Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Departamento de Física

Difusión en canales bajo un potencial gravitatorio: reducción efectiva a una dimensión

Ivan Pompa-García[ϰ], Leonardo Dagdug[§]
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
[ϰ]Autor que presenta: ivanjpg@xanum.uam.mx [§]Autor de correspondencia: dll@xanum.uam.mx

Resumen

Utilizando el método de proyección de Kalinay y Percus [1], se obtiene un nuevo coeficiente de difusión efectivo dependiente de la posición. Esto, al considerar un canal difusivo bidimensional (2D) de fronteras asimétricas, donde además se tiene la influencia de un campo externo de tipo gravitacional. La expresión (5) es el resultado principal de este trabajo y junto con las ecuaciones (6) y (7) generalizan a formulaciones ya conocidas [2-6], conteniéndolas como casos límite. También se muestra que es posible escribir al coeficiente de difusión como una fórmula de interpolación inspirada en el trabajo de Reguera y Rubí [4], y posteriormente retomada por Kalinay [6]. Los nuevos modelos son validados utilizando simulaciones de dinámica Browniana.

Introducción

Una de las cantidades que caracteriza a los sistemas difusivos es el coeficiente de difusión. Si se trata de un sistema libre, se habla de la constante de difusión (D_0). Al imponer confinamiento o la influencia de campos externos, una descripción más acertada se realiza mediante el coeficiente de difusión efectivo ($D(x)$ ó D_{eff}), que en este caso depende de la dirección longitudinal. Si bien la segunda ley de Fick [7] se utiliza para estudiar el comportamiento de sistemas difusivos libres, el tratamiento confinado requiere su extensión a la ecuación de Fick-Jacobs [8] que, luego, Zwanzig [5] modificó al introducir a $D(x)$. Reguera y Rubí propusieron [4] un coeficiente de difusión efectivo encontrado de manera heurística que mejora la propuesta original de Zwanzig. Un desarrollo posterior es el llamado método de proyección de Kalinay y Percus [1], que el mismo Kalinay utilizó [6] para encontrar $D(x)$ en un canal simétrico, añadiendo además, la influencia de un potencial externo.

Método de proyección

A grandes razgos, el método de proyección utiliza la ecuación de Smoluchowski [9]

$$\frac{\partial\rho(x,y,t)}{\partial t}=\left(D_x\frac{\partial}{\partial x}e^{-\beta U(x,y)}\frac{\partial}{\partial x}e^{\beta U(x,y)}+D_y\frac{\partial}{\partial y}e^{-\beta U(x,y)}\frac{\partial}{\partial y}e^{\beta U(x,y)}\right)\rho(x,y,t), \tag{1}$$

eligiendo aquí un potencial de tipo gravitatorio $U(y)=Gy$, donde $g\equiv\beta G$. Para después calcular la densidad unidimensional al integrar ρ dentro de las fronteras del sistema

$$c(x,t)=\int_{h_1(x)}^{h_2(x)}\rho(x,y,t)\,dy. \tag{2}$$

Entonces se propone que la densidad puede ser escrita como una serie perturbativa en $\epsilon=D_x/D_y$

$$\rho(x,y,t)=\mathrm{e}^{-gy}\sum_{n=0}^{\infty}\epsilon^n\hat{\omega}_n(x,y,\partial_x)\frac{c(x,t)}{A(x)}. \tag{3}$$

obteniendo el término de orden cero para el caso en que $D_y\to\infty$

$$\rho_0(x,y,t)=\frac{1}{A(x)}\,e^{-gy}c(x,t), \tag{4}$$

Y bajo la suposición de que en el régimen estacionario $\partial_t\,c(x,t)=0$ se puede encontrar el coeficiente de difusión efectivo.

Resultados

Se encontró que el coeficiente de difusión efectivo tiene la forma

$$\begin{aligned}\frac{D(x)}{D_0}=1-\frac{w'^2(x)}{4\,\mathrm{senh}^2\left[\frac{1}{2}gw(x)\right]}\times\left\{1+\cosh^2\left[\frac{1}{2}gw(x)\right]-gw(x)\coth\left[\frac{1}{2}gw(x)\right]\right\}\\-y_0'(x)\left\{y_0'(x)-w'(x)\coth\left[\frac{1}{2}gw(x)\right]+\frac{1}{2}gw(x)w'(x)\,\mathrm{csch}^2\left[\frac{1}{2}gw(x)\right]\right\},\end{aligned} \tag{5}$$

y siguiendo la sugerencia [4, 6] de escribirlo como una fórmula de interpolación

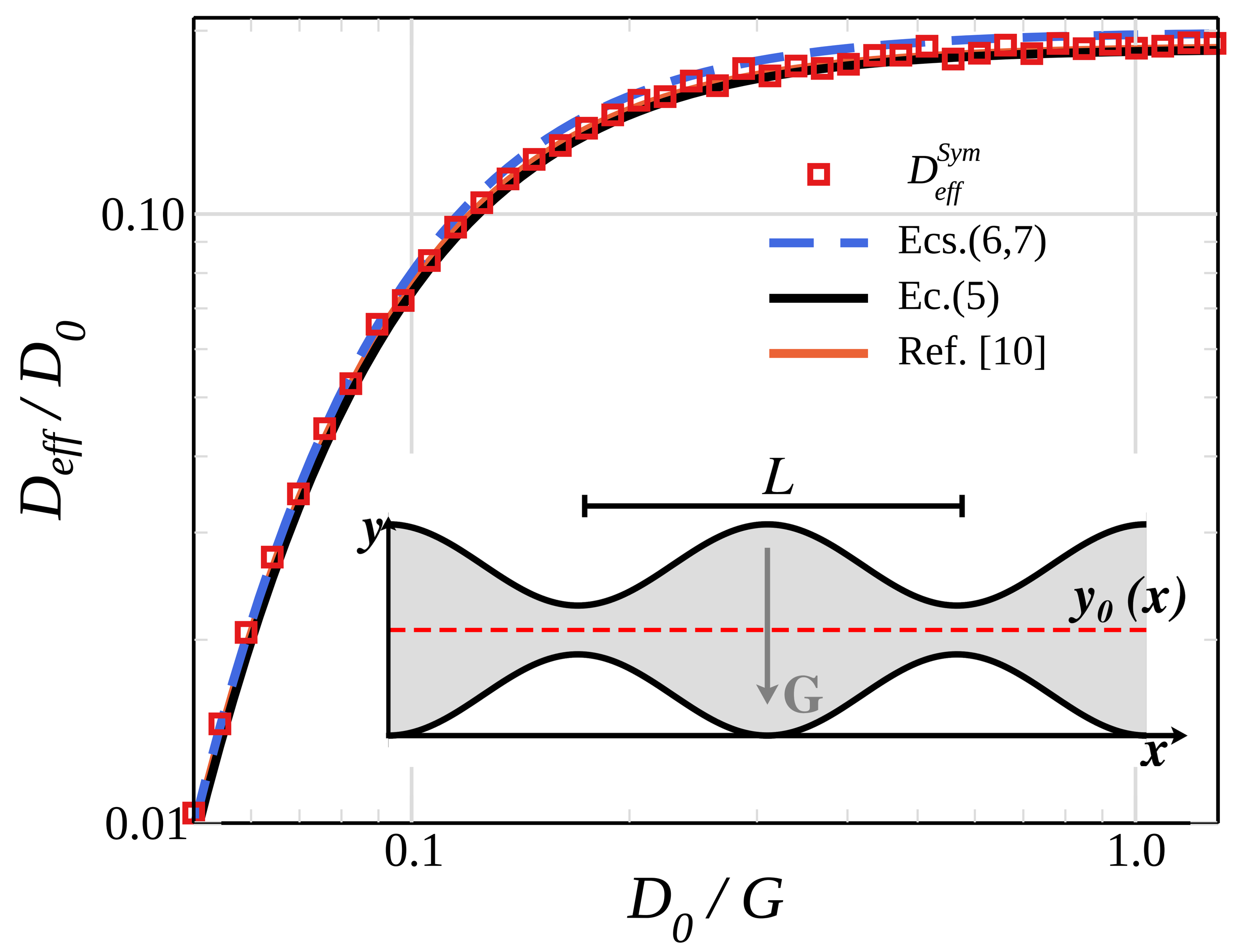
$$D_\eta(x)=\frac{D_0}{\left[1+\frac{1}{4}w'^2(x)\right]^\eta}, \tag{6}$$

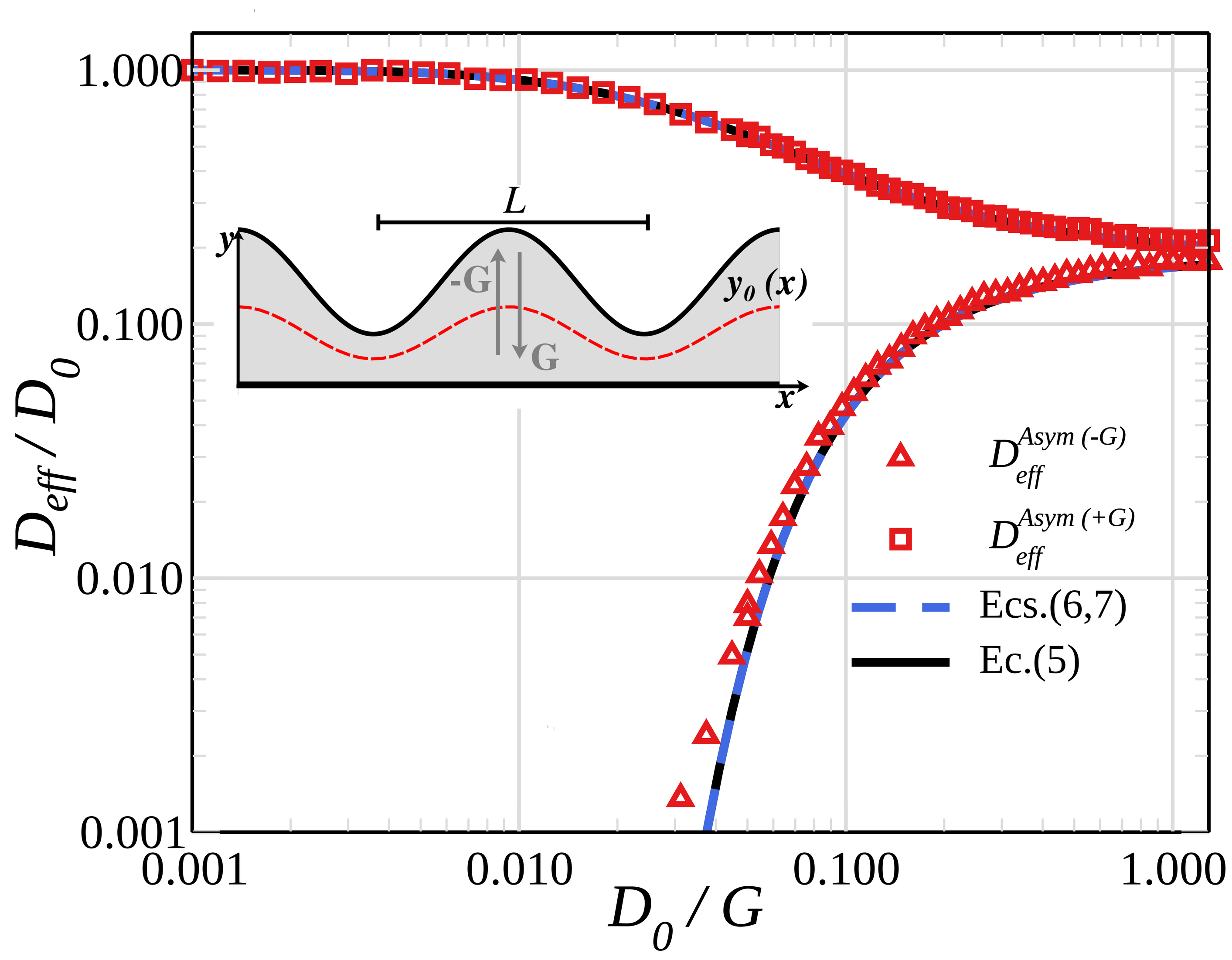
donde

$$\begin{aligned}\eta=\frac{1}{\sinh^2\left[\frac{1}{2}gw\right]}\left\{1+\cosh^2\left[\frac{1}{2}gw\right]-gw\coth\left[\frac{1}{2}gw\right]\right\}\\+4\frac{y_0'}{w'^2}\left\{y_0'-w'\coth\left[\frac{1}{2}gw\right]+\frac{1}{2}gww'\,\mathrm{csch}^2\left[\frac{1}{2}gw\right]\right\}.\end{aligned} \tag{7}$$

Simulaciones

Las simulaciones de dinámica Browniana se implementaron sobre Fortran y C, paralelizando la ejecución del código. En todas las simulaciones se utilizó un paso temporal de $\Delta t=10^{-6}$ para 2.5×10^4 partículas y 10^7 pasos, además de que los canales tienen periodo $L=1$. La primer serie de simulaciones se realizó para un canal simétrico y las fronteras definidas por $h_2(x)=[\mathrm{sen}(2\pi x)+1.02]/(2\pi)=-h_1(x)$, con las partículas sujetas a una fuerza constante G en dirección transversal. Para la segunda ronda, se cambió la frontera inferior por $h_1(x)=0$ y la fuerza transversal $+G$ y $-G$.





Conclusiones

Se obtuvo la ec. (5), coeficiente de difusión efectivo dependiente de la posición de donde es posible recuperar los resultados de Kalinay [6] si se considera un canal simétrico con linea media cero, también la expresión de Rubí y Reguera [4] al descartar la fuerza transversal. En ausencia de potencial externo pero conservando la asimetría, se llega al resultado reportado por Bradley [2]. Inclusive se predice un comportamiento límite cuando $G\to-\infty,+\infty$, esto es, $D_0/\left[1+h_2'^2(x)\right]$ y $D_0/\left[1+h_1'^2(x)\right]$ respectivamente. Esta característica posibilita el control de partículas Brownianas confinadas en canales estrechos con posibles aplicaciones a la separación de partículas y control del coeficiente de difusión, entre otras.

Las expresiones tipo Rubí y Reguera, (6), (7) resultan ser extremadamente útiles para aproximar a $D(x)$ y el confinamiento, la fuerza externa y la asimetría pueden ser codificadas en el exponente η. Las simulaciones de dinámica Browniana concuerdan notablemente con las ecuaciones (5), (6) y (7), además en el caso simétrico pudo compararse con el resultado encontrado por otro método [10].

Referencias

[1] P. Kalinay y J. K. Percus, J. Chem. Phys. **122**, 204701 (2005).
[2] R. M. Bradley, Phys. Rev. E **80**, 061142 (2009).
[3] P. Kalinay y J. K. Percus, Phys. Rev. E **74**, 041203 (2006).
[4] D. Reguera y J. M. Rubí, Phys. Rev. E **64**, 061106 (2001).
[5] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **96**, 3926 (1992).
[6] P. Kalinay, Phys. Rev. E **84**, 011118 (2011).
[7] D. A. Fick, London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci., 30 (1855).
[8] M. H. Jacobs, en *Diffusion Processes* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1935), pág. 145.
[9] M. von Smoluchowski, Annalen der Physik **326**, 756 (1906).
[10] P. S. Burada y G. Schmid, Phys. Rev. E **82**, 051128 (2010).