C.25}$$

La aproximación en serie de Taylor a cuarto orden es

$$\Omega(\epsilon) \approx 1 - \frac{\nu\epsilon^2}{4} + \frac{\nu\epsilon^4}{8}(\nu - 2) + O(\epsilon^5) \quad (\text{C.26})$$

Sigo con la expansión de la definición $\xi(\epsilon, \theta)$

$$\xi(\epsilon, \theta) = \sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta} \quad (\text{C.27})$$

Los factores son

$$\xi^{(0)}(\epsilon, \theta) = \sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}, \quad \xi^{(0)}(0, \theta) = 1 \quad (\text{C.28})$$

$$\xi^{(1)}(\epsilon, \theta) = -\frac{\epsilon \sin^2 \theta}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}}, \quad \xi^{(1)}(0, \theta) = 0 \quad (\text{C.29})$$

$$\xi^{(2)}(\epsilon, \theta) = -\frac{\epsilon^2 \sin^4 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{3/2}} - \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta}}, \quad \xi^{(2)}(0, \theta) = -\sin^2 \theta \quad (\text{C.30})$$

$$\xi^{(3)}(\epsilon, \theta) = -\frac{3\epsilon^3 \sin^6 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{5/2}} - \frac{3\epsilon \sin^4 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}, \quad \xi^{(3)}(0, \theta) = 0 \quad (\text{C.31})$$

$$\xi^{(4)}(\epsilon, \theta) = -\frac{15\epsilon^4 \sin^8 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{7/2}} - \frac{18\epsilon^2 \sin^6 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{5/2}} - \frac{3 \sin^4 \theta}{(1 - \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{3/2}} \quad (\text{C.32})$$

$$\xi^{(4)}(0, \theta) = -3 \sin^4 \theta$$

La aproximación en serie de Taylor a cuarto orden es

$$\xi(\epsilon, \theta) \approx 1 - \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 - \frac{3 \sin^4 \theta}{24} \epsilon^4 \quad (\text{C.33})$$

Entonces la integral que queda por realizar es

$$\int_0^{\pi/2} \xi(\epsilon, \theta) \approx \int_0^{\pi/2} \left[1 - \frac{\sin^2 \theta}{2} \epsilon^2 - \frac{3 \sin^4 \theta}{24} \epsilon^4 \right] \quad (\text{C.34})$$

Las integrales de cada uno de los términos son fáciles de calcular pues solo difieren de las de la sección (C.1) por constantes, así el resultado de (C.34) es

$$E(\epsilon) \approx \frac{\pi}{2} \left[1 - \frac{\epsilon^2}{4} - \frac{3\epsilon^4}{64} \right] \quad (\text{C.35})$$

C.4 Términos de Aproximación en la ecuación (4.109)

En esta aproximación $\psi(\epsilon) = (E(\epsilon))^{1-2\nu}$, únicamente menciono las evaluaciones en las derivadas hasta cuarto orden debido a que la expresión analítica de las mismas en (4.109) son muy extensas. Los factores son

$$\psi^{(0)}(0) = 1 \quad (\text{C.36})$$

$$\psi^{(1)}(0) = 0 \quad (\text{C.37})$$

$$\psi^{(2)}(0) = \frac{1}{2}(2\nu - 1) \quad (\text{C.38})$$

$$\psi^{(3)}(0) = 0 \quad (\text{C.39})$$

$$\psi^{(4)}(0) = -\frac{9}{8}(1 - 2\nu) - \frac{3}{2}\nu(1 - 2\nu) \quad (\text{C.40})$$

La aproximación en serie de Taylor a cuarto orden es

$$(E(\epsilon))^{1-2\nu} = \psi(\epsilon) \approx 1 + \frac{1}{4}(2\nu - 1)\epsilon^2 + \frac{1}{64}(8\nu^2 + 2\nu - 3)\epsilon^4 + O(\epsilon^5) \quad (\text{C.41})$$

D Códigos

D.1 Caminante Aleatorio en 2 y 3 Dimensiones

Este código fue hecho en *fortran 90*. Guarda las coordenadas de la partícula al paso n . Con los datos es posible general las figuras (2) y (3)

```
module var

implicit none
integer::ns, sl, n, i
double precision, dimension (:), allocatable::x,y,z
double precision:: nx, ny, nz, k, j, f

end module var

program RW
use var
implicit none
sl =1
ns = 2000

allocate(x(n), y(n),z(n))

call rw3d
call rw2d

end program RW

subroutine rw2d

use var
implicit none

open(1, file='r.dat', status='replace')

do i = 1, ns

x(0) = 0
y(0) = 0

call random_number (nx)
call random_number (ny)
```

```
      if (nx < 0.50d0) then
        x(i) = x(i-1) + sl
      else
        x(i) = x(i-1) - sl
      endif

      if (ny > 0.50d0) then
        y(i) = y(i-1) + sl
      else
        y(i) = y(i-1) - sl
      endif

      write(1,*)x(i), y(i)

    enddo

  close(1)

endsubroutine rw2d

subroutine rw3d

  use var
  implicit none

  open(16, file='Rw3d.dat', status='replace')

  do i=1, ns

    x(0)=0
    y(0)=0
    z(0)=0

    call random_number (nx)
    call random_number (ny)
```

```
      call random_number (nz)

      if(nx < 0.50d0) then
          x(i) = x(i-1) + sl
      else
          x(i)= x(i-1) - sl
      endif

      if(ny < 0.50d0) then
          y(i) = y(i-1) + sl
      else
          y(i)= y(i-1) - sl
      endif

      if(nz < 0.50d0) then
          z(i) = z(i-1) + sl
      else
          z(i)= z(i-1) - sl
      endif

      write(16,*)x(i),y(i),z(i)

  enddo
  close(16)

endsubroutine rw3d
```

Referencias

[1] Howard C. Berg. (1983). *Random Walks in Biology*. USA, New Jersey: Princeton University Press.

[2] Eliezer Braun. (2003). *Un Movimiento en Zigzag*. México, DF: Fondo de Cultura Económica.

[3] George B. Arfken, Hans J. Weber. (2005). *Mathematical Methods For Physicists*. USA, San Diego, California: Academic Press.

[4] Leopoldo García-Colín Scherer. (1972). *Introducción a la Termodinámica Clásica*. México, DF: Trillas.

[5] Roberto Verdel-Aranda, Yoshua Chávez, Daniel Salgado-Blanco, Inti Pineda y Leonardo Dagdug. (2004). El Universo azaroso en los confines celulares: procesos de difusión. *Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería*, 93, pp 23-63.

[6] Harvey F. Lodish, Arnold Berk, et al. (2007). *Molecular Cell Biology*. USA, New York: W H Freeman and Co.

[7] Bruce Alberts, Karen Hopkin, Alexander D Johnson. (2019) (Unit 4.3) *Essential Cell Biology*: W. W. Norton and Company.

[8] Shah, M. M. (2014). Dendrites. *Encyclopedia of the Neurological Sciences*, 970. doi:10.1016/b978-0-12-385157-4.00056-7

[9] Mortici, C. (2009). An ultimate extremely accurate formula for approximation of the factorial function. *Archiv Der Mathematik*, 93(1), 37–45. doi:10.1007/s00013-009-0008-5

[10] Robert W Balluffi, Samuel M Allen, W Craig Carter. (2005). *Kinetics of Materials*. USA, Massachusetts: Wiley-Interscience.

[11] John Crank. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Oxford University Press.

[12] Robert H. Swendsen. (2012). *An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*. USA, New York: Oxford University Press.

- [13] Kubo, R. (1966). The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29(1), 255–284. doi:10.1088/0034-4885/29/1/306
- [14] Francisco Javier Martín Sierra . (2017). *Introducción a las descripciones de Langevin y Fokker-Planck: Movimiento browniano*. España, Sevilla: Universidad de Sevilla.
- [15] Leopoldo García Colín Scherer, Leonardo Dagdug, Michel Picquart, Edgar Vázquez. (2010). *Difusión en Sistemas Biológicos*. México, DF: El Colegio Nacional.
- [16] James Ward Brown, Ruel V. Churchill. (2009). *Complex Variables and Applications*. USA, New York: McGraw-Hill.
- [17] Jaeger J.C. (1965) Diffusion from Constrictions. In: Curtis D.R., McIntyre A.K. (eds) *Studies in Physiology*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [18] Lü, Y. and Bülow, M. (2000). Adsorption, Analysis of Diffusion in Hollow Geometries, 6(2), 125–136. doi:10.1023/a:1008913301145
- [19] Ezekoye, O. A.(2016). Conduction of Heat in Solids.SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. doi:10.1007/978-1-4939-2565-0_2
- [20] H S Carslaw, J C Jaeger. (1986). *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Oxford University Press.
- [21] McKay, A. T. (1932). Diffusion for the infinite plane sheet. *Proceedings of the Physical Society*, 44(1), 17–24. doi:10.1088/0959-5309/44/1/304
- [22] Laurence W McKeen. (2011). *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. Oxford, UK: William Andrew.
- [23] David J Griffiths. (2017). *Introduction to Electrodynamics*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- [24] Saito, Y. (1968). A Theoretical Study on the Diffusion Current at the Stationary Electrodes of Circular and Narrow Band Types. *Review of Polarography*, 15(6), 177–187. doi:10.5189/revpolarography.15.177

[25] Frank Bowman.(2010). Introduction to Bessel Functions. New York, USA: Dover Publications.

[26] G. N. Watson. (1944). A Treatise on the Theory of Bessel Functions. Cambridge, England: Cambridge University Press.

[27] Sarangapani, S., & De Levie, R. (1979). On some problems of diffusion towards a circular disk. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*,165–174.doi:10.1016/s0022-0728(79)80388-5

[28] Albert Einstein. (1956). Investigations on the Theory of the Brownian Movement. USA: Dover Publications; F First American Edition.

[29] O'Donnell, L. J., & Westin, C.-F. (2011). An Introduction to Diffusion Tensor Image Analysis. *Neurosurgery Clinics of North America*, 22(2), 185–196. doi:10.1016/j.nec.2010.12.004

[30] Wilde, E. A., Chu, Z., Bigler, E. D., Hunter, J. V., Fearing, M. A., Hanten, G., ... Levin, H. S. (2006). Diffusion Tensor Imaging in the Corpus Callosum in Children after Moderate to Severe Traumatic Brain Injury. *Journal of Neurotrauma*, 23(10), 1412–1426. doi:10.1089/neu.2006.23.1412

[31] Robert M. Mazo. (2002). Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics, and Applications. New York, USA: Oxford University Press.

[32] Dennis G. Zill. (2017). Differential Equations with Boundary-Value Problems: Cengage Learning.

[33] Herbert Bristol Dwight . (1961). Tables of Integrals and Other Mathematical Data. USA: The Macmillan Company.

[34] DeLisi, C., & Wiegel, F. W. (1981). Effect of nonspecific forces and finite receptor number on rate constants of ligand–cell bound-receptor interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78(9), 5569–5572. doi:10.1073/pnas.78.9.5569

[35] William B. Smythe . (1950). Static and Dynamic Electricity. California, USA: Mc Graw Hill.

- [36] Zwanzig, R. (1990). Diffusion-controlled ligand binding to spheres partially covered by receptors: an effective medium treatment. *Proceedings of the National Academy of Sciences* doi:10.1073/pnas.87.15.5856
- [37] Kirk T. McDonald. (2002). *Conducting Ellipsoid and Circular Disk*. New Jersey, USA: Princeton University.
- [38] Berg, H. C., & Purcell, E. M. (1977). Physics of chemoreception. *Biophysical Journal*, 20(2), 193–219. doi:10.1016/s0006-3495(77)85544-6
- [39] Dudko, O. K., Berezhkovskii, A. M., & Weiss, G. H. (2004). Rate constant for diffusion-influenced ligand binding to receptors of arbitrary shape on a cell surface. *The Journal of Chemical Physics*, 121(3), 1562–1565. doi:10.1063/1.1763137
- [40] Zwanzig, R., & Szabo, A. (1991). Time dependent rate of diffusion-influenced ligand binding to receptors on cell surfaces. *Biophysical Journal*, 60(3), 671–678. doi:10.1016/s0006-3495(91)82096-3
- [41] Eric R. Kandel, James H. Schwartz. (2012). *Principles of Neural Science*. USA: McGraw-Hill Education.
- [42] Robert F. Schmidt, Gerhard Thews. (1989). *Human Physiology*. Berlin, Alemania: Springer-Verlag.
- [43] Maxwell, C. (1877). On the Electrical Capacity of a long narrow Cylinder, and of a Disk of sensible Thickness. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-9(1), 94–102. doi:10.1112/plms/s1-9.1.94
- [44] Kirk T. McDonald. (2003). *Capacitance of a Thin Conducting Disk and of Conducting Spheroids*. New Jersey, USA: Princeton University.
- [45] Shoup, D., & Szabo, A. (1982). Role of diffusion in ligand binding to macromolecules and cell-bound receptors. *Biophysical Journal*, 40(1), 33–39. doi:10.1016/s0006-3495(82)84455-x
- [46] Northrup, S. H. (1988). Diffusion-controlled ligand binding to multiple competing cell-bound receptors. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20), 5847–5850. doi:10.1021/j100331a060

[47] Collins, F. C, & Kimball, G. E. (1949). Diffusion-controlled reaction rates. *Journal of Colloid Science*, 4(4), 425–437. doi:10.1016/0095-8522(49)90023-9

[42] L.D. Landau, E M Lifshitz. (1984). *Electrodynamics of Continuous Media: Volume 8*. Moscow, Rusia: Butterworth-Heinemann.

[43] Milton Abramowitz, Irene A. Stegun. (1972). *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*. Washington, USA: National Bureau of Standards Applied Mathematics.