



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Materia activa

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito para la obtención del grado de

Licenciado en

Física

Presenta:

Ricardo Arturo Torreblanca Bautista

Asesorado por

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Puebla, Pue.

Junio 2022

Título: Materia activa

Estudiante: Ricardo Arturo Torreblanca Bautista

COMITÉ

Dr. Juan Nieto Frausto
Presidente

Dra. Alexandra Deriabina
Secretario

Dr. José Eladio Flores Mena
Vocal

Dra. Honorina Ruíz Estrada
Suplente

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Asesor

Índice general

Resumen	v
Agradecimientos	vi
Introducción	vii
0.1. Materia Activa Teórica	1
0.2. Materia Activa Experimental	2
0.3. Materia Activa Computacional	5
1. Escalas de tiempo en los sistemas coloidales	7
1.1. Física del Solvente	7
1.2. Postulados de la Teoría Cinética	8
1.3. Micronadadores	9
1.4. Escalas de tiempo	10
1.4.1. Tiempo de relajación de momento τ_{MR}	11
1.4.2. Tiempo de relajación de momento angular τ_{AR}	12
1.4.3. Tiempo de relajación rotacional τ_R	12
2. Formalismo de Langevin para partículas activas y no activas	13
2.1. La ecuación de Langevin	13
2.2. Simulación del Ruido Blanco	15

2.3. Movimiento Pasivo	18
2.4. Movimiento Rotacional	23
2.5. Movimiento Activo	24
3. Formalismo de Smoluchowski	25
3.1. Función de densidad de probabilidad	25
3.2. Ecuación de Continuidad	27
3.2.1. Ecuacion de continuidad traslacional	27
3.2.2. Ecuación de continuidad orientacional	29
3.2.3. Ecuacion de continuidad general	30
3.3. Ecuación de Smoluchowski	31
3.4. Difusión y movimiento activo de un micronadador esférico	34
4. Resultados y análisis	36
4.1. Comparación: movimiento activo y pasivo	36
4.2. Movimiento Balístico vs Difusivo	37
4.3. Decaimiento Orientacional	38
4.4. Caso Limite. Langevin vs Smoluchowski	39
4.5. Simulaciones de un micronadador esférico	40
Conclusiones	41
A. Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD, por sus siglas en inglés)	43
A.1. Ecuación diferencial MSD	43
A.2. Cálculo para $\langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle$	45

A.3. Expresión para el MSD	46
B. Álgebra del Movimiento Balístico	47
C. Desplazamiento Angulares	48
C.1. Cálculo para $\langle \cos \theta \rangle$	48
C.2. Aproximación a tiempos largos $W(t)$	51
D. Serie de Taylor	52
D.1. Función Exponencial	52
E. Códigos de simulación en Matlab y Python	54
E.1. Desplazamiento Cuadrático Medio a Diferentes Tiempos	54
E.2. Decaimiento Orientacional	55
E.3. Movimiento de partículas en escala difusiva	56
E.4. Movimiento de una partícula en escala difusiva	57
E.5. Movimiento Balístico vs Difusivo	58
E.6. Lanvegin vs Smoluchowski	59
E.7. Simulación: movimiento de un micronadador esférico	60
E.8. Caminante Aleatorio 1D	61
E.9. Caminante Aleatorio 2D	62
E.10. Caminante Aleatorio 3D	63

Resumen

En el presente trabajo, estudiaremos un micronadador esférico desde un punto de vista teórico y de simulación computacional bajo efectos puramente Brownianos, debido a la fricción con el solvente en el cuál se encuentra inmerso a temperatura ambiente ($T = 300K$), ausente de interacción entre partículas y campos externos. Se supone que el espacio donde se mueve es lo suficientemente grande, es decir, recipientes cuyas dimensiones son órdenes de magnitud más grandes comparados con el diámetro de la partícula, lo que nos permite despreciar los efectos de pared.

Se utiliza el formalismo de Smoluchowski en la parte teórica para determinar la ecuación de movimiento que describa el desplazamiento cuadrático medio en diferentes regiones de la escala difusiva, que involucre tanto la parte traslacional como rotacional, incluyendo la determinación de algunas cantidades importantes como perfiles de velocidad. La ecuación resultante se grafica en Matlab y se realizan comparaciones con estudios experimentales.

Para la simulación numérica en Dinámica Browniana, usamos la ecuación de Langevin y el método de ecuaciones en diferencias finitas para plantear las ecuaciones de movimiento discretas e implementar un algoritmo computacional en Matlab, a fin de obtener gráficas del desplazamiento cuadrático medio, que abarque la región balística y difusiva.

La parte experimental nos limitamos a comentarla, mencionamos la importancia en diferentes áreas, la diversidad de aplicaciones y los avances más recientes tanto experimentales como tecnológicos, incluyendo retos dentro del desarrollo de la materia activa.

Agradecimientos

En primer instancia agradezco a todos los docentes que me acompañaron durante este proceso, especialmente al **Dr. Roberto Ramírez Sánchez** por su tiempo, dedicación y paciencia, indispensables para mi desarrollo profesional y del presente trabajo.

A mi familia por la confianza brindada a lo largo de los años y el apoyo en mi toma de decisiones, permitiendo llevar mi propio ritmo de vida lleno de constantes retos y crecimiento personal, esencialmente a mis padres **Perfecta Bautista L.** e **Ignacio Arturo Torreblanca L.**

A mis amigos de inicio de Licenciatura: Julio G., Juan Pablo O., Fernando M., Gabriel O. , Arcelia S., Rubén P. y Deyanira H., quienes tuvieron gran influencia en mi desarrollo personal a lo largo de mi vida universitaria.

Finalmente, agradezco al Lic. en Física **Marco Antonio García Márquez**, entrañable amigo y compañero de generación, quién con su esfuerzo, paciencia e inigualable talento, nunca dudó en compartir de su conocimiento preocupándose por el aprendizaje significativo de quienes lo consultaban.

“ No se puede enseñar nada a un hombre, sólo se le puede ayudar a descubrirse a sí mismo” Galileo Galilei (1564–1642)

Introducción

En 1827 el botánico escocés Robert Brown realizaba sus observaciones del polen en flores a través de su microscopio, donde descubrió delgados objetos inmersos en agua, con un movimiento en zigzag bastante peculiar, similar al movimiento de las bacterias y espermatozoides. Brown decidió investigar más a fondo sobre este hecho, preguntándose si estos objetos que había observado se trataban de seres vivos debido a su movimiento, sin embargo, al realizar sus pruebas experimentales, intentó recrear lo observado esparciendo polvo de arcilla, arena, etc, en agua. Se llevó una gran sorpresa al ver que reproducían tal movimiento errático si éstas partículas eran lo suficientemente pequeñas, llegando a la siguiente conclusión: **“La materia inanimada se mueve espontáneamente en un líquido, siempre que las partículas de materia sean lo suficientemente pequeñas”** [1].

Por todo lo anterior, es que se le conoce como **Movimiento Browniano** al movimiento aleatorio de las partículas inmersas en un fluido. Este fenómeno tuvo gran importancia en el siglo XX, pues sirvió como prueba de que los átomos y moléculas existen, bajo la argumentación de que el movimiento aleatorio se debía a las constantes colisiones entre las “micropartículas” del fluido y las partículas Brownianas, lo cuál le valió el Premio Nobel de la Física a Jean Perrin por haberlo comprobado experimentalmente.

En los últimos siglos, con el desarrollo de la termodinámica y la mecánica estadística se lograron avances tecnológicos que generaron una variedad de dispositivos que se ocupan en el día a día, pues su teoría describía con gran acierto su comportamiento junto con sus propiedades, no obstante, solo eran aplicables para la materia en equilibrio térmico o estados estacionarios, sorprendentemente pudo describir procesos levemente fuera de equilibrio con ayuda de la termodinámica fuera de equilibrio.

Por otra parte, en el mundo real la naturaleza está fuera de equilibrio para lo cual las herramientas de la termodinámica y la mecánica estadística enfrentan grandes dificultades. Aunque en la última década han habido grandes avances en el estudio de estos sistemas fuera de equilibrio, no existe aún una teoría concreta que prediga el comportamiento de éstos, por lo que se ha convertido en una rama nueva de gran interés dentro de la física, a la que nombraron **Materia Activa** [2].

En nuestra vida cotidiana nos encontramos con diferentes colectivos de animales que parecen moverse de manera sincrónica y organizada, como si todo el conjunto de estos seres tuviera una manera específica de moverse de tal modo que pudiera describirse en conjunto, como un sólo ente. Pero este comportamiento también lo hemos visto en microorganismos, por ejemplo, suspensiones de bacterias, tejidos celulares y nadadores artificiales, estos sistemas conforman la “materia activa”.

Esta nueva rama de estudio se encuentra en expansión, se posiciona entre la física de la materia blanda y la biología, es de gran interés actual pues se piensa que la Materia Activa es el modelo apropiado para construir y probar una teoría que integre conocimientos interdisciplinarios, siendo un área vasta y se propone centrar esfuerzos en formular un marco teórico usando las herramientas de la física estadística y la termodinámica, poniendo especial atención a preguntas que pueden ser abordadas teórica, numérica y experimentalmente [3].

Por otra parte, las tecnologías de última generación que usan materia biológica a micro o nanoescala incorporan materia activa en campos como la biofísica o la nanotecnología, solo por mencionar algunos, por lo que describir sus propiedades y predecir sus comportamientos promete impactar en su desarrollo [4].

0.1. Materia Activa Teórica

Podemos estudiar la materia activa desde distintos enfoques. El primero de éstos es la de Langevin; en éste se analiza la trayectoria de una partícula Browniana, teniendo en cuenta su dinámica e imponiendo el cumplimiento de las Leyes de Newton, que siguen siendo aplicables a escalas Brownianas.

Su deducción consiste en buscar las fuerzas que actúan sobre una partícula Browniana inmersa en un solvente, en donde se identifican dos tipos: fuerzas aleatorias y fuerzas de arrastre para establecer una ecuación determinista, sin embargo, un problema a resolver fue la naturaleza de la fuerza aleatoria, cuya solución consistió en emplear cantidades promedio, gracias a ello puede trabajarse la aleatoriedad del sistema y obtenerse cantidades importantes, por ejemplo, el desplazamiento cuadrático medio y la expresión para el coeficiente de difusión, cuyos resultados coincidieron con los obtenidos mediante la deducción de Einstein [1].

Por otra parte, tenemos el enfoque de Smoluchowski, cuya deducción se basa en un tipo de movimiento discretizado, su modelo del movimiento browniano asumía que una partícula solo podía moverse a la izquierda o a la derecha a lo largo de un eje con igual probabilidad. Tomando en cuenta la naturaleza aleatoria se establece una ecuación de movimiento para las funciones de densidad de probabilidad de las coordenadas de posición para las partículas Brownianas, en la escala de tiempo difusiva, con estos resultados podían obtenerse cantidades características del sistema, mencionadas anteriormente [5].

0.2. Materia Activa Experimental

En cuanto a la parte experimental, las partículas activas se diferencian de las no activas por su capacidad para impulsarse. Los microorganismos vivos se impulsan a sí mismos para diferentes propósitos, como encontrar comida, escapar de depredadores y desplazarse en su hábitat [6]. Inspirándose en estos microorganismos, los investigadores han desarrollado recientemente varias partículas artificiales capaces de un movimiento autopulsado activado por luz localizada, concentración y gradientes de temperatura. A pesar de la variedad de posibles mecanismos de autopulsión, podemos identificar algunas características clave para describir el movimiento de una micro o nanopartícula autopulsada: (1) direccionalidad en un intervalo de tiempo característico, (2) ruido de orientación y (3) ausencia de inercia [7].

Los micromotores artificiales operan con combustibles suministrados localmente y realizan tareas complejas, ofrecen un gran potencial para diversas aplicaciones biomédicas, incluida la entrega y liberación autónoma de medicamentos, manipulación celular, etc. Se han fabricado para operar en matrices biológicas [8], cuyo rendimiento ha sido probado exclusivamente en condiciones in vitro, sus comportamientos y funcionalidades en un entorno in vivo siguen siendo desconocidos. Sin embargo, para recrear el comportamiento de la materia activa experimentalmente se emplean las partículas Janus, ver figura 1.

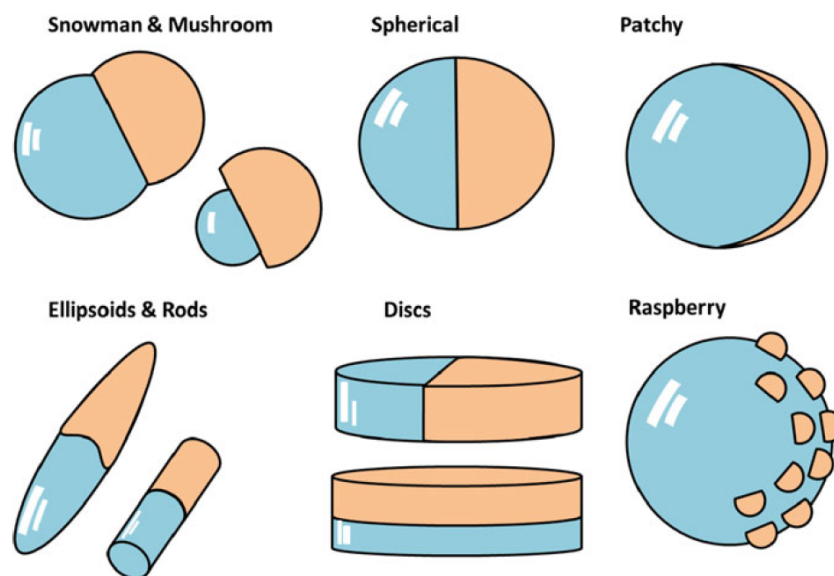


Figura 1: Tipos de partículas Janus [7]

Estas son partículas asimétricas con dos regiones en su superficie que difieren en sus propiedades fisicoquímicas, constan de distintos tamaños y formas, ya sean esferas perfectas, rodillos, discos, elipsoides, etc. Esto permite estudiar distintas propiedades de su movimiento en presencia o ausencia de campos externos como lo son: un campo magnético, eléctrico, gravitacional, un campo de velocidades, entre otros [7]. Por ejemplo, podemos recrear la autopropulsión si una de las superficies de nuestra partícula Janus consta de algún metal que pueda catalizarse y descomponerse para producir la propulsión en forma de evaporación, ver figura 2.

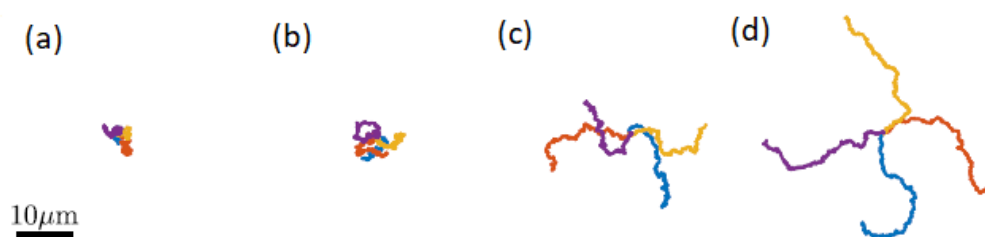


Figura 2: Trayectorias en dos dimensiones de partículas Brownianas activas con diferentes velocidades ($\mu\text{m/s}$). (a) $v = 0$, (b) $v = 1$, (c) $v = 2$ y (d) $v = 3$ durante 10s [9].

Otros avances importantes se realizan en el estudio del movimiento colectivo de partículas, ya sea con nadadores biológicos o artificiales, ver figura 3. Para ilustrarlo, investigaciones recientes han empleado cadenas de partículas coloidales que presentan oscilaciones debido a fuerzas difusioforéticas que compensan las interacciones coloidales, de este modo, al anclar las partículas en un extremo se rompe la simetría cabeza-cola y la oscilación se transforma en un patrón de onda viajera, por lo que la cadena se comporta como un cilio en movimiento, el cual consta de movimiento de batido y autopropulsión que están presentes en diversidad de modelos fuera de equilibrio, logrando recrear *artificialmente* el movimiento característico de la materia activa [10].

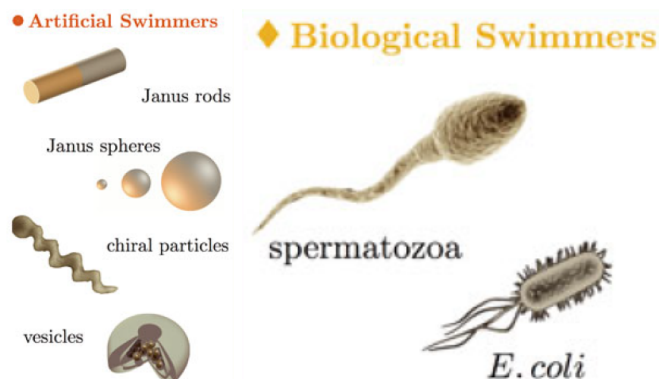


Figura 3: Tipos de nadadores: biológicos y artificiales [7]

CAPÍTULO 0 INTRODUCCIÓN
0.2. MATERIA ACTIVA EXPERIMENTAL

Más aún, recientemente se ha experimentado con nadadores biológicos, un ejemplo, es el movimiento colectivo de *Escherichia coli* dentro de una gota esférica en una emulsión de agua en aceite, creando una gota propulsada por bacterias. Se mostró que el movimiento de la gota es el de un caminante aleatorio que persiste por unas cuantas décimas de segundo, de igual manera, encontraron que propiedades del sistema, tales como el tiempo de persistencia, velocidad media y coeficiente de difusión de la gota son proporcionales a la concentración bacteriana empleada independientemente del tamaño de la gota. Los resultados muestran que los organismos microscópicos pueden transferir energía mecánica útil a su entorno de confinamiento, abriendo el camino al ensamblaje de motores mesoscópicos compuestos por micronadadores [11].

0.3. Materia Activa Computacional

Finalmente, podemos analizar el movimiento de partículas activas Brownianas empleando diferentes tipos de lenguaje de programación como lo son Python™, MATLAB® , C, entre otros. Estos lenguajes poseen librerías que nos permiten recrear el movimiento de partículas activas Brownianas o agentes biológicos. En este trabajo nos enfocaremos en el uso de Matlab debido a su versatilidad y carácter multiplataforma. Muchas de sus librerías facilitan trabajar con objetos, datos, funciones y gráficas, en especial con números aleatorios que son de nuestro especial interés para recrear los llamados *Procesos Estocásticos*, donde el Movimiento Browniano entra en dicha categoría, además, el método de ecuaciones en diferencias finitas tiene una preferencia sobre otros métodos, debido a la discretización de las ecuaciones de movimiento que resultan ser fácilmente programables [12]. La facilidad en la sintaxis de este lenguaje, nos auxilia en la caracterización de propiedades como lo son, promedios, varianzas, etc. Ya que, no solamente está presente la aleatoriedad típica de un proceso estocástico, también entran en juego muchos efectos de la física que deben verse reflejados en el tratamiento computacional, por ejemplo, el hecho de que estamos sujetos en un campo gravitacional y por ende, esperamos de manera intuitiva que sea reflejado en una simulación numérica o los efectos de una partícula inmersa en algún solvente donde se generan campos de velocidad para un fluido circundante como suele ocurrir para la materia activa en su entorno natural, incluso el estudio de coloides en trampas ópticas puede ser recreado de manera exitosa [13].

Por todo ello, se considera que las herramientas computacionales son de gran auxilio, gracias a su empleo en el manejo de gran cantidad de datos obtenemos una perspectiva diferente del problema, desde gráficas para analizar desplazamientos, velocidades y, en general, el movimiento, hasta la elaboración de animaciones que simulan el movimiento de partículas reales activas en condiciones de laboratorio [14], o en entornos complejos [9].

CAPÍTULO 0 INTRODUCCIÓN

0.3. MATERIA ACTIVA COMPUTACIONAL

En el capítulo 1 hablaremos sobre la parte histórica de nuestros modelos, los fundamentos en los cuales se basan los desarrollos, así como los recientes avances en investigaciones de áreas interdisciplinarias de forma experimental y la importancia de la simulación computacional.

También discutiremos sobre la física involucrada en el análisis de la materia activa, es decir, todos los conceptos que nos permitirán el estudio de diferentes regiones, las teorías bases en las cuales son válidas diferentes aproximaciones. El comportamiento del solvente, su composición y consideraciones acerca de las partículas serán abordados.

En el capítulo 2 trabajaremos con el enfoque de Langevin para encontrar la ecuación en diferencias finitas que se aplicará en la simulación computacional, se explica la importancia del ruido blanco en las simulaciones de movimiento Browniano, esencialmente en la discretización de las ecuaciones de movimiento. La parte rotacional será tratada por separado usando este mismo enfoque de manera teórica.

En el capítulo 3 usamos el enfoque de Smoluchowski para encontrar la ecuación del desplazamiento cuadrático medio combinado de un micronadador esférico, es decir, la parte rotacional y traslacional en una misma ecuación que describe todo el movimiento en la región difusiva para la cuál se realizan diversas aproximaciones.

En el capítulo 4 se presentan todos los resultados y gráficas obtenidas a partir de los modelos planteados, donde los valores utilizados en las simulaciones son resultados experimentales citados y que pueden ser consultados en la bibliografía. Para terminar, se mencionan las conclusiones donde se establece el cumplimiento de los objetivos.

Capítulo 1

Escalas de tiempo en los sistemas coloidales

1.1. Física del Solvente

El movimiento Browniano en un líquido es un proceso dual: el movimiento térmico de coloides en cualquier dirección se debe a la incompresibilidad del líquido acompañado de un flujo que se opone al movimiento de estos, es decir, el fluido se opone a cambiar su masa y volumen en una región determinada. Cuando se agita un líquido, las capas de fluido se deslizan unas a otras, lo cual causa una disipación de energía que se manifiesta como la viscosidad del líquido, cuanto mayor sea la viscosidad mayor será la energía en forma de trabajo que debe invertirse para mantener el movimiento del líquido.

Cuando un coloide se desplaza en un fluido, una consecuencia es la aparición de fuerzas de presión porque el líquido tiene que ser empujado fuera del camino, otro efecto es la inducción de los flujos de corte, ya que, el líquido se pega en cierta medida a la superficie del objeto, dando lugar a fuerzas tangenciales de corte. El calcular la fuerza hidrodinámica total que el fluido ejerce sobre un objeto en movimiento involucra la magnitud de una fuerza externa que tiene que ser ejercida sobre el objeto para mantener su velocidad constante, a partir de estas fuerzas se define el **factor de fricción** que en general depende de la geometría del objeto.

Estos efectos conocidos son vistos macroscopicamente y entendidos mediante la Mecánica de fluidos, sin embargo, podríamos preguntarnos que sucede a escala microscópica, para ello asumiremos la validez de la **Teoría cinética** con sus postulados aplicables al Movimiento Browniano.

1.2. Postulados de la Teoría Cinética

1. **Movimiento Aleatorio:** Las partículas se encuentran en un estado de movimiento aleatorio perpetuo moviéndose erráticamente, cuya energía depende solo de la temperatura. Este movimiento no tiene una orientación preferencial en promedio, en consecuencia, todas sus propiedades estadísticas son las mismas para todas las direcciones, además, los gases y las soluciones son homogéneos en *escalas macroscópicas de longitud*, es decir, escalas de longitud mucho más grandes comparadas con el tamaño del radio de las moléculas que los constituyen.
2. **Interacciones despreciables:** Se asume que las partículas son mutuamente independientes, dicho de otro modo, son partículas ideales. El hecho de que sean mutuamente independientes se ve reflejado en su energía potencial, ya que, será igual a cero y las únicas interacciones posibles entre partículas son colisiones elásticas, lo cual significa que no se disipa energía cinética entre partículas brownianas.
3. **Fracciones de volumen bajas:** Las partículas tienen un volumen finito, mientras que las moléculas del solvente son lo suficientemente pequeñas para despreciar su volumen. Las fracciones de volumen ϕ se definen como:

$$\phi = \frac{N}{V}V_p = \rho V_p \tag{1.1}$$

Donde N es el número de partículas presentes en el volumen V de nuestro sistema, V_p es el volumen de la partícula coloidal y ρ corresponde a la densidad de número.

1.3. Micronadadores

Las partículas autopropulsadas toman energía de su entorno y la convierten en movimiento dirigido resultado de una superposición de fluctuaciones aleatorias y natación activa en un entorno líquido. Al estar inmersas en un fluido, las partículas activas están sometidas a una fuerza viscosa en dirección opuesta a su velocidad y al ruido térmico que generan las moléculas de fluido.

Por otra parte, tenemos a las partículas Janus mencionadas anteriormente, cuyo tamaño abarca radios de aproximadamente 0.1, 5, 100 y 10^4 nanómetros, respectivamente [1]. Su superficie se recubre parcialmente con un catalizador que conduce a reacciones electroquímicas no isotrópicas y, por tanto, genera un movimiento dirigido. La mayoría de los estudios se han concentrado en el comportamiento de los micronadadores en condiciones homogéneas de entorno, donde normalmente se observa desde un movimiento balístico en tiempos cortos hasta una difusión mejorada en tiempos largos, esto último debido a cambios aleatorios en la dirección de nado. Sin embargo, las partículas autopropulsadas a menudo se mueven con patrones determinados en sus entornos, por ejemplo, dentro del tracto intestinal que proporciona el hábitat natural del *E. coli* o durante biorremediación donde las bacterias quimiotácticas se propagan a través de suelos porosos contaminados. De manera similar los micronadadores artificiales también deben realizar de forma confiable sus tareas en complejos alrededores dentro de dispositivos de laboratorio u organismos vivos. Como primer paso hacia condiciones más realistas se estudia el comportamiento de partículas Janus en entornos con patrones donde los encuentros frecuentes con obstáculos se vuelven importantes.

1.4. Escalas de tiempo

Las escalas de tiempo son una parte fundamental en nuestro desarrollo, en la teoría nos permite realizar aproximaciones en modelos matemáticos para describir de manera más precisa muchos de los fenómenos físicos de nuestro interés y en la experimentación son indispensables para promediar las observables de nuestro sistema para calcular cantidades importantes.

Ahora bien, surge una diferencia respecto a las escalas de tiempo: las moléculas del solvente visualizan una partícula coloidal como un objeto extremadamente lento, mientras que el coloide experimenta un constante bombardeo de moléculas que chocan contra él a una frecuencia muy alta. En general existen variedad de escalas de tiempo, no obstante, podemos agruparlas en 2 categorías: una que se relaciona con la masa de los coloides y otra que comprende tiempos de *difusión* donde los coloides *pierden memoria de su propia masa*, es decir, hacemos la distinción entre **movimiento balístico** y **movimiento Browniano**.

Un aspecto en particular es la validez que otorga a ciertos modelos teóricos, en la Ecuación de Langevin para fuerzas aleatorias solo es válida en escalas de tiempo que son mucho más grandes a las escalas de tiempo del solvente τ_S , mientras que la escala más pequeña en donde siguen siendo válidas las asunciones de la Teoría Cinética se denomina *Escala de Fokker-Planck* τ_{FP} . La escala de tiempo del solvente es del mismo orden que el tiempo de relajación para las coordenadas de posición del solvente que es de aproximadamente $10^{-14}s$, sin embargo las escalas de tiempo relevantes para la descripción de Langevin es de al menos $10^{-9}s$. De aquí podemos establecer el siguiente rango de escalas de tiempo, donde τ_D es la escala de tiempo difusiva y m/γ es el tiempo de relajación de momento lineal.

$$\tau_S \ll \tau_{FP} \ll \frac{m}{\gamma} \ll \tau_D \tag{1.2}$$

Dicho de otro modo, el rango de tiempo en los cuales realizaremos nuestro análisis teórico y computacional debe ser más grande que la escala de tiempo del solvente y de Fokker Planck para que tenga concordancia con la experimentación al mismo tiempo que se cumplen los postulados de la teoría cinética y debe ser menor a la escala de tiempo difusiva donde el sistema llega al equilibrio, resultando en movimiento puramente aleatorio. A continuación mencionaremos algunas de las escalas de tiempo más importantes.

1.4.1. Tiempo de relajación de momento τ_{MR}

Consideremos una partícula coloidal con estado inicial \vec{v}_0 , $\vec{P}_0 = m\vec{v}_0$ en $t = 0$. Queremos saber el tiempo τ_{MR} que le toma a la esfera perder todo su momento inicial debido a la viscosidad del solvente y a la disipación de su energía con el mismo.

Sí el solvente es un continuo, de acuerdo a la Ley de Stokes la fuerza de viscosidad de la esfera es $\gamma\vec{v}(t)$, donde γ es el factor de fricción de Stokes. Por segunda Ley de Newton

$$\vec{F} = \frac{d\vec{P}(t)}{dt} = m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} \quad (1.3)$$

por ende

$$\vec{F}_{Neta} = -\gamma_t\vec{v}(t) \quad (1.4)$$

debido a que conocemos una expresión para la fuerza, podemos encontrar la siguiente ecuación diferencial

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\gamma_t\vec{v}(t) \quad (1.5)$$

La cuál es fácilmente integrable y cuya solución es

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \exp\left[-\frac{\gamma_t t}{m}\right] = \vec{v}_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_{MR}}\right] \quad (1.6)$$

En esta parte definimos la escala de tiempo para la relajación del momento como

$$\tau_{MR} = \frac{m}{\gamma_t} \quad (1.7)$$

1.4.2. Tiempo de relajación de momento angular τ_{AR}

Supongamos que nuestra esfera coloidal rota con una velocidad angular $\vec{\Omega}_0$ en $t = 0$. Nos preguntamos por el tiempo τ_{AR} que le toma a la esfera disipar todo su momento angular debido a la viscosidad y fricción del solvente. Nuevamente utilizamos la Segunda Ley de Newton para el caso rotacional

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = -\gamma_r \vec{\Omega}(t) \quad (1.8)$$

donde γ_r es la fricción rotacional, $\vec{J} = I\vec{\Omega}$ es el momento angular, I el momento de inercia de una esfera. Es evidente que la forma de la Ec.(1.8) es análoga a la Ec.(1.5), en este sentido su solución será

$$\vec{\Omega}(t) = \vec{\Omega}_0 \exp\left[-\frac{\gamma_r t}{I}\right] = \vec{\Omega}_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_{AR}}\right] \quad (1.9)$$

Donde definimos a

$$\tau_{AR} = \frac{I}{\gamma_r} \quad (1.10)$$

1.4.3. Tiempo de relajación rotacional τ_R

Cuando una esfera coloidal ha realizado varios pasos angulares intercambiado momento angular con el solvente, entra en el régimen difusivo $t \gg \tau_{AR}$. Al iniciar su movimiento los desplazamientos angulares netos son despreciables, para que éstos sean apreciables debemos esperar determinado tiempo

$$\tau_R = \frac{1}{D_r^0} \approx \frac{\eta R^3}{k_B T} \quad (1.11)$$

Capítulo 2

Formalismo de Langevin para partículas activas y no activas

2.1. La ecuación de Langevin

La teoría de Einstein y Smoluchowski solo es aplicable al movimiento Browniano a tiempos largos, recordemos que el desplazamiento cuadrático medio para tiempos más largos que la relajación de momento τ_{MR} viene dado por

$$W(t) = 6D_t^0 t \quad (t \gg \tau_{MR}) \quad (2.1)$$

En contraste con la teoría de difusión para tiempos menores a la relajación del momento, donde se encuentra una relación del tipo

$$W(t) \sim t^2 \quad (2.2)$$

esto significa que se pierden algunos grados de libertad al contabilizar el movimiento a tiempos cortos.

Este vacío se llena con la Ecuación de Langevin. Para obtenerla partimos de la ecuación determinista macroscópica (fenomenológica)

$$M \frac{d\vec{V}}{dt} = -\gamma \vec{V} + \vec{F}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

cuyas interacciones son del tipo

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U(\vec{r}) \quad (2.4)$$

**CAPÍTULO 2 FORMALISMO DE LANGEVIN PARA PARTÍCULAS ACTIVAS
Y NO ACTIVAS**
2.1. LA ECUACIÓN DE LANGEVIN

Donde $U(\vec{r})$ es el potencial de interacción.

La ecuación de Langevin se obtiene reemplazando la velocidad \vec{V} por la \vec{v} de una partícula Browniana, que es fluctuante y agregando al lado derecho de la Ec.(2.3) un término fluctuante $\vec{f}_R(t)$, llamada **fuerza aleatoria** tenemos

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma\vec{v} + \vec{F}(\vec{r}) + \vec{f}_R(t) \quad (2.5)$$

La fuerza fluctuante se debe a las colisiones de las moléculas del fluido circundante con la partícula Browniana que no están incorporadas en la fuerza de fricción $-\gamma_t\vec{v}$.

Dado que la partícula es mucho más pesada que la molécula del fluido, suponemos que la fuerza aleatoria varía rápidamente e irregularmente en la escala de tiempos de la velocidad y se puede construir como una suma de muchas contribuciones de las moléculas del fluido circundante en diferentes momentos, cada una de las cuales no está correlacionada con otras escalas de tiempo. El Teorema del Límite Central dice que las fuerzas aleatorias se distribuyen en forma Gaussiana descrita únicamente por los dos primeros momentos

$$\langle \vec{f}_R(t) \rangle = 0 \quad (2.6)$$

$$\langle \vec{f}_R(t)\vec{f}_R(t') \rangle = (2\gamma K_B T)\delta(t - t') \quad (2.7)$$

En muchas situaciones tratamos con el comportamiento de un movimiento Browniano con tiempos mucho más grandes que el tiempo de relajación de momento, donde la velocidad o la inercia de la partícula se vuelven irrelevantes. Por ejemplo en el movimiento de coloides, macromoléculas, biomoléculas e incluso el ADN donde τ_{MR} es mucho menor que la escala de tiempos relevantes de los movimientos. Cuando tratamos dichos casos hablamos de la **Ec. de Langevin Subamortiguada**. De la Ec.(2.5) podemos identificar algunos casos:

Para tiempos largos en la escala difusiva adopta la forma

$$\gamma_t \frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \vec{F}(\vec{r}) + \vec{f}_R(t) \quad (2.8)$$

Para partículas en ausencia de campos

$$\gamma_t \frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \vec{f}_R(t) \quad (2.9)$$

2.2. Simulación del Ruido Blanco

Ahora bien la Ecuación de Langevin (Ec.2.5), puede modelarse con **ruido blanco** $L(t)$ para la parte aleatoria del sistema. Dicho ruido debe obedecer las siguientes condiciones:

- Su promedio es cero

$$\langle L(t) \rangle = 0 \quad (2.10)$$

- Para cualquier valor de t , se tiene que

$$\langle L(t)^2 \rangle = 1 \quad (2.11)$$

- $L(t_1)$ es independiente de $L(t_2)$ para cada $t_1 \neq t_2$

Para tratar $L(t)$ mediante el método de diferencias finitas, consideraremos la ecuación

$$\dot{x}(t) = L(t) \quad (2.12)$$

que corresponde al caso más simple de la ecuación de difusión libre, cuya solución es llamada **Caminata Aleatoria**. La discretización de esta solución se logra imponiendo el cumplimiento de las propiedades mencionadas anteriormente por parte de los números aleatorios. Dada la solución discreta L_i :

$$\langle L_i \rangle = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\langle (L_i \Delta t)^2 \rangle}{\Delta t} = 1 \quad (2.14)$$

es decir, imponemos que tenga una varianza de $1/\Delta t$ para asegurar que la solución converja fuertemente [13], donde Δt es el tamaño del intervalo de tiempo. En este sentido es conveniente, reescalar el término L_i de la siguiente manera con un generador de números aleatorios l_i

$$L_i = \frac{l_i}{\sqrt{\Delta t}} \quad (2.15)$$

Ahora que tenemos funciones discretizadas, podemos igualar las ecuaciones (2.12) y (2.15)

$$\dot{x}(t) = \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} = L(t) = \frac{l_i}{\sqrt{\Delta t}} \quad (2.16)$$

despejando para x_i obtendremos la ecuación en diferencias finitas para trayectorias de difusión libre

$$x_i = x_{i-1} + l_i \sqrt{\Delta t} \quad (2.17)$$

Siguiendo con esta idea podemos generalizar al caminante aleatorio para dos y tres dimensiones, donde cada movimiento a lo largo del eje y y z , viene dado por

$$y_i = y_{i-1} + l_i \sqrt{\Delta t} \quad (2.18)$$

$$z_i = z_{i-1} + l_i \sqrt{\Delta t} \quad (2.19)$$

Nuestro caminante aleatorio tiene una serie de posibilidades limitadas para cada eje, es decir puede moverse con pasos enteros en el rango $[-1,1]$ a lo largo de sus 3 direcciones. En el caso 2D correspondería a las posibilidades $[1,0], [-1,0]$ para indicar un paso ya sea a la derecha o izquierda a lo largo del eje x , y $[0,1], [0,-1]$ para indicar un paso arriba o hacia abajo a lo largo del eje y . Finalmente en el caso tridimensional, las posibilidades de movimiento para nuestro caminante aleatorio se reduce a 6 posibilidades; a lo largo del eje x $[1,0,0], [-1,0,0]$, a lo largo del eje y $[0,1,0], [0,-1,0]$, y a lo largo del eje z $[0,0,1], [0,0,-1]$. De este modo, podemos recrear el movimiento aleatorio de una partícula en la dimensión que sea de nuestro interés tal como se muestra en las figuras (2.1),(2.2) y (2.3)

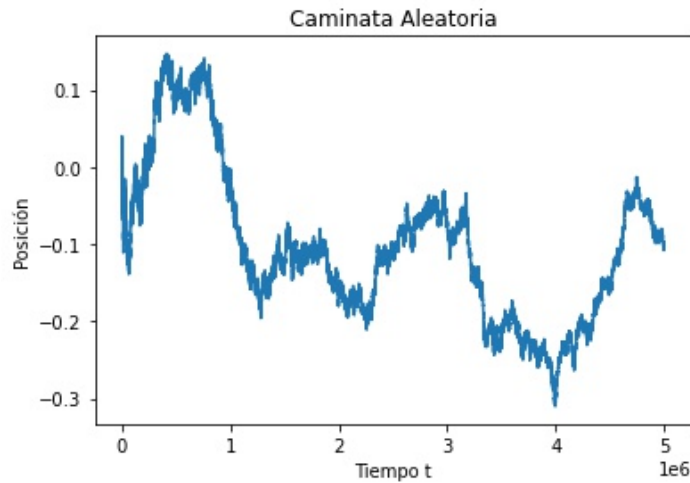


Figura 2.1: Simulación caminata aleatoria para $N=1000$ pasos

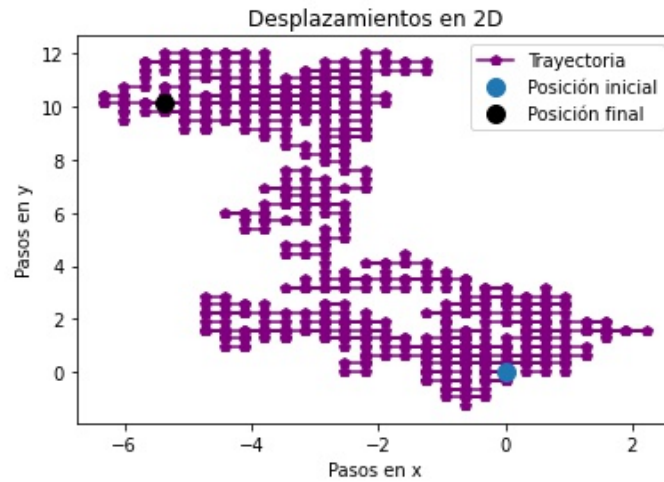


Figura 2.2: Simulación de una caminata aleatoria en dos dimensiones. Se ha graficado el desplazamiento a lo largo de los dos ejes para recrear el caminante aleatorio *visto desde arriba*, en este caso, se ha indicado solamente la posición inicial y final sin detallar el sentido de la trayectoria. Consulte E.10

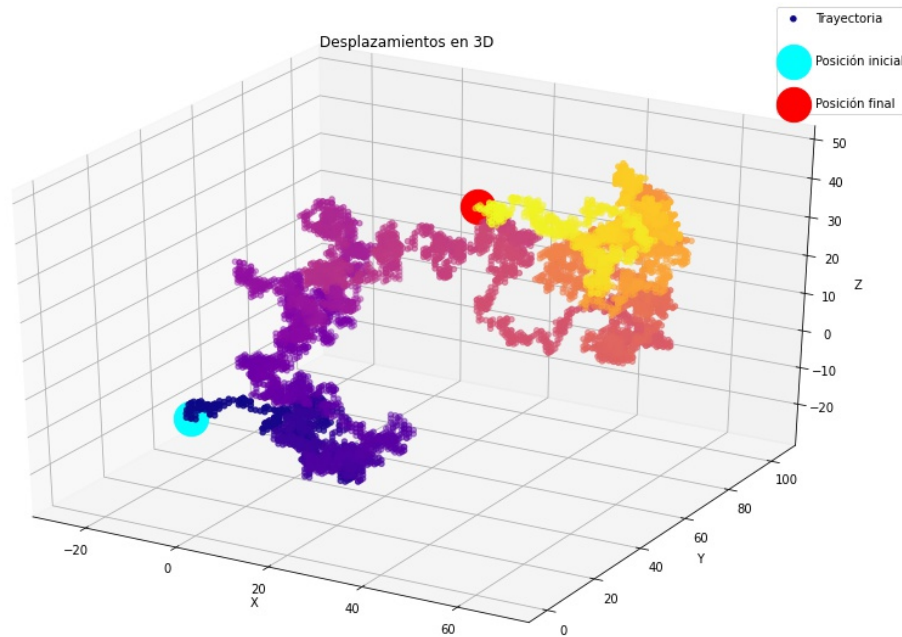


Figura 2.3: Simulación de una caminata aleatoria en tres dimensiones. La trayectoria va cambiando la degradación de colores del más oscuro al más claro, para indicar el punto de partida hasta el punto final

2.3. Movimiento Pasivo

En el caso de los organismos vivos el mecanismo de autopropulsión a menudo implica una deformación, por simplicidad este aspecto no se tendrá en cuenta para la simulación numérica. Los modelos numéricos pueden describir el movimiento de partículas pasivas esféricas usando las ecuaciones de Langevin y simularse usando ecuaciones en diferencias finitas.

Supongamos que tenemos una partícula microscópica esférica flotando en una gota de solución líquida depositada en un portaobjetos. La masa de la partícula es del orden de 10^{-14} kg. Si lo observamos con un microscopio, veremos que la partícula se mueve erráticamente flotando sobre la superficie plana de vidrio del portaobjetos. Si seguimos la partícula, registrando su posición en momentos separados regularmente por un intervalo de tiempo fijo dt , encontraremos que su movimiento de traslación es puramente difusivo, con traslación y difusión constante para cada una de las dos direcciones principales. El coeficiente de difusión traslacional D_t se define como

$$D_t^0 = \frac{k_B T}{\gamma_t} \quad (2.20)$$

En el caso de partículas esféricas podemos medir su orientación y encontraremos al igual que en el movimiento traslacional, una tendencia de movimiento errático teniendo partículas que se orientan aleatoriamente. Donde el coeficiente de difusión orientacional viene dada por

$$D_r^0 = \frac{k_B T}{\gamma_r} \quad (2.21)$$

La causa de este movimiento errático de rotación y traslación son las interacciones entre las partículas coloidales suspendidas y las moléculas del fluido, las cuales son afectadas por la temperatura, además en el equilibrio presentan una función de distribución de velocidades igual a la distribución de Maxwell. Debido a estas colisiones los coloides experimentan una *fuerza* y una *torca* que perturba su movimiento, lo que conocemos como ruido térmico.

El movimiento de traslación puede describirse mediante la ecuación de Langevin

$$m\vec{a} = -\gamma_t\vec{v} + \vec{F}_{st} \quad (2.22)$$

**CAPÍTULO 2 FORMALISMO DE LANGEVIN PARA PARTÍCULAS ACTIVAS
Y NO ACTIVAS**
2.3. MOVIMIENTO PASIVO

Donde el primer término hace referencia a la fuerza de fricción debida a la viscosidad del fluido y el segundo es la fuerza térmica estocástica, la cual tiene promedio cero y varianza $2k_B T \gamma_t$ [7]. Ya que la masa de la partícula es muy pequeña podemos despreciar la inercia, de hecho el tiempo de relajación τ_{MR} nos dice el intervalo de tiempo necesario para que esto suceda. Para partículas de sílica con $2\mu m$ de diametro, $\tau_{MR} \approx 0,1\mu s$. Esto quiere decir que en algún instante el movimiento será con velocidad constante, así

$$\gamma_t \vec{v} = \vec{F}_{st} \quad (\Delta t \gg \tau_{MR}) \quad (2.23)$$

Por otra parte la Ec. de Langevin puede escribirse como

$$d\vec{r} = \sqrt{2D_t^0} d\vec{L} \quad (2.24)$$

donde $d\vec{L}$ es el diferencial de un proceso de Wiener correspondiente a la parte aleatoria del sistema.

De acuerdo al método de Ecuaciones en Diferencias Finitas, la solución continua dependiente del tiempo $x(t)$ de una ecuación diferencial ordinaria puede aproximarse mediante una secuencia discreta dependiente del tiempo x_i , la cual es la solución de la correspondiente ecuación en diferencias finitas evaluada en *pasos* de tiempo iguales, que tienen la forma

$$t_i = i\Delta t \quad (2.25)$$

Sí Δt es suficientemente pequeño, podemos aproximar $x_i \approx x(t_i)$. De este modo la velocidad $\dot{x}(t)$ se define como

$$\dot{x}(t) = \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (2.26)$$

La Ec.(2.24) puede reescribirse explícitamente para cada una de sus componentes cartesianas como:

$$dx = \sqrt{2D_t^0} dL_x \quad (2.27)$$

$$dy = \sqrt{2D_t^0} dL_y \quad (2.28)$$

$$dz = \sqrt{2D_t^0} dL_z \quad (2.29)$$

**CAPÍTULO 2 FORMALISMO DE LANGEVIN PARA PARTÍCULAS ACTIVAS
Y NO ACTIVAS**
2.3. MOVIMIENTO PASIVO

Cuyos valores discretizados son:

$$\Delta x = \sqrt{2D_t^0 \Delta t} l_x \quad (2.30)$$

$$\Delta y = \sqrt{2D_t^0 \Delta t} l_y \quad (2.31)$$

$$\Delta z = \sqrt{2D_t^0 \Delta t} l_z \quad (2.32)$$

Recordando que $\Delta x = x_i - x_{i-1}$, de manera análoga para Δy y Δz encontraremos las ecuaciones que describen el movimiento pasivo de una partícula Browniana aplicándolo a cada componente:

$$x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D_t^0 \Delta t} l_x \quad (2.33)$$

$$y_i = y_{i-1} + \sqrt{2D_t^0 \Delta t} l_y \quad (2.34)$$

$$z_i = z_{i-1} + \sqrt{2D_t^0 \Delta t} l_z \quad (2.35)$$

Adicionalmente para ecuaciones de segundo orden puede encontrarse fácilmente la aceleración discretizada

$$\ddot{x}(t) = \left(\frac{(x_i - x_{i-1})}{\Delta t} - \frac{(x_{i-1} - x_{i-2})}{\Delta t} \right) / \Delta t = \frac{x_i - 2x_{i-1} + x_{i-2}}{(\Delta t)^2} \quad (2.36)$$

Hasta este punto solo hemos analizado el movimiento puramente Browniano. Uno podría preguntarse que sucede si tomamos en cuenta otro tipo de fuerzas en la Ec. de Langevin, retomando la Ec.(2.5) solamente despreciaremos las fuerzas debidas a campos externos, es decir $\vec{F}(\vec{r}) = 0$. La ecuación se reescribe de la siguiente forma

$$m\ddot{x}(t) = -\gamma_t \dot{x}(t) + \vec{f}_R(t) \quad (2.37)$$

Utilizando las expresiones para \ddot{x} , \dot{x} y desarrollando el álgebra correspondiente se obtiene la Ecuación de Movimiento Balístico (Ver Apéndice B):

$$x_i = \frac{2 + \gamma_t \Delta t / m}{1 + \gamma_t \Delta t / m} x_{i-1} - \frac{1}{1 + \gamma_t \Delta t / m} x_{i-2} + \frac{\sqrt{2K_B T \gamma_t}}{m(1 + \gamma_t \Delta t / m)} (\Delta t)^{3/2} l_i \quad (2.38)$$

En el caso de una partícula esférica, el coeficiente de fricción traslacional viene dado por

$$\gamma_t = 6\pi R\eta \quad (2.39)$$

Uno de los resultados de nuestra simulación es la obtención de graficas de movimiento para partículas brownianas, podemos ver incluso la similitud que tienen con las formas de una gota de tinta difundiéndose gracias a efectos de gravedad, aun que en nuestro caso, dicho efecto ha sido despreciado, ver Figura 2.4

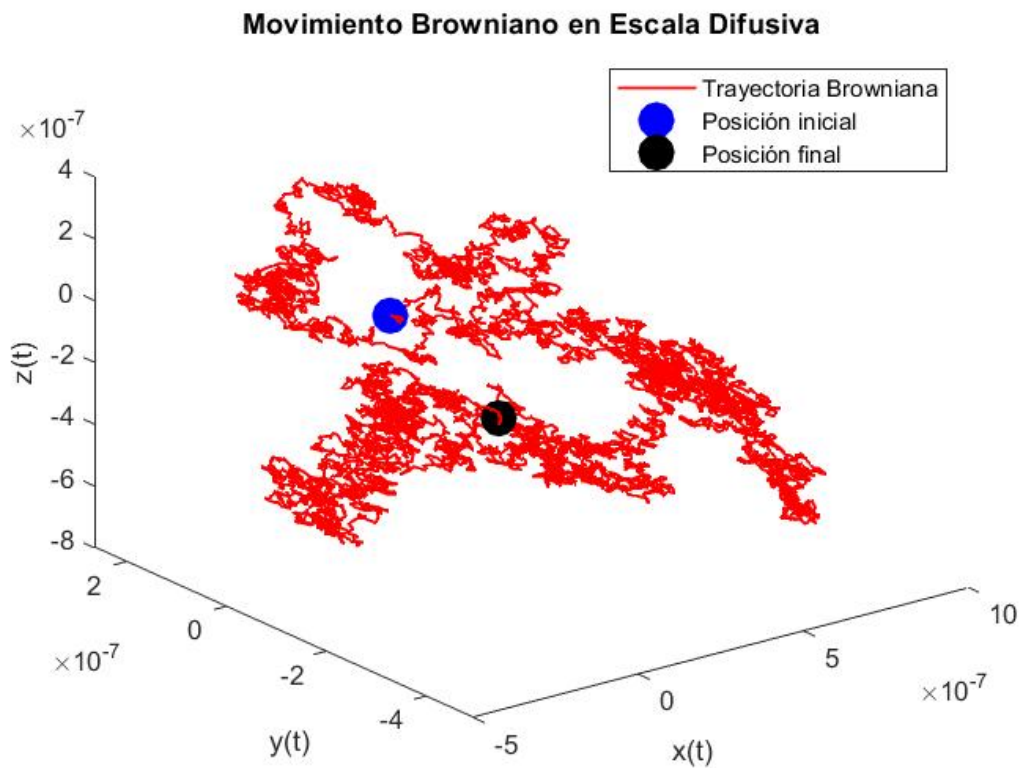


Figura 2.4: Simulación de Movimiento Difusivo para una partícula Browniana esférica situada en el origen, inmersa en agua con $N = 10000$, $\Delta t = 0,1$, $R = 100nm$, $T = 298K$, $\eta = 0,89cP$. Consulte E.4

**CAPÍTULO 2 FORMALISMO DE LANGEVIN PARA PARTÍCULAS ACTIVAS
Y NO ACTIVAS**
2.3. MOVIMIENTO PASIVO

Incluso podríamos generalizar nuestro código para más de una partícula Browniana, en general el movimiento tiene un comportamiento divergente alejándose de su centro hasta llegar al equilibrio, tal como se muestra en la Figura 2.5

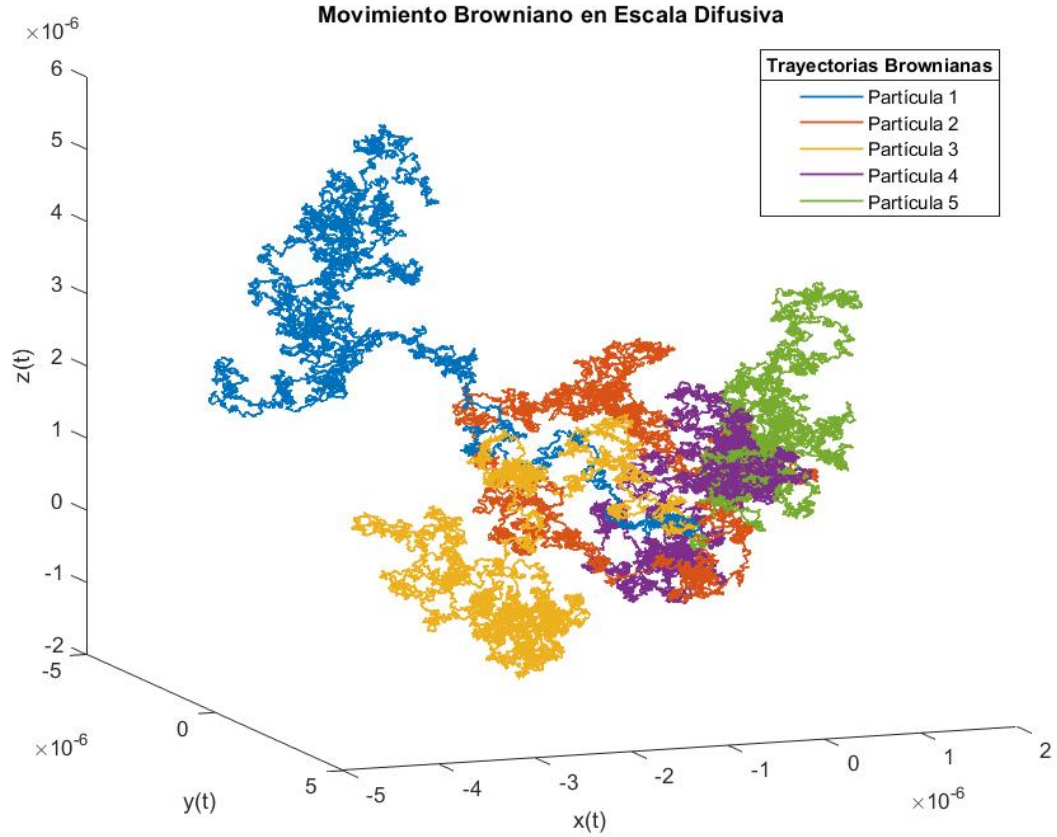


Figura 2.5: Simulación de Movimiento Difusivo para $P = 5$ partículas Brownianas esféricas situadas en el origen, inmersas en agua con $N = 10000$, $\Delta t = 0,1$, $R = 100nm$, $T = 298K$, $\eta = 0,89cP$). Consultar E.3

2.4. Movimiento Rotacional

Si consideramos una marca sobre la superficie de una esfera unitaria, podemos estudiar la difusión de la misma. Ya que el vector $\hat{u}(t)$ denota la posición de la orientación coincidente con la marca supuesta anteriormente, dicha orientación es respecto al eje z . El desplazamiento angular de la marca al tiempo t es definido por $\hat{u}(t) - \hat{u}_0$, donde \hat{u}_0 es la posición de la marca en $t = 0$. El desplazamiento cuadrático medio angular MSAD (por sus siglas en inglés), está dado por

$$\langle (\hat{u}(t) - \hat{u}_0)^2 \rangle = \langle \hat{u}_0 \cdot \hat{u}_0 \rangle + \langle \hat{u}(t) \cdot \hat{u}(t) \rangle - 2 \langle \hat{u}(t) \cdot \hat{u}_0 \rangle \quad (2.40)$$

pero al tratarse de vectores unitarios, las dos primeras contribuciones del lado derecho de la ecuación son iguales a 1, así

$$\langle (\hat{u}(t) - \hat{u}_0)^2 \rangle = 2 - 2 \langle \cos \theta \rangle \quad (2.41)$$

Realizando los cálculos necesarios (Ver apéndice C) se llega a la siguiente ecuación de difusión rotacional

$$\langle (\hat{u}(t) - \hat{u}_0)^2 \rangle = 2 - 2 \exp[-t/\tau_{RR}] = 2(1 - \exp[-t/\tau_{RR}]) \quad (2.42)$$

Que llamaremos **decaimiento orientacional** debido a la exponencial elevado a una potencia negativa.

2.5. Movimiento Activo

Para una partícula con velocidad inicial \vec{v} con orientación $\phi(t)$, que experimenta además una velocidad angular Ω , debido a una torca actuando sobre la partícula, las ecuaciones de movimiento en dos dimensiones son:

$$\frac{d}{dt}x(t) = v \cos \phi(t) + \sqrt{2D_t^0}l_x \quad (2.43)$$

$$\frac{d}{dt}y(t) = v \sin \phi(t) + \sqrt{2D_t^0}l_y \quad (2.44)$$

$$\frac{d}{dt}\phi(t) = \Omega + \sqrt{2D_r^0}l_\phi \quad (2.45)$$

Usando el mismo razonamiento para la discretización de las ecuaciones de movimiento utilizado en el movimiento pasivo, tenemos:

$$\frac{d}{dt}x(t) = \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} \quad (2.46)$$

$$\frac{d}{dt}y(t) = \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta t} \quad (2.47)$$

$$\frac{d}{dt}\phi(t) = \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{\Delta t} \quad (2.48)$$

$$L_i = \frac{l_i}{\sqrt{\Delta t}} \quad (2.49)$$

Entonces las ecuaciones de movimiento para una partícula activa resultan en:

$$\phi_i = \phi_{i-1} + \Omega\Delta t + \sqrt{2D_r^0\Delta t}l_\phi \quad (2.50)$$

$$x_i = x_{i-1} + v \cos \phi_{i-1}\Delta t + \sqrt{2D_t^0\Delta t}l_x \quad (2.51)$$

$$y_i = y_{i-1} + v \sin \phi_{i-1}\Delta t + \sqrt{2D_t^0\Delta t}l_y \quad (2.52)$$

Capítulo 3

Formalismo de Smoluchowski

3.1. Función de densidad de probabilidad

La posición de una partícula esférica en el espacio puede expresarse en coordenadas cartesianas mediante el vector

$$\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k} \quad (3.1)$$

que corresponde a su movimiento de traslación dado por el vector de posición que va desde el origen de nuestro sistema de referencia hasta el centro de la partícula esférica, cabe recalcar que también pueden experimentar movimiento de rotación. En este caso hablamos de un vector de orientación que va desde el origen de la partícula esférica browniana hasta un punto sobre la superficie de la esfera unitaria, que puede expresarse en coordenadas esféricas debido a la simetría de la partícula, el vector unitario correspondiente viene dado por

$$\hat{u} = \sin \theta \cos \phi \hat{i} + \sin \theta \sin \phi \hat{j} + \cos \theta \hat{k} \quad (3.2)$$

Además, podemos representar el desplazamiento sobre la superficie de la esfera unitaria mediante la diferencia de vectores unitarios

$$d\hat{u} = \hat{u} - \hat{u}' \quad (3.3)$$

el vector primado indica la posición final del eje de rotación de nuestra partícula.

Deseamos conocer la probabilidad de encontrar a la partícula en un estado con posición \vec{r} y orientación \hat{u} , es decir, calcular $P(\vec{r}, \hat{u}, t) d\vec{r} d\hat{u}$, donde $\vec{r} \in (\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$ y $\hat{u} \in (\hat{u}, \hat{u} + d\hat{u})$, cuyas

CAPÍTULO 3 FORMALISMO DE SMOLUCHOWSKI
3.1. FUNCIÓN DE DENSIDAD DE PROBABILIDAD

magnitudes de los vectores diferenciales están dadas por

$$|d\vec{r}| = dx dy dz \quad (3.4)$$

$$|d\hat{u}| = \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.5)$$

En general, debe cumplirse la condición de normalización para la probabilidad de encontrar a la partícula en un estado dado

$$\int d\vec{r} d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = 1 \quad (3.6)$$

Deseamos conocer las funciones de densidad de probabilidad, también conocidas como *funciones fase* $f = f(\vec{r}, \hat{u}) = f(\vec{X})$, al igual que cantidades promedio

$$\langle f \rangle = \int d\vec{r} d\hat{u} f(\vec{r}, \hat{u}) P(\vec{r}, \hat{u}, t) \int d\vec{X} f(\vec{X}) P(\vec{X}, t) \quad (3.7)$$

Dichas funciones fase pueden ser funciones escalares o campos vectoriales y son la contraparte microscópica de las variables macroscópicas con la condición de que son térmicamente fluctuantes, esto es, se tratan de variables estocásticas

$$\vec{X} = \vec{X}(\vec{r}, \hat{u}) \quad (3.8)$$

Es conveniente mencionar que podemos conocer el estado inicial de la partícula en un tiempo dado, lo cual nos permite trabajar con probabilidades conjuntas

$$P(\vec{r}_0, \hat{u}_0, \vec{r}_1, \hat{u}_1; t_0, t_1) d\vec{r}_0 d\hat{u}_0 d\vec{r}_1 d\hat{u}_1 = P(\vec{X}_0, t_0, \vec{X}_1, t_1) d\vec{X}_0 d\vec{X}_1 \quad (3.9)$$

y probabilidades condicionales

$$P(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0) d\vec{X} = \frac{P(\vec{X}, t, \vec{X}_0, t_0)}{P(\vec{X}_0, t_0)} d\vec{X} \quad (3.10)$$

3.2. Ecuación de Continuidad

La ecuación de continuidad es una ecuación exacta de movimiento para la densidad de probabilidad $P(\vec{r}, t)$ en términos de un flujo de probabilidad [5]. Para una partícula coloidal podemos analizar dos casos debido a su movimiento traslacional y rotacional.

Consideremos el “**número de puntos**” en un volumen arbitrario V del espacio, los cuales presentan una orientación diferente, por tanto, el número total de puntos con sus respectivas orientaciones se expresa como

$$N(t) = \int d\vec{X} P(\vec{X}, t) = \int_V d\vec{r} \int_A d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.11)$$

En donde A es una región de la superficie de nuestra partícula coloidal. Entonces la tasa de cambio de estos puntos a lo largo del tiempo es

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int d\vec{X} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{X}, t) = \int_V d\vec{r} \int_A d\hat{u} \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.12)$$

3.2.1. Ecuación de continuidad traslacional

Para el caso traslacional esta tasa de cambio puede determinarse mediante un flujo de partículas que entra y sale a través de la frontera ∂V de nuestro volumen V . Para cuantificar el flujo de entrada y salida, definimos dicho flujo como el vector $\vec{j}(\vec{r}, t)$ cuya magnitud es igual al número total de puntos por unidad de area por unidad de tiempo, el cuál es perpendicular a la dirección de \vec{j} y cuya dirección es a lo largo de la velocidad térmica local promedio de las partículas \vec{v} . Definimos el flujo a través de la frontera identificando los casos donde la partícula sale o entra del sistema, respectivamente

$$\begin{aligned} \vec{v} \cdot d\vec{S} &> 0 \\ \vec{v} \cdot d\vec{S} &< 0 \end{aligned} \quad (3.13)$$

CAPÍTULO 3 FORMALISMO DE SMOLUCHOWSKI
3.2. ECUACIÓN DE CONTINUIDAD

Por definición el flujo $\vec{j}(\vec{r}, t)$ es el vector cuya magnitud es igual al número de puntos que pasan por unidad de superficie y por unidad de tiempo

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \vec{v}(\vec{r}, t)P(\vec{r}, t) \quad (3.14)$$

La componente del flujo paralela a un elemento de superficie sobre la frontera de nuestro volumen no cambia el número de puntos dentro de V . Solo la componente perpendicular nos da un flujo de entrada y salida. Sí \hat{n} es el vector unitario perpendicular a la frontera, la componente perpendicular a lo largo de la misma será $\vec{j} \cdot \hat{n}$. Éste es el número de puntos que entran o salen de nuestro volumen V por unidad de tiempo y por unidad de área (localmente). Tomando en cuenta las contribuciones locales de superficie dS resulta que

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \oint_{\partial V} dS \hat{n}(\vec{r}) \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (3.15)$$

Sí utilizamos el Teorema Integral de Gauss en la Ec.(3.15), obtenemos

$$\int_V d\vec{r} \left[\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \right] = 0 \quad (3.16)$$

es decir, que para cualquier volumen arbitrario se cumple la igualdad

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot \vec{v}(\vec{r}, t)P(\vec{r}, t) \quad (3.17)$$

de este modo, la Ec.(3.12) en el caso traslacional (que denotaremos con Tr) se transforma en

$$\frac{dN_{Tr}(t)}{dt} = - \int_V d\vec{r} \int_A d\hat{u} \nabla \cdot [\vec{v}(\vec{r}, t)P(\vec{r}, t)] \quad (3.18)$$

3.2.2. Ecuación de continuidad orientacional

Similarmente al caso traslacional, nos interesa encontrar la expresión para el cambio en el número de puntos que entran o salen de una superficie A a través de su frontera cerrada ∂A . Si dl es una longitud infinitesimal de longitud de arco de nuestra curva ∂A , denotamos como \hat{t} al vector unitario tangencial a ∂A apuntando en sentido antihorario.

Análogamente al caso traslacional, debido a la definición dada por la Ec.(3.14) establecemos la siguiente relación

$$\vec{j} = \frac{\partial \hat{u}}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (3.19)$$

Sin embargo, la componente del flujo que presenta cambios en el número de puntos entrando o saliendo de A es la componente perpendicular a \hat{t} y localmente paralela al vector unitario de superficie. La dirección de tal vector unitario es igual a $\hat{u} \times \hat{t}$. De este modo el número total de puntos pasando a través de ∂A por unidad de tiempo es

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = \int_V d\vec{r} \oint_{\partial A} dl (\hat{u} \times \hat{t}) \cdot [P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (3.20)$$

usando las identidades vectoriales del Apéndice B, resulta que

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = - \int_V d\vec{r} \oint_{\partial A} d\vec{r} \cdot \left[P(\vec{r}, \hat{u}, t) \hat{u} \times \frac{\partial \hat{u}}{\partial t} \right] \quad (3.21)$$

utilizando el Teorema Integral de Stokes, tenemos

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = - \int_V d\vec{r} \int_A d\hat{u} \hat{u} \cdot \left[\nabla_{\hat{u}} \times \left(P(\vec{r}, \hat{u}, t) \hat{u} \times \frac{\partial \hat{u}}{\partial t} \right) \right] \quad (3.22)$$

donde

$$\nabla_{\hat{u}} = \frac{\partial}{\partial u_x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial u_y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial u_z} \hat{k} \quad (3.23)$$

Finalmente usando la identidad (colocar referencia), encontramos la expresión

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = - \int_V d\vec{r} \int_A d\hat{u} \hat{u} \times \nabla_{\hat{u}} \cdot \left[\vec{\Omega} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \quad (3.24)$$

3.2.3. Ecuación de continuidad general

De acuerdo a los resultados obtenidos, para una partícula que presenta movimiento traslacional y rotacional, la ecuación de continuidad general puede expresarse como la suma de ambas contribuciones

$$\frac{dN(t)}{dt} = \frac{dN_{Tr}(t)}{dt} + \frac{dN_A(t)}{dt} \quad (3.25)$$

Sustituyendo con las Ecs. (3.18) y (3.24) en la Ec.(3.25),

$$\frac{dN(t)}{dt} = - \int_V d\vec{r} \int_A d\hat{u} \left\{ \nabla \cdot [\vec{v}(\vec{r}, t)P(\vec{r}, t)] + \hat{R} \cdot [\vec{\Omega}P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \right\} \quad (3.26)$$

Donde se ha definido al operador de rotación \hat{R} como

$$\hat{R} = \hat{u} \times \nabla_{\hat{u}} \quad (3.27)$$

De acuerdo a la Ec.(3.26), concluimos que

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = -\nabla \cdot [\vec{v}(\vec{r}, t)P(\vec{r}, t)] - \hat{R} \cdot [\vec{\Omega}P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \quad (3.28)$$

Que corresponde a la **Ecuación de continuidad general** para una partícula que se traslada y cambia de orientación. En el caso de N partículas, la Ec.(3.28) se escribe de la siguiente manera

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t) = - \sum_{j=1}^N \left\{ \nabla_j \cdot [\vec{v}_j(\vec{r}, t)P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)] - \hat{R} \cdot [\vec{\Omega}P(\vec{r}^N, \hat{u}^N, t)] \right\} \quad (3.29)$$

3.3. Ecuación de Smoluchowski

Cuando una partícula browniana se encuentra inmersa en algún fluido, está siendo bombardeada constantemente por las moléculas del solvente que lo conforman lo cual genera no solo un movimiento de traslación adicional al movimiento propio de la partícula coloidal, también genera un movimiento de rotación. Para encontrar la ecuación de Smoluchowski, nos colocamos en el régimen difusivo, es decir, cuando los momentos traslacionales y orientacionales se han relajado, dicho de otro modo, en un determinado lapso de tiempo las fuerzas totales al igual que las torcas actuando sobre la partícula llegarán al equilibrio ;

$$\begin{aligned}\vec{F}_{total} &= \frac{d\vec{P}}{dt} = 0 \\ \vec{\tau}_{total} &= \frac{d\vec{J}}{dt} = 0\end{aligned}\tag{3.30}$$

Cabe recalcar que la fuerza total es la suma de 3 contribuciones consideradas; la fuerza hidrodinámica debido a la presencia del fluido, la fuerza de interacción debido a la presencia de otras partículas coloidales y la fuerza aleatoria browniana debido a los golpeteos por parte de las moléculas del solvente. En este sentido, la fuerza neta es de la forma:

$$\vec{F}_{total} = \vec{F}^h + \vec{F}^I + \vec{F}^{Br}\tag{3.31}$$

Asimismo para las torcas actuando sobre la partícula coloidal

$$\vec{\tau}_{total} = \vec{\tau}^h + \vec{\tau}^I + \vec{\tau}^{Br}\tag{3.32}$$

Por lo que se refiere a las fuerzas de interacción, éstas se definen como

$$\begin{aligned}\vec{F}^I &= -\nabla\Phi \\ \vec{\tau}^I &= -\hat{R}\Phi\end{aligned}\tag{3.33}$$

en donde $\Phi = \Phi(\vec{r}^N, \hat{u}^N)$ corresponde al potencial de interacción.

Como una primera aproximación de acuerdo a la Mecánica de Fluidos, la fuerza y torca

CAPÍTULO 3 FORMALISMO DE SMOLUCHOWSKI
3.3. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

hidrodinámica pueden expresarse de la siguiente manera

$$\vec{F}^h = \gamma_t \vec{v} \quad (3.34)$$

$$\vec{\tau}^h = \gamma_r \vec{\Omega}$$

Para encontrar la forma de la fuerza y torca Brownianas, basta con sustituir las expresiones (3.33) y (3.34) en las deficiones (3.31) y (3.32), cumpliendo la condición del régimen difusivo, en consecuencia

$$-\gamma_t \vec{v} - \nabla \Phi + \vec{F}^{Br} = 0 \quad (3.35)$$

$$-\gamma_r \vec{\Omega} - \hat{R} \Phi + \vec{\tau}^{Br} = 0 \quad (3.36)$$

Multiplicando y diviendo por $K_B T$ ambas ecuaciones,

$$\vec{v} = \frac{K_B T}{\gamma_t} \{-\beta \nabla \Phi + \beta \vec{F}^{Br}\} \quad (3.37)$$

$$\vec{\Omega} = \frac{K_B T}{\gamma_r} \{-\beta \hat{R} \Phi + \beta \vec{\tau}^{Br}\}$$

con

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \quad (3.38)$$

Hasta ahora hemos obtenido los parámetros necesarios en la Ec.(3.37), que corresponden a las incógnitas de la Ec.(3.28). Sustituyendo valores,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \left[\nabla \cdot D_t^0 \left(-\beta \nabla \Phi + \beta \vec{F}^{Br} \right) P \right] - \hat{R} \cdot \left[D_r^0 \left(-\beta \hat{R} \Phi + \beta \vec{\tau}^{Br} \right) P \right] \quad (3.39)$$

Sin embargo, en el equilibrio, la función densidad de probabilidad P debe tener la forma de una densidad de probabilidad de Boltzmann de acuerdo a la Mecánica Estadística, dicho de otro modo

$$P = e^{-\beta \Phi} \quad (3.40)$$

Considerando que la Ec.(3.39) consta de la parte traslacional y rotacional, analizamos cada contribución a la misma ya que debe ser cero por separado, así pues, en el equilibrio la derivada de la densidad de probabilidad debe ser cero. Analizando:

CAPÍTULO 3 FORMALISMO DE SMOLUCHOWSKI
3.3. ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI

■ Parte **traslacional**

$$\nabla \cdot D_t^0 \left(-\beta \nabla \Phi + \beta \vec{F}^{Br} \right) P = 0 \quad (3.41)$$

Teniendo en cuenta la Ec.(3.40), su gradiente puede expresarse de la siguiente manera

$$\nabla P = \nabla(e^{-\beta\Phi}) = -\beta \nabla \Phi e^{-\beta\Phi} = -\beta \nabla \Phi P \quad (3.42)$$

De tal forma que podemos identificar tales términos en la Ec.(3.41) y en el equilibrio el paréntesis debe ser cero, así

$$\nabla P = -\beta \vec{F}^{Br} P \quad (3.43)$$

Despejando para \vec{F}^{Br}

$$\vec{F}^{Br} = -K_B T \frac{\nabla P}{P} = -K_B T \nabla \ln P \quad (3.44)$$

■ Parte **rotacional**

$$\hat{R} \cdot \left[D_r^0 \left(-\beta \hat{R} \Phi + \beta \vec{\tau}^{Br} \right) \right] P = 0 \quad (3.45)$$

Al igual que la parte traslacional, debe cumplirse que la expresión en paréntesis debe ser cero en el equilibrio y que la densidad de probabilidad tiende a ser una exponencial de Boltzmann. Aplicando el operador de rotación a P

$$\hat{R}[P] = -\beta \hat{R}[\Phi] e^{-\beta\Phi} = -\beta \hat{R}[\Phi] P \quad (3.46)$$

Por tanto, despejando para $\vec{\tau}^{Br}$

$$\begin{aligned} -\beta \hat{R}[\Phi] P &= -\beta \vec{\tau}^{Br} P & (3.47) \\ \Rightarrow \hat{R}[P] &= -\beta \vec{\tau}^{Br} P \\ \Rightarrow \vec{\tau}^{Br} &= -K_B T \frac{1}{P} \hat{R}[P] \\ \therefore \vec{\tau}^{Br} &= -K_B T \hat{R}[\ln P] \end{aligned}$$

Finalmente, la Ecuación de Smoluchowski de equilibrio local (donde las fuerzas brownianas son despreciables) para N cuerpos es

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{j=1}^N \left\{ D_t^0 \nabla \cdot [\nabla_j P + \beta P \nabla_j \Phi] + D_r^0 \hat{R} \cdot [\hat{R}_j P + \beta P (\hat{R}_j[\Phi])] \right\} \quad (3.48)$$

3.4. Difusión y movimiento activo de un microneador esférico

La ecuación de movimiento para un nadador activo se puede obtener de la siguiente manera: debido a que los microneadores activo son autopropulsados, es decir, toman energía del medio circundante para moverse preferentemente en una dirección, desde luego que esto se ve reflejado en la densidad de probabilidad $P = P(\hat{u}, t)$, pues ésta no será simétrica, matemáticamente hablando $P(\hat{u}, t) \neq P(-\hat{u}, t)$. Además carecerá de fuerza de interacción entre partículas debido a que es más grande en comparación con las moléculas del fluido que componen el medio circundante. Con respecto al análisis de fuerzas, sí denotamos a $\vec{v} = v_0 \hat{u}$ como la velocidad del microneador activo, éstas serán;

$$\vec{F}^h = -\gamma_t \vec{v} + \gamma_t v_0 \hat{u} = -\gamma_t (\vec{v} - v_0 \hat{u}) \quad (3.49)$$

Recordemos que en la escala difusiva la fuerza neta es cero, así

$$\vec{F}_{total} = \vec{F}^h + \vec{F}^{Br} = 0 \quad (3.50)$$

Y utilizando la Ec.(3.44), en la Ec.(3.50), tenemos

$$-\gamma_t (\vec{v} - v_0 \hat{u}) - K_B T \nabla \ln P = 0 \quad (3.51)$$

por lo tanto

$$\vec{v} = \frac{v_0}{\gamma_t} \hat{u} - D_t^0 \nabla \ln P \quad (3.52)$$

En el caso orientacional, se aplican los mismos principios

$$\vec{\tau}_{total} = \vec{\tau}^h + \vec{\tau}^{Br} = -\gamma_r \vec{\Omega} - K_B T \hat{R}[\ln P] = 0 \quad (3.53)$$

despejando para $\vec{\Omega}$;

$$\vec{\Omega} = -D_r^0 \frac{\hat{R}[P(\vec{r}, \hat{u}, t)]}{P(\vec{r}, \hat{u}, t)} \quad (3.54)$$

CAPÍTULO 3 FORMALISMO DE SMOLUCHOWSKI
3.4. DIFUSIÓN Y MOVIMIENTO ACTIVO DE UN MICRONADADOR ESFÉRICO

Y de acuerdo a la Ec.(3.28), la ecuación de difusión para un nadador activo esférico se escribe como

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\vec{r}, \hat{u}, t)}{\partial t} &= -\nabla \cdot \left\{ \left[v_0 \hat{u} - D_t^0 \frac{\nabla P(\vec{r}, \hat{u}, t)}{P(\vec{r}, \hat{u}, t)} \right] P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right\} - \hat{R} \left[D_r^0 \frac{\hat{R}[P(\vec{r}, \hat{u}, t)]}{P(\vec{r}, \hat{u}, t)} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right] \\ &= -\nabla \cdot [v_0 \hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] + D_t^0 \nabla^2 P(\vec{r}, \hat{u}, t) + D_r^0 \hat{R}^2 [P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \end{aligned} \quad (3.55)$$

Una cantidad experimentalmente accesibles es el desplazamiento cuadrático medio $W(t)$, que para partículas esféricas autopropulsadas es (Ver Apéndice A):

$$W(t) = 6D_t^0 t + \frac{v_0^2}{D_r^0} t + \frac{v_0^2}{(2D_r^0)^2} \left[e^{-2D_r^0 t} - 1 \right] \quad (3.56)$$

- Para tiempos pequeños ($t \ll 1/D_r^0$) (Ver Apéndice D):

$$W(t) = 6D_t^0 t + v_0^2 t^2 \quad (3.57)$$

- Para tiempos grandes ($t \gg 1/D_r^0$) (Ver Apéndice B):

$$W(t) = 6D_t^0 t + \frac{v_0^2}{D_r^0} t \quad (3.58)$$

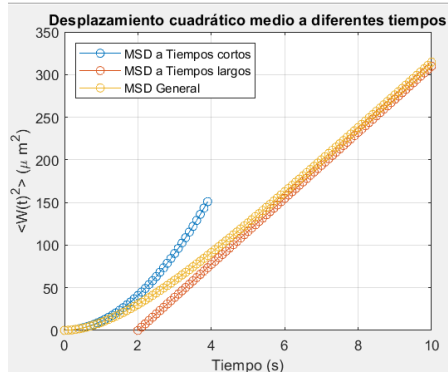
Notemos que para un micro nadador esférico con velocidad inicial $v_0 = 0$ se recupera el movimiento difusivo (movimiento pasivo), donde sólo intervienen interacciones entre moléculas del solvente con la partícula de prueba, reduciéndose a la Ecuación de Einstein para el desplazamiento cuadrático medio (2.1).

Capítulo 4

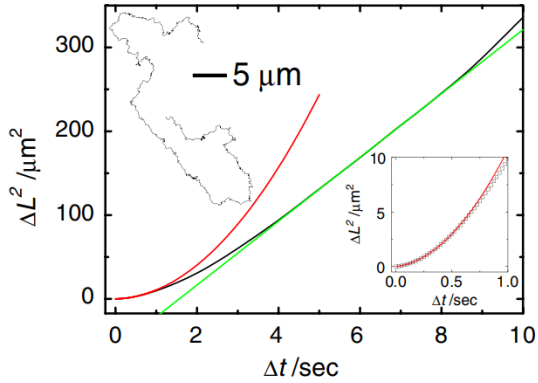
Resultados y análisis

4.1. Comparación: movimiento activo y pasivo

En el caso de micropartículas esféricas autopropulsadas cubiertas de platino con diámetros $d = 1.62 \pm 0.13 \mu\text{m}$, se tienen las siguientes magnitudes características de sus cantidades deterministas; $v_o = 3.1 \mu\text{m s}^{-1}$, $\tau_R = 3.9 \text{s}$, $D_t^0 = 0.31 \mu\text{m}^2$. De acuerdo con [14] se realizaron pruebas experimentales con éstas microesferas inmersas en agua oxigenada al 10 %, podemos emplear las Ecs.(3.56),(3.57) y (3.58), y obtener la Figura 4.1a, que coincide con la presentada en el artículo citado, vea la Figura 4.1b.



(a) MSD graficado utilizando el formalismo de Smoluchowski a diferentes escalas de tiempo



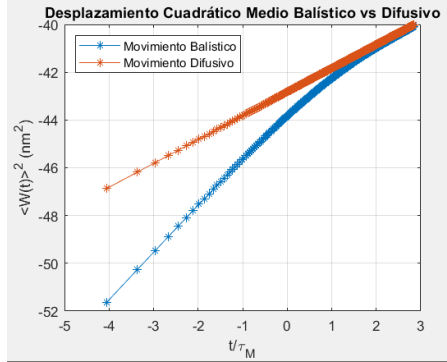
(b) MSD experimental para diferentes escalas de tiempo. Consulte [14]

Figura 4.1: Comparación del desplazamiento cuadrático medio de un micronadador activo a diferentes escalas de tiempo (Ec.3.56), para $v_o = 3.1 \mu\text{m s}^{-1}$, $\tau_R = 3.9 \text{s}$, $D_t^0 = 0.31 \mu\text{m}^2$. Consulte E.1

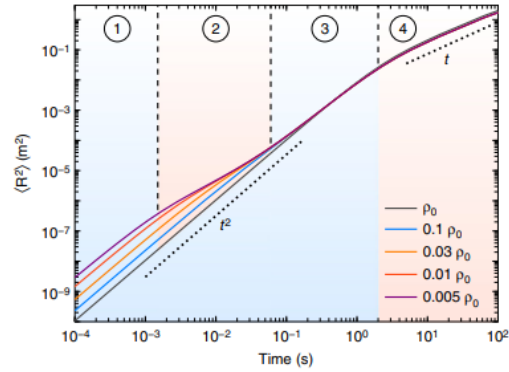
4.2. Movimiento Balístico vs Difusivo

Para la realización de esta simulación, nos enfocamos en una partícula de sílica, cuya densidad es $\rho = 2.6g/cm^3$ y radio $R = 1\mu m$, en un recipiente de agua a temperatura ambiente $T = 300K$, cuya viscosidad es de $\eta = 1cP$, que presenta solamente movimiento traslacional. Con los datos obtenidos, podemos calcular la masa de la partícula, que resultó en $m = 11pg$. Los coeficientes de fricción y difusión traslacional son $\gamma_t = 19nNs/m$, $D_t^0 = 22pm^2/s$, respectivamente.

Se utilizó una escala log-log para poder apreciar con claridad el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio, además de adimensionalizar el tiempo realizando el cociente con el tiempo de relajación de momento que en este caso corresponde a $\tau_M = 0.58\mu s$. Cuando el tiempo alcanza dicho valor, podemos observar la transición del movimiento balístico al régimen difusivo mostrado como una línea recta, la transición se da en $t/\tau_M = 1$, ver Figura 4.2a Podemos observar una gráfica del mismo estilo en [13], ver Figura 4.2b



(a) Región Balística obtenida de manera computacional



(b) Región balística obtenida de experimental de acuerdo con [15]

Figura 4.2: $\langle W(t) \rangle^2$ para un microroadador de sílica con movimiento balístico y difusivo, con pasos de tiempo de $dt = 10ns$, interacciones de $I = 10^5$ y como condiciones iniciales, la partícula está colocada en el origen. La duración de la simulación es de $10\mu s$. Ver E.5

4.3. Decaimiento Orientacional

Empleando la Ec.(C.17), podemos obtener la gráfica del desplazamiento cuadrático medio angular en función del tiempo para distintos valores de D_r^0 , los cuales fueron tomados a distintas escalas para apreciar el comportamiento. Podemos notar que para $D_r^0 \ll 1$ la orientación de la partícula tarda más tiempo en llegar a la escala difusiva y tiende a comportarse de manera lineal, por otra parte, para $D_r^0 \gg 1$, la partícula entra casi inmediatamente en la escala difusiva, cuya orientación queda a merced del ruido térmico, ver Figura 4.3

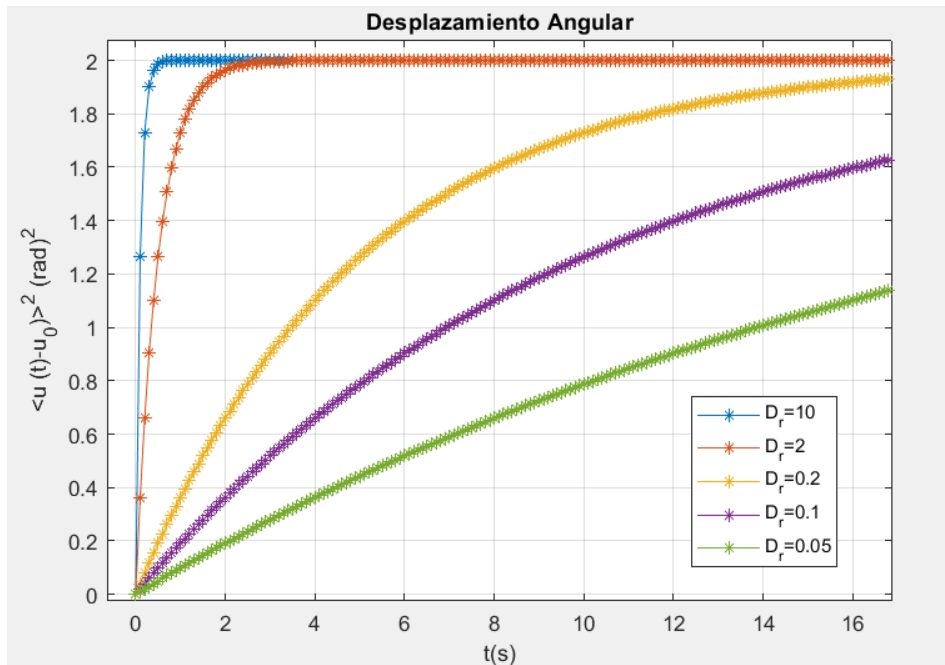


Figura 4.3: $\langle \hat{u}(t) - \hat{u}_0 \rangle^2$ para un micronadador esférico con diferentes valores de coeficiente de difusión rotacional. Consulte E.2

4.4. Caso Limite. Langevin vs Smoluchowski

Adicionalmente nos preguntamos si el modelo de Smoluchowski y Langevin coinciden en algún momento, recordando que la ecuación de Smoluchowski se escribe directamente a la escala difusiva. En este sentido podríamos compararlo con la ecuación de Langevin sobreamortiguada escrita en diferencias finitas, bajo estas condiciones estaríamos en la misma escala de tiempo.

Podemos apreciar claramente que simulando el movimiento activo con Langevin o Smoluchowski obtenemos gráficas del mismo estilo y en el caso límite donde $v = 0m/s$ nos conduce directamente al movimiento pasivo. La discrepancia entre rectas depende de las condiciones iniciales de la simulación en diferencias finitas, ver Figura 4.4

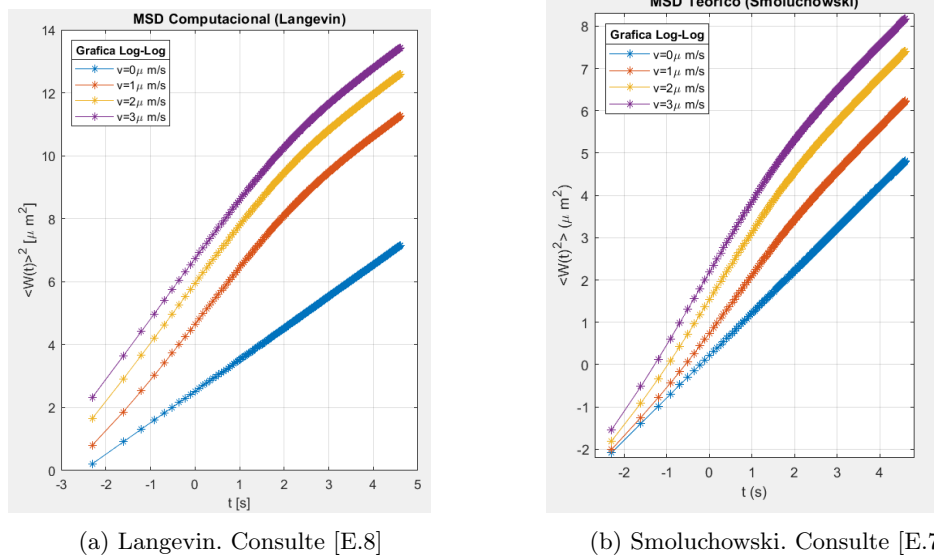
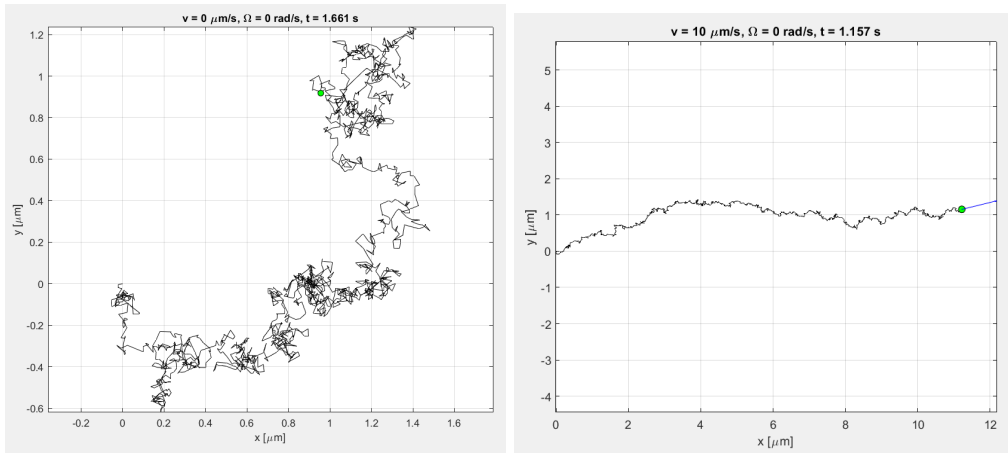


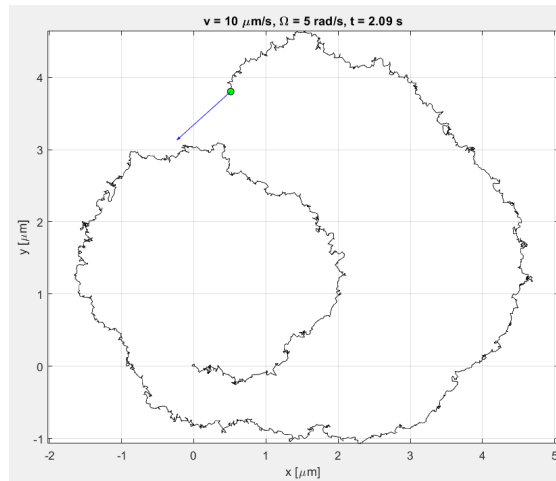
Figura 4.4: Comparación del desplazamiento cuadrático medio de un micronadador activo computacional y teóricamente, para $\tau_R = 3.9s$, $D_t^0 = 0.31\mu m^2$.

4.5. Simulaciones de un micronadador esférico

A continuación podemos observar los diferentes tipos de movimiento para un micronadador activo cuando tiene diferentes velocidades traslacionales y angulares, Como puede verse en las figuras 4.5a,4.5b,4.5c.



(a) Micronadador esférico con $v = 0\mu\text{m/s}$, $\Omega = 0\text{rad/s}$, (b) Micronadador esférico con $v = 10\mu\text{m/s}$, $\Omega = 0\text{rad/s}$



(c) Micronadador esférico con $v = 10\mu\text{m/s}$, $\Omega = 5\text{rad/s}$

Figura 4.5: Diferentes movimientos para un micronadador esférico para $I = 10^6, \Delta t = 10^{-3} \text{ s}, R = 1 \mu\text{m}, T = 300 \text{ K}, \eta = 0.001 \text{ cP}$

Conclusiones

En este trabajo se abordó el problema de un micronadador esférico activo en condiciones de laboratorio, cuya tarea era estudiar su movimiento a partir del modelo de Smoluchowski y Langevin bajo diferentes condiciones de velocidad traslacional y rotacional junto con el desplazamiento cuadrático medio como una medida de exploración de su entorno, tanto teórica como computacionalmente. De acuerdo con los resultados podemos decir que todos los propósitos planteados fueron realizados de manera exitosa, ya que, se obtuvieron las ecuaciones de movimiento correspondientes a cada modelo, de las cuales calculamos las funciones para el desplazamiento cuadrático medio orientacional y traslacional presentes en las gráficas obtenidas para diferentes escalas de tiempo, al igual que la realización de simulaciones en tiempo real para la observación de las trayectorias en diferentes tipos de movimiento. Podemos concluir que el formalismo de Smoluchowski nos permite trabajar con N partículas a través de la función de densidad de probabilidad, el hecho de que nos imponga directamente la escala difusiva permite que la propuesta de una exponencial de Boltzmann para la función de densidad de probabilidad recree el desplazamiento cuadrático medio como un caso general, y en particular el de un micronadador esférico activo, donde están presentes las contribuciones traslaciones y orientacionales. Al encontrar la forma del desplazamiento cuadrático medio fue posible realizar aproximaciones de acuerdo con las escalas de tiempo. Entendiendo el tiempo de relajación como el tiempo necesario para que la partícula pierda todo su momento lineal y angular, se pueden distinguir dos casos: para la escala de tiempos cortos, el tiempo t es mucho menor que el tiempo de relajación τ_R por lo cuál puede aplicarse una serie de Taylor y reducir la ecuación del MSD; para la escala de tiempos largos se toma el caso contrario y debe considerarse que al transcurrir el tiempo el sistema se ha relajado por completo, por tanto, encontrar el tiempo de relajación nos permite distinguir las dos regiones de movimiento activo y difusivo, entendiéndolo como un tiempo de transición. Por esta razón se encuentra que el MSD orientacional tiende a una meseta, ya que, al relajarse el sistema las contribuciones orientacionales dependen del ruido térmico que en promedio son cero debido a su naturaleza aleatoria.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS
4.5. SIMULACIONES DE UN MICRONADADOR ESFÉRICO

El modelo de Langevin implementado con ecuaciones en diferencias finitas nos permitió analizar el comportamiento del movimiento balístico, región que no aparece con el modelo de Smoluchowski debido a que en la escala difusiva la fuerza neta es cero. En esta región, el movimiento depende de la masa y tiende al movimiento difusivo, es decir, cuando la partícula inicia su movimiento “sabe” que tiene masa y conforme avanza en el tiempo “pierde memoria de su masa” comportándose como un objeto puntual. Finalmente, las gráficas obtenidas tienen el mismo comportamiento que en las recientes investigaciones presentes en la bibliografía para la parte experimental, computacional y teórica, corroborando con éxito todos los objetivos del presente trabajo.

Apéndice A

Desplazamiento

Cuadrático Medio (MSD, por sus siglas en inglés)

A.1. Ecuación diferencial MSD

Para encontrar el desplazamiento cuadrático medio, multiplicamos la Ec.(3.26) por el factor $\int d\vec{r} \oint d\hat{u} r^2$, entonces

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int d\vec{r} \oint d\hat{u} r^2 P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right) = \int d\vec{r} \oint d\hat{u} r^2 \frac{\partial}{\partial t} P(\vec{r}, \hat{u}, t) = \frac{dW(t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \langle r^2 \rangle \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{dW(t)}{dt} &= - \int d\vec{r} \oint d\hat{u} r^2 \nabla \cdot [v_0 \hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \\ &\quad + D_t^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} r^2 \nabla^2 P(\vec{r}, \hat{u}, t) \\ &\quad + D_r^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} r^2 \hat{R}^2 P(\vec{r}, \hat{u}, t) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Usando las siguientes identidades

$$\int d\vec{r} f(\vec{r}) \nabla \cdot \vec{G}(\vec{r}) = - \int d\vec{r} \vec{G}(\vec{r}) \cdot \nabla f(\vec{r}) \quad (\text{A.3})$$

$$\int d\vec{r} f(\vec{r}) \nabla^2 g(\vec{r}) = \int g(\vec{r}) \nabla^2 f(\vec{r}) \quad (\text{A.4})$$

$$\oint d\hat{u} f(\hat{u}) \hat{R}^2 g(\hat{u}) = \oint d\hat{u} g(\hat{u}) \hat{R}^2 f(\hat{u}) \quad (\text{A.5})$$

**APÉNDICE A DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO (MSD, POR SUS
SIGLAS EN INGLÉS)**
A.1. ECUACIÓN DIFERENCIAL MSD

Identificamos para el caso traslacional

$$f(\vec{r}) = r^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{G}(\vec{r}) = \hat{u}P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (\text{A.7})$$

$$g(\vec{r}) = P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (\text{A.8})$$

Mientras que para el caso rotacional

$$f(\hat{u}) = r^2 \quad (\text{A.9})$$

$$g(\hat{u}) = P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (\text{A.10})$$

De este modo la Ec.(A.2), se convierte en

$$\begin{aligned} \frac{dW(t)}{dt} &= \int d\vec{r} \oint d\hat{u} [v_0 \hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \cdot [\nabla r^2] \\ &+ D_t^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \nabla^2 r^2 \\ &+ D_r^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \hat{R}^2 r^2 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Sin embargo

$$\nabla r^2 = \frac{\partial}{\partial r_k} r_i r_i = r_i \frac{\partial r_i}{\partial r_k} + \frac{\partial r_i}{\partial r_k} r_i = 2r_i \frac{\partial r_i}{\partial r_k} = 2r_i \delta_{ki} = 2r_i \delta_{ii} = 2r_i = 2\vec{r} \quad (\text{A.12})$$

Usando la Ec.(A.12), podemos calcular

$$\nabla^2 r^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_k^2} r_i r_i = \frac{\partial}{\partial r_k} \left[\frac{\partial}{\partial r_k} (r_i r_i) \right] = \frac{\partial}{\partial r_k} 2r_i \delta_{ki} = 2\delta_{ik} \delta_{ki} = 2\delta_{ii} = 2(3) = 6 \quad (\text{A.13})$$

Donde $i = x, y, z$. Por otro lado

$$\hat{R}^2[r^2] = 0 \quad (\text{A.14})$$

Así

$$\Rightarrow \frac{\partial W(t)}{\partial t} = 2v_0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} [\hat{u} \cdot \vec{r}] P(\vec{r}, \hat{u}, t) + 6D_t^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \quad (\text{A.15})$$

Usando las definiciones (C.2) y (3.7) en la Ec.(A.15), finalmente llegamos a la ecuación diferencial

para el MDS.,

$$\therefore \frac{dW(t)}{dt} = 2v_0 \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle (t) + 6D_t^0 \quad (\text{A.16})$$

A.2. Cálculo para $\langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle$

Queremos encontrar una expresión para $\langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle$ para ello multiplicamos la Ec.(3.55) con el factor $\hat{u} \cdot \vec{r}$ en ambos lados, por consiguiente

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int d\vec{r} \oint d\hat{u} \hat{u} \cdot \vec{r} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right) &= -v_0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} (\hat{u} \cdot \vec{r}) \nabla \cdot [\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \\ &+ D_t^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} (\hat{u} \cdot \vec{r}) \nabla^2 P(\vec{r}, \hat{u}, t) \\ &+ D_r^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} (\hat{u} \cdot \vec{r}) \hat{R}^2 [P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Nuevamente usando las identidades (A.3),(A.4) y (A.5), obtenemos una expresión tratable

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int d\vec{r} \oint d\hat{u} \hat{u} \cdot \vec{r} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \right) &= v_0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} [\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t)] \nabla \cdot (\hat{u} \cdot \vec{r}) \\ &+ D_t^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) \nabla^2 (\hat{u} \cdot \vec{r}) \\ &+ D_r^0 \int d\vec{r} \oint d\hat{u} P(\vec{r}, \hat{u}, t) (\hat{R}^2 \cdot \hat{u}) \cdot \vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Dado que \hat{u} es un vector unitario constante

$$\nabla(\hat{u} \cdot \vec{r}) = \hat{u} \cdot \nabla \vec{r} = \hat{u} \quad (\text{A.19})$$

Además, es claro que

$$\nabla^2 \vec{r} = 0 \quad (\text{A.20})$$

Y usando la siguiente identidad

$$\hat{R}^2 \cdot \hat{u} = -2\hat{u} \quad (\text{A.21})$$

Sí en la Ec.(A.26) también usamos la definición (3.7), ésta se reduce a

$$\frac{d \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle}{dt} = v_0 + 2D_r^0 \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle (t) \quad (\text{A.22})$$

**APÉNDICE A DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO (MSD, POR SUS
SIGLAS EN INGLÉS)**
A.3. EXPRESIÓN PARA EL MSD

Asumiendo que en $t = 0$ la partícula se encuentra en el origen $\vec{r}(0) = 0$, podemos resolver fácilmente la ecuación diferencial de la siguiente manera:

Multiplicando por $2D_r^0/2D_r^0$ el lado izquierdo de la ecuación y despejando para separar las variables $\langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle$ y t se tiene

$$-\frac{1}{2D_r^0} \frac{d(-2D_r^0 \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle)}{v_0 - 2D_r^0 \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle (t)} = dt \quad (\text{A.23})$$

haciendo el cambio de variable $u = v_0 - 2D_r^0 \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle (t) \Rightarrow du = d(-2D_r^0 \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle)$ la ecuación adopta la forma

$$-\frac{1}{2D_r^0} \frac{du}{u} = dt \Rightarrow d \ln u = -2D_r^0 dt \quad (\text{A.24})$$

Regresando a las variables dependientes del tiempo e integrando en el intervalo $[0, t]$

$$\ln[v_0 - 2D_r^0 \langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle (t)] - \ln v_0 = -2D_r^0 t \quad (\text{A.25})$$

Aplicando exponencial a ambos lados de la Ec.(A.25) y despejando para $\langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle$, finalmente

$$\langle \hat{u} \cdot \vec{r} \rangle = \frac{v_0}{2D_r^0} \left(1 - e^{-2D_r^0 t}\right) \quad (\text{A.26})$$

A.3. Expresión para el MSD

Con los resultados obtenidos podemos sustituir la Ec.(A.26) en la Ec.(A.16), por ende

$$\frac{dW(t)}{dt} = 6D_t^0 + \frac{v_0^2}{D_r^0} \left(1 - e^{-2D_r^0 t}\right) \quad (\text{A.27})$$

integrando en el intervalo $[0, t]$, es fácil ver que

$$W(t) = 6D_t^0 t + \frac{v_0^2}{D_r^0} t + \frac{v_0^2}{2(D_r^0)^2} \left[e^{-2D_r^0 t} - 1\right] \quad (\text{A.28})$$

Que corresponde a la expresión analítica para el desplazamiento cuadrático medio que estábamos buscando.

Apéndice B

Álgebra del Movimiento Balístico

Tenemos la ecuación

$$m\ddot{x}(t) = -\gamma\dot{x}(t) + \vec{f}_R(t) \quad (\text{B.1})$$

Sustituyendo las expresiones (2.26) y (2.36), junto con el proceso de Wiener para la parte aleatoria

$$\begin{aligned} m \left(\frac{x_i - 2x_{i-1} + x_{i-2}}{(\Delta t)^2} \right) &= -\gamma \left(\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} \right) + \frac{\sqrt{2K_B T \gamma}}{\sqrt{\Delta t}} l_i \\ \Rightarrow mx_i - m2x_{i-1} + mx_{i-2} &= -\gamma x_i \Delta t + \gamma x_{i-1} \Delta t + \sqrt{2K_B T \gamma} (\Delta t)^{3/2} l_i \\ \Rightarrow (m + \gamma \Delta t)x_i &= (m2 + \gamma \Delta t)x_{i-1} - mx_{i-2} + \sqrt{2K_B T \gamma} (\Delta t)^{3/2} w_i \\ \Rightarrow x_i &= \frac{(m2 + \gamma \Delta t)}{(m + \gamma \Delta t)} x_{i-1} - \frac{m}{(m + \gamma \Delta t)} x_{i-2} + \frac{\sqrt{2K_B T \gamma}}{(m + \gamma \Delta t)} (\Delta t)^{3/2} l_i \\ \Rightarrow x_i &= \frac{(2 + \gamma \Delta t/m)}{(1 + \gamma \Delta t/m)} x_{i-1} - \frac{1}{(1 + \gamma \Delta t/m)} x_{i-2} + \frac{\sqrt{2K_B T \gamma}}{m(1 + \gamma \Delta t/m)} (\Delta t)^{3/2} l_i \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Apéndice C

Desplazamiento Angulares

C.1. Cálculo para $\langle \cos \theta \rangle$

Para encontrar la dependencia temporal de $\langle \cos \theta \rangle$, necesitaremos la función de distribución orientacional $P(\theta, t)$, correspondiente a la probabilidad de que el vector unitario se encuentre en determinada orientación al tiempo t .

En este punto podemos auxiliarnos de la ecuación de difusión aplicada al caso orientacional

$$\frac{\partial P(\theta, t)}{\partial t} = D_r^0 \nabla^2 P(\theta, t) \quad (\text{C.1})$$

Como el vector de orientación se mueve en la superficie de nuestra partícula coloidal, suponiendo un radio unitario $r = 1$, la condición de normalización se escribe de la siguiente manera

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(\theta, t) r^2 \sin \theta d\theta d\phi = 2\pi \int_0^\pi P(\theta, t) \sin \theta d\theta = 1 \quad (\text{C.2})$$

Que de acuerdo a la Ec.(3.7), podemos escribir

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(\theta, t) \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi = 2\pi \int_0^\pi P(\theta, t) \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (\text{C.3})$$

Debemos encontrar una ecuación diferencial en función del tiempo para $\langle \cos \theta \rangle$, por ende, derivamos la Ec.(C.3) respecto al tiempo

$$\frac{d \langle \cos \theta \rangle}{dt} = 2\pi \int_0^\pi \frac{\partial P(\theta, t)}{\partial t} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (\text{C.4})$$

APÉNDICE C DESPLAZAMIENTO ANGULARES
C.1. CÁLCULO PARA $\langle \cos \theta \rangle$

Utilizando la Ec.(C.1) dentro de la integral

$$\frac{d \langle \cos \theta \rangle}{dt} = 2\pi D_r^0 \int_0^\pi \nabla^2 P(\theta, t) \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (C.5)$$

Recordando la expresión para el Laplaciano en coordenadas esféricas

$$\nabla^2 P(\theta, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 P}{\partial \phi^2} \quad (C.6)$$

En nuestro caso, solamente sobrevive la parte angular respecto θ , siendo cero los términos restantes, así

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \cos \theta \rangle}{dt} &= 2\pi D_r^0 \int_0^\pi \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) \sin \theta \cos \theta d\theta \\ &= 2\pi D_r^0 \int_0^\pi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) \cos \theta d\theta \end{aligned} \quad (C.7)$$

Realizando integración por partes, donde

$$u = \cos \theta \Rightarrow du = -\sin \theta d\theta \quad (C.8)$$

$$dv = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) \Rightarrow v = \sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \quad (C.9)$$

$$\int_0^\pi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) \cos \theta d\theta = \left[\cos \theta \sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right]_0^\pi - \int_0^\pi \sin^2 \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} d\theta \quad (C.10)$$

Nuevamente integramos por partes, tomando las variables

$$u = \sin^2 \theta \Rightarrow du = 2 \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (C.11)$$

$$dv = \frac{\partial P}{\partial \theta} d\theta \Rightarrow v = P(\theta, t) \quad (C.12)$$

La segunda integral se reduce a

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \sin^2 \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} d\theta &= [\sin^2 \theta P(\theta, t)]_0^\pi - 2 \int_0^\pi P(\theta, t) \sin \theta \cos \theta d\theta \\ &= -\frac{1}{\pi} 2\pi \int_0^\pi P(\theta, t) \sin \theta \cos \theta d\theta = -\frac{1}{\pi} \langle \cos \theta \rangle \end{aligned} \quad (C.13)$$

APÉNDICE C DESPLAZAMIENTO ANGULARES
C.1. CÁLCULO PARA $\langle \cos \theta \rangle$

donde identificamos la definición de $\langle \cos \theta \rangle$, correspondiente a la Ec.(C.3), llegando a la igualdad

$$\int_0^\pi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) \cos \theta d\theta = -\frac{1}{\pi} \langle \cos \theta \rangle \quad (\text{C.14})$$

Sustituyendo (C.14) en (C.7) obtenemos la ecuación diferencial

$$\frac{d \langle \cos \theta \rangle}{dt} = -2D_r^0 \langle \cos \theta \rangle \quad (\text{C.15})$$

Podemos apreciar que la expresión anterior puede resolverse fácilmente como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \cos \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} &= -2D_r^0 dt \\ \Rightarrow \ln \langle \cos \theta \rangle &= -2D_r^0 t \\ \Rightarrow \langle \cos \theta \rangle &= \exp[-2D_r^0 t] = \exp[-t/\tau_{RR}] \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

Finalmente la expresión para los desplazamiento angulares es

$$\langle (\hat{u}(t) - \hat{u}_0)^2 \rangle = 2 - 2 \exp[-t/\tau_{RR}] = 2(1 - \exp[-t/\tau_{RR}]) \quad (\text{C.17})$$

C.2. Aproximación a tiempos largos $W(t)$

Al obtener una equivalencia del $\langle \cos \theta \rangle$ en términos de una función exponencial podemos hacer la siguiente aproximación para $t \gg 1/D_r^0$, analizando la Ec.(3.56). El hecho de que al pasar el tiempo la exponencial tiende a ser cero, tiene la consecuencia física de que en la escala difusiva el ruido térmico tiende a aleatorizar la dirección de la partícula, por tanto, es igualmente probable que se encuentre en cualquier dirección. Así

$$W(t) = 6D_t^0 t + \frac{v_0^2}{D_r^0} t - \frac{v_0^2}{(2D_r^0)^2} \quad (\text{C.18})$$

En este punto, debido a que $t \gg 1/D_r^0$, podemos despreciar el término constante para reducir nuestra ecuación

$$W(t) = 6D_t^0 t + \frac{v_0^2}{D_r^0} t = 6 \left(D_t^0 + \frac{v_0^2}{6D_r^0} \right) t = 6D_{eff} t \quad (\text{C.19})$$

Donde hemos definido el coeficiente de fricción efectivo

$$D_{eff} = D_t^0 + \frac{v_0^2}{6D_r^0} \quad (\text{C.20})$$

Apéndice D

Serie de Taylor

La expansión de Taylor es una herramienta muy poderosa para obtener una representación en serie de potencias de funciones.

Sí asumimos una función $f(x)$ infinitamente diferenciable en un intervalo $a \leq x \leq b$, ésta puede escribirse como serie de potencias de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} f(x) &= f(a) + (x-a)f'(a) + \frac{(x-a)^2}{2!}f''(a) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

D.1. Función Exponencial

Sea $f(x) = e^x$. Diferenciando y tomando $a = 0$, tenemos $f^{(n)}(0) = 1$ para toda $n = 1, 2, 3, \dots$

Entonces

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (\text{D.2})$$

haciendo el cambio $x \rightarrow -x$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^n}{n!} \quad (\text{D.3})$$

Es de nuestro interés considerar el límite a tiempos cortos $t \ll 1/D_r^0 \Rightarrow tD_r^0 \ll 1$, tomando $-x = -2D_r^0 t$, analizamos el término

$$\exp[-2D_r^0 t] = 1 - 2D_r^0 t + \frac{(-2D_r^0 t)^2}{2!} + \frac{(-2D_r^0 t)^3}{3!} + \dots = \quad (\text{D.4})$$

APÉNDICE D SERIE DE TAYLOR
D.1. FUNCIÓN EXPONENCIAL

Donde las contribuciones de orden superior al cuadrático se vuelven despreciables, por tanto, a tiempos cortos

$$\exp[-2D_r^0 t] - 1 = \left(1 - 2D_r^0 t + \frac{(-2D_r^0 t)^2}{2!}\right) - 1 = -2D_r^0 t + 2(D_r^0)^2 t^2 \quad (\text{D.5})$$

Sustituyendo (D.5) en (A.28), obtenemos el desplazamiento cuadrático medio a tiempos cortos

$$\begin{aligned} W(t) &= 6D_t^0 t + \frac{v_0^2}{D_r^0} t + \frac{v_0^2}{2(D_r^0)^2} [-2D_r^0 t + 2(D_r^0)^2 t^2] \\ &= 6D_t^0 t + \frac{v_0^2}{D_r^0} t - \frac{v_0^2}{D_r^0} t + v_0^2 t^2 \\ &= 6D_t^0 t + v_0^2 t^2 \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Apéndice E

Códigos de simulación en Matlab y Python

E.1. Desplazamiento Cuadrático Medio a Diferentes Tiempos

```
1 function X=DCMTC(D,V,tau)
2     t1=0:0.1:3.9;
3     DeltaTC=6*D*t1+(V.^2)*(t1.^2);
4     plot(t1,DeltaTC,'*')
5     hold on;
6     t2=3.9:0.1:10;
7     DeltaTL=(6*D+(V.^2)*tau)*t2;
8     plot(t2,DeltaTL,'*')
9     hold on;
10    t=0:0.1:10;
11    DeltaL=6*D*t+(V.^2)*(tau.^2)*(1/2)*((2*t/tau)+exp(-2*t/tau)-1);
12    plot(t,DeltaL,'*')
13    hold on
14    legend('Tiempos cortos','Tiempos largos','MSD','Location','northwest')
15    xlabel('Tiempo t')
16    ylabel('<math>\langle W(t) \rangle^2 [\mu m^2]</math>')
17    title('Desplazamiento cuadrático medio a diferentes tiempos')
```

Figura E.1: Código para desplazamiento cuadrático medio en Matlab

E.2. Decaimiento Orientacional

```
1 function []=Rot(tau,tau1,tau2,tau3,tau4)
2 t=0:0.1:500;
3 Dr=1/tau;
4 Dr1=1/tau1;
5 Dr2=1/tau2;
6 Dr3=1/tau3;
7 Dr4=1/tau4;
8 Ori=2*(1-exp(-t/tau));
9 Ori1=2*(1-exp(-t/tau1));
10 Ori2=2*(1-exp(-t/tau2));
11 Ori3=2*(1-exp(-t/tau3));
12 Ori4=2*(1-exp(-t/tau4));
13 plot(t,Ori,'-*')
14 hold on
15 plot(t,Ori1,'-*')
16 hold on
17 plot(t,Ori2,'-*')
18 hold on
19 plot(t,Ori3,'-*')
20 hold on
21 plot(t,Ori4,'-*')
22 xlim([0 50])
23 ylim([-1 5])
24 grid on
25 legend('D_{r}=10','D_{r}=2','D_{r}=0.2','D_{r}=0.1','D_{r}=0.05','southeast')
26 xlabel('t(s)')
27 ylabel('<u>(t)-u_{0}>^2 (rad)')
28 title('Desplazamiento Angular')
```

Figura E.2: Código para el Decaimiento Orientacional en Matlab

E.3. Movimiento de partículas en escala difusiva

```
1 %Programa que simula N partículas en la escala difusiva
2 function [X,Y,Z,t,D]=MovDN(P,N,dt,X0,Y0,Z0,R,T,Vis)
3 K=1.38e-23;
4 D=K*T/(6*pi*R*Vis);
5 X(1)=X0;
6 Y(1)=Y0;
7 Z(1)=Z0;
8 for p=1:1:P
9     for n=1:1:N
10        X(n+1)= X(n)+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
11        end
12        for n=1:1:N
13            Y(n+1)= Y(n)+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
14            end
15            for n=1:1:N
16                Z(n+1)= Z(n)+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
17                end
18            t=(0:dt:(N-1)*dt); %Tiempo total transcurrido
19            plot3(X,Y,Z,'linewidth',1)
20            hold on
21        end
22        xlabel('x(t)')
23        ylabel('y(t)')
24        zlabel('z(t)')
25        title('Movimiento Browniano en Escala Difusiva')
26        lgd=legend('Partícula 1','Partícula 2','Partícula 3','Partícula 4','Partícula 5','Location','northeast');
27        lgd.Title.String = 'Trayectorias Brownianas';
```

Figura E.3: Código para el movimiento difusivo de partículas en Matlab

E.4. Movimiento de una partícula en escala difusiva

```
1 %Programa que simula el movimiento browniano en 3D en la escala difusiva
2 function [X, Y, Z, t, D]=MovD(N, dt, X0, Y0, Z0, R, T, Vis)
3 K=1.38e-23;
4 D=K*T/(6*pi*R*Vis);
5 X(1)=X0;
6 Y(1)=Y0;
7 Z(1)=Z0;
8 for n=1:1:N
9     X(n+1)= X(n)+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
10 end
11 for n=1:1:N
12     Y(n+1)= Y(n)+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
13 end
14 for n=1:1:N
15     Z(n+1)= Z(n)+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
16 end
17 t=(0:dt:(N-1)*dt); %Tiempo total transcurrido
18 plot3(X,Y,Z,'red','linewidth',1)
19 hold on
20 plot3(X(1),Y(1),Z(1),'ob','LineWidth',8)
21 hold on
22 plot3(X(n+1),Y(n+1),Z(n+1),'ok','LineWidth',8)
23 xlabel('x(t)')
24 ylabel('y(t)')
25 zlabel('z(t)')
26 title('Movimiento Browniano en Escala Difusiva')
27 legend({'Trayectoria Browniana','Punto inicial','Punto final'},'Location','northeast');
28 lcd = legend;
```

Figura E.4: Código para el movimiento difusivo de una partícula en Matlab

E.5. Movimiento Balístico vs Difusivo

```

1  function [] = DCM(N,dt,R,d,T,Vis)
2  -   Y=zeros;
3  -   X=zeros;
4  -   X(1)=0;
5  -   Y(1)=0;
6  -   Y(2)=0;
7  -   K=1.38e-23;
8  -   m=4/3*pi*R^3*d;
9  -   D=K*T/(6*pi*R*Vis);
10 -   gamma=6*pi*R*Vis;
11 -   tau=m/gamma;
12 -   for n=3:1:N %Movimiento balístico/inercial
13 -       Y(n) = ((2+dt*(gamma/m))/(1+dt*(gamma/m))*Y(n-1)) - ((1/(1+dt*(gamma/m)))*Y(n-2)) ...
14 -           + ((sqrt(2*K*T*gamma))*(dt)^(3/2))*randn(1,1)/(m*(1+dt*(gamma/m)));
15 -   end
16 -   for n=1:1:N %movimiento difusivo
17 -       X(n+1) = X(n)+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
18 -   end
19 -   for n = 0:1:sqrt(length(Y))
20 -       DCM(n+1) = mean((Y(n+1:end)-Y(1:end-n)).^2);
21 -   end
22 -   for n = 0:1:sqrt(length(X))
23 -       DCM1(n+1) = mean((X(n+1:end)-X(1:end-n)).^2);
24 -   end
25 -   t = dt*(0:1:length(DCM)-1);
26 -   t1 = dt*(0:1:length(DCM1)-1);
27 -   figure
28 -   plot(log(t/tau),log(DCM),'-*')
29 -   hold on
30 -   plot(log(t1/tau),log(DCM1),'-*')
31 -   legend('Movimiento Balístico','Movimiento Difusivo','Location','northwest')
32 -   xlabel('t/\tau_{M}')
33 -   ylabel('<W(t)>^{2} (nm^2)')
34 -   title('Desplazamiento Cuadrático Medio Balístico vs Difusivo')

```

Figura E.5: Código para el movimiento difusivo vs balístico de un micronadador esférico en Matlab

E.6. Lanvegin vs Smoluchowski

```

1  function X=SmoAc(D,tau)
2  -   t=0:0.1:100;
3  -   for i=0:1:3
4  -       DeltaL=4*D*t+(i.^2)*(tau.^2)*(1/2)*((2*t/tau)+exp(-2*t/tau)-1);
5  -       plot(log(t),log(DeltaL),'-*)
6  -       hold on
7  -   end
8  -   legend('v=0\mu m/s','v=1\mu m/s','v=2\mu m/s','v=3\mu m/s','Location','northwest')
9  -   xlabel('t (s)')
10 -   ylabel('<W(t)^{2}> (\mu m^2)')
11 -   title('MSD Teórico (Smoluchowski)')
12 -   leg = legend('show');
13 -   title(leg,'Grafica Log-Log')
14 -   grid on
15 -   %SmoAc(0.31,3.9)

```

Figura E.6: Código para el modelo de Smoluchowski de un micronadador esférico, en Matlab.

```

1  function [] = DCMAC(N,dt,tau,Dt)
2  -   Y=zeros;
3  -   X=zeros;
4  -   X(1)=0;
5  -   Y(1)=0;
6  -   Z(1)=0;
7  -   Omega=0;
8  -   Dr=1/tau;
9  -   for i=0:1:3
10 -       for n=1:1:N %movimiento difusivo
11 -           Z(n+1)= Z(n)+Omega*dt+sqrt(2*Dr*dt)*randn(1,1);
12 -       end
13 -       for n=1:1:N %movimiento difusivo
14 -           X(n+1)= X(n)+i*cos(Z(n))+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
15 -       end
16 -       for n=1:1:N %movimiento difusivo
17 -           Y(n+1)= Y(n)+i*sin(Z(n))+sqrt(2*D*dt)*randn(1,1);
18 -       end
19 -       for n = 0:1:sqrt(length(Y))
20 -           DCM(n+1) = mean((X(n+1:end)-X(1:end-n)).^2+(Y(n+1:end)-Y(1:end-n)).^2);
21 -       end
22 -       t1 = dt*(0:1:length(DCM)-1);
23 -       plot(log(t1),log(DCM),'-*)
24 -       hold on
25 -   end
26 -   legend('v=0\mu m/s','v=1\mu m/s','v=2\mu m/s','v=3\mu m/s','Location','northwest')
27 -   xlabel('t [s]')
28 -   ylabel('<W(t)>^{2} [\mu m^2]')
29 -   title('MSD Computacional (Langevin)')
30 -   leg = legend('show');
31 -   title(leg,'Grafica Log-Log')
32 -   grid on

```

Figura E.7: Código para el modelo de Lanvegin de un micronadador esférico, en Matlab.

E.7. Simulación: movimiento de un micronadador esférico

```
1 function [x,t,DT,DR] = SimBrow(N,dt,x0,R,T,eta,V,W)
2 kB = 1.38e-23; % Constante de Boltzmann [J/K]
3 gamma = 6*pi*R*eta; % Coeficiente de Friccion [Ns/m]
4 DT = kB*T/gamma; % Coeficiente de Difusion Traslacional [m^2/s]
5 DR = 6*DT/(8*R^2); % Coeficiente de Difusion Traslacional rotacional [rad^2/s]
6 x(1,:) = x0; % condicion inicial (position)
7 theta = 0; % condicion inicial (angle)
8 tau=1/DR;
9 for n = 1:1:N
10 x(n+1,:) = x(n,:) + sqrt(2*DT*dt)*randn(1,2);
11 theta = theta + sqrt(2*DR*dt)*randn(1,1);
12 theta = theta + dt*W;
13 x(n+1,:) = x(n+1,:) + dt*V*[cos(theta) sin(theta)];
14 vx=V*cos(theta);
15 vy=V*sin(theta);
16 cla
17 hold on
18 plot(x(1:n+1,1)*1e6,x(1:n+1,2)*1e6,'k')
19 plot(x(n+1,1)*1e6,x(n+1,2)*1e6,'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g')
20 or=quiver(x(n+1,1)*1e6,x(n+1,2)*1e6,vx*1e6,vy*1e6,0.1);
21 c=or.Color;
22 or.Color='blue';
23 axis equal square
24 title(['v = ' num2str(V*1e6) ' \num/s, '\Omega = ' num2str(W) ' rad/s, 't = ', num2str(dt*(n+1)) ' s'])
25 xlabel('x [\num]')
26 ylabel('y [\num]')
27 box on
28 axis equal
29 grid on
30 drawnow();
31 end
32 t = [0:dt:(N-1)*dt];
```

Figura E.8: Código para el movimiento de un micronadador esférico activo, en Matlab.

E.8. Caminante Aleatorio 1D

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import matplotlib
3 import numpy as np
4 def CaminataAleatoria(N,x0):
5     Trayectoria=np.zeros(N)
6     Trayectoria[0]=x0
7     for i in range (1,N):
8         Trayectoria[i]=Trayectoria[i-1]+np.sqrt(dt)*np.random.choice([-1,1],p=[0.5,0.5])
9     return Trayectoria
10
11 def Tiempo(N,dt):
12     tiempo=np.zeros(N)
13     tiempo[0]=0
14     for i in range (1,N):
15         tiempo[i]=tiempo[i-1]+dt*i
16     return tiempo
17 N=10000
18 dt=0.1
19 CA=CaminataAleatoria(N,0)
20 TiempoTranscurrido=Tiempo(N,dt)
21 plt.title('Caminata Aleatoria')
22 plt.xlabel('Pasos x')
23 plt.ylabel('Posición')
24 plt.plot(TiempoTranscurrido,CA)
25 plt.savefig("Caminata Aleatoria.jpg", bbox_inches='tight')
26
```

Figura E.9: Código para la gráfica de un caminante aleatorio en 1 dimensión en Python

E.9. Caminante Aleatorio 2D

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import matplotlib
3 import numpy as np
4 def Pasos2D():#Posibilidades del caminante aleatorio
5     posibilidades=np.array([[1,0],[-1,0],[0,1],[0,-1]])
6     return posibilidades[np.random.choice([0,1,2,3])]
7 def Caminata2D(N):
8     x=np.zeros(N)
9     y=np.zeros(N)
10    Pos2D=np.array([0,0])
11    for i in range(1,N):
12        Pos2D= Pos2D+np.sqrt(dt)*Pasos2D()
13        x[i]=Pos2D[0]
14        y[i]=Pos2D[1]
15    return x,y
16 N=1000
17 dt=0.1
18 x,y=Caminata2D(N)
19 plt.plot(x,y,'p-',c='purple')
20 plt.plot(x[0],y[0],'o',ms=10)
21 plt.plot(x[N-1],y[N-1],'ko',ms=10)
22 plt.xlabel('Pasos en x')
23 plt.ylabel('Pasos en y')
24 plt.title('Desplazamientos en 2D')
25 plt.legend(['Trayectoria','Posición inicial','Punto final'])
26 plt.savefig("Caminata Aleatoria 2D.jpg", bbox_inches='tight', pad_inches=0.1,)
27
28
```

Figura E.10: Código para la gráfica de un caminante aleatorio en 2 dimensiones en Python

E.10. Caminante Aleatorio 3D

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import matplotlib
3 import numpy as np
4 def Pasos2D():#Posibilidades del caminante aleatorio
5     posibilidades=np.array([[1,0],[-1,0],[0,1],[0,-1]])
6     return posibilidades[np.random.choice([0,1,2,3])]
7 def Caminata2D(N):
8     x=np.zeros(N)
9     y=np.zeros(N)
10    Pos2D=np.array([0,0])
11    for i in range(1,N):
12        Pos2D= Pos2D+np.sqrt(dt)*Pasos2D()
13        x[i]=Pos2D[0]
14        y[i]=Pos2D[1]
15    return x,y
16 N=1000
17 dt=0.1
18 x,y=Caminata2D(N)
19 plt.plot(x,y,'p-',c='purple')
20 plt.plot(x[0],y[0],'o',ms=10)
21 plt.plot(x[N-1],y[N-1],'ko',ms=10)
22 plt.xlabel('Pasos en x')
23 plt.ylabel('Pasos en y')
24 plt.title('Desplazamientos en 2D')
25 plt.legend(['Trayectoria','Posición inicial','Punto final'])
26 plt.savefig("Caminata Aleatoria 2D.jpg", bbox_inches='tight', pad_inches=0.1,)
27
28
```

Figura E.11: Código para la gráfica de un caminante aleatorio en 3 dimensiones en Python

Bibliografía

- [1] Philipse, A. P. (2018). *Brownian Motion: Elements of Colloid Dynamics*. Springer.
- [2] Active Matter. Millenium Nucleus Physics of Active Matter. ¿Qué es la Materia Activa?. Recuperado de: <https://activematter.dfi.uchile.cl/que-es-la-materia-activa/>
- [3] Santamaría, J. *El movimiento browniano: un paradigma de la materia blanda y de la biología*. Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Mat. (Esp.) **106**,1-2, (2013).
- [4] Bunea, A. I., & Taboryski, R. (2020). Recent Advances in Microswimmers for Biomedical Applications. *Micromachines*, 11(12), 1048. <https://doi.org/10.3390/mi11121048>
- [5] Dhont, J. K. G. (1996). *An Introduction to Dynamics of Colloids*, 2. Elsevier Science.
- [6] Popkin, G. *The physics of life*. *Nature* 529, 16-18 (2016).
- [7] Toschi, F., & Sega, M. (2019). *Flowing Matter* (Soft and Biological Matter) (English Edition) (1st ed. 2019 ed.). Springer.
- [8] Sprenger, A. R., Shaik, V. A., Ardekani, A. M., Lisicki, M., Mathijssen, A. J., Guzmán-Lastra, F Löwen H., Menzel A., Daddi-Moussa-Ider A. Towards an analytical description of active microswimmers in clean and in surfactant-covered drops. *The European Physical Journal E*, 43(9), 1-18. (2020).
- [9] Bechinger, C., R. Di Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe. *Active particles in complex and crowded environments*. *Rev. Mod. Phys.*, **88**, 045006 (2016).
- [10] Gonzalez, S., & Soto, R. (2018). Active colloidal chains with cilia-and flagella-like motion. *New Journal of Physics*, 20(5), 053014.
- [11] Ramos, G., Cordero, M. L., & Soto, R. (2020). Bacteria driving droplets. *Soft Matter*, 16(5), 1359-1365.

- [12] Volpe, G., Gigan, S., & Volpe, G. (2014). *Simulation of the active Brownian motion of a microswimmer*. American Journal of Physics, 82(7), 659-664. <https://doi.org/10.1119/1.4870398>
- [13] Volpe, G., & Volpe, G. (2013). *Simulation of a Brownian particle in an optical trap*. American Journal of Physics, 81(3), 224-230. <https://doi.org/10.1119/1.4772632>
- [14] Howse, J. R., Jones, R. A. L., Ryan, A. J., Gough, T., Vafabakhsh, R., & Golestanian, R. (2007). *Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk*. Physical Review Letters, 99(4). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.99.048102>
- [15] Scholz, C., Jahanshahi, S., Ldov, A., & Lowen, H. (2018). Inertial delay of self-propelled particles. Nature Communications, 9(1).
- [16] Kloeden, P. E., & Platen, E. (2014). *Numerical Solution of Stochastic Differential Equations*. Springer.
- [17] Löwen, H. (2020). Inertial effects of self-propelled particles: From active Brownian to active Langevin motion. The Journal of Chemical Physics, 152(4), 040901. <https://doi.org/10.1063/1.5134455>
- [18] Scott, M. (2013). Applied stochastic processes. Lecture Notes.