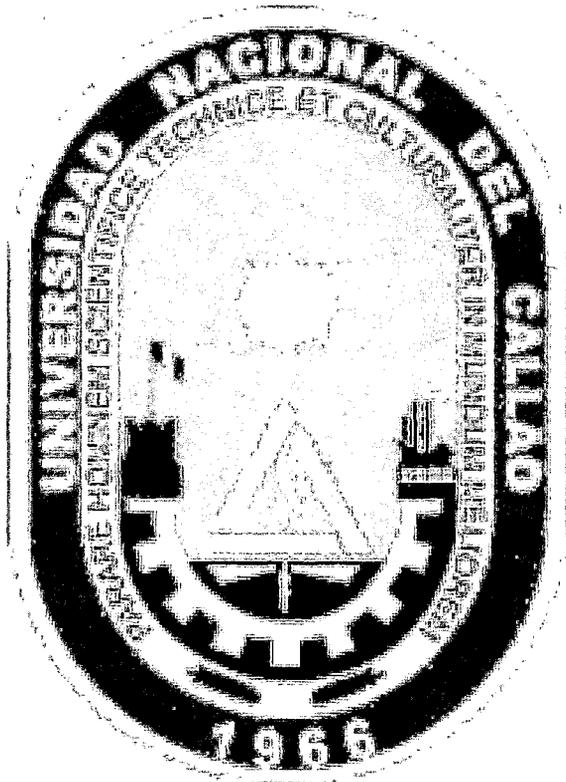


530
V59

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“DIFUSIÓN DE PARTÍCULA INDEPENDIENTE EN GEOMETRÍAS
CONFINADAS”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO
PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Bach. CESAR GUALBERTO VICTORIA BARROS

DICIEMBRE-2013

CALLAO-PERÚ

HOJA DE PRESENTACIÓN

“DIFUSIÓN DE PARTÍCULA INDEPENDIENTE EN GEOMETRÍAS CONFINADAS”

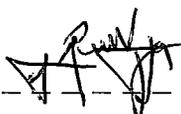
Bach. CESAR GUALBERTO VICTORIA BARROS

Tesis presentada a consideración del cuerpo de docentes de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, como parte de los requisitos para obtener el título de Licenciado en Física. Aprobado por:



Dr. Jorge Abel Espichán Carrillo

Presidente



Lic. Rolando Manuel Vega de la Peña

Vocal



Lic. Carlos Alberto Lévano Huamaccto

Secretario



Dr. Jesús Félix Sánchez Ortiz

Asesor

DICIEMBRE 2013

CALLAO-PERÚ

FICHA CATALOGRÁFICA

CESAR GUALBERTO VICTORIA BARROS

Difusión de partícula independiente en geometrías confinadas, CALLAO (2013). X, 65p., 29.7cm (UNAC, Licenciado en Física, 2013).

Tesis, Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática 1. Física.

1. UNAC/ FCNM II. Título (Serie).

Agradecimientos

Quiero agradecer primero a Jehová, Dios de Israel. A mis padres, hermanas y tíos, por estar siempre conmigo, en los buenos y malos momentos, por su apoyo económico. En Particular quiero agradecer al profesor Dr. Jesús Félix, Sánchez Ortiz; al investigador Dr. Chai Hok Eab por su gran apoyo en la elaboración de esta Tesis y al profesor Orlando Moreno Vega por la orientación brindada. Mucha gratitud también a la doctora Beatriz Leiva Pumacahua, por contribuir en mi sanidad.

Finalmente, quiero agradecer a la Universidad Nacional del Callao por haberme formado como Bachiller en Física y a todos aquellos que contribuyeron de alguna forma para la realización de esta tesis.

Resumen

“DIFUSIÓN DE PARTÍCULA INDEPENDIENTE EN
GEOMETRÍAS CONFINADAS”

AUTOR: CESAR GUALBERTO, VICTORIA BARROS

DICIEMBRE-2013

Asesor: Dr. Jesús Félix, Sánchez Ortiz

Título obtenido: Licenciado en Física

En el presente trabajo se ha estudiado, teóricamente, la difusión de una partícula independiente en geometrías confinadas. Se ha calculado analíticamente la posición y el desplazamiento cuadrático medio (M.S.D., por sus siglas en inglés) aplicando el cálculo fraccionario, para lo cual partimos de la ecuación fraccionaria de Langevin. Encontramos que el M.S.D. es proporcional a una potencia fraccionaria del tiempo. Se analizó el comportamiento asintótico del M.S.D. en el caso de la subdifusión y la superdifusión haciendo variar convenientemente los parámetros θ , α y ξ . Finalmente, se hace un modelamiento computacional usando el programa python. Los resultados obtenidos del M.S.D. tanto para la subdifusión como para la superdifusión se discuten y analizan de manera sistemática y se comparan con resultados experimentales anteriormente desarrollados por otros investigadores.

Palabras clave: difusión, ecuación fraccionaria de Langevin, python.

Abstract

“SINGLE-PARTICLE DIFFUSION IN CONFINED GEOMETRIES”

AUTHOR: CESAR GUALBERTO, VICTORIA BARROS

DECEMBER-2013

Advisor: Dr. Jesús Félix, Sánchez Ortiz

In this work we have studied theoretically the single-particle diffusion in confined geometries. Is have calculated analytically the position and mean square displacement (M.S.D.) applying the fractional calculus, for which we assume fractional equation Langevin. We found that M.S.D. is proportional to a fractional power of time, we use our model to analyze the asymptotic behavior of the M.S.D. of the subdiffusion and superdiffusion by varying the parameters θ , α and ξ conveniently . Finally, it makes a computer modeling using the python program. The results obtained of the M.S.D. for subdiffusion and superdiffusion are discussed and analyzed in form systematic with theoretical results previously developed by other researchers.

Keywords: diffusion, fractional Langevin equation, python.

Índice general

HOJA DE PRESENTACIÓN	I
FICHA CATALOGRÁFICA	II
Agradecimientos	III
Resumen	IV
Abstract	V
1. Introducción	1
2. Marco teórico	5
2.1. Movimiento browniano y la ecuación de difusión: el tratamiento de Einstein	5
2.2. Movimiento browniano y fuerzas fluctuantes: la visión de Langevin	12
2.3. El movimiento browniano y la ecuación de Fokker-Planck	17
2.4. El movimiento browniano y las caminatas aleatorias: el tratamiento de Mark Kac	22
2.5. Cálculo fraccionario	26
2.5.1. Funciones de Mittag-Leffler de dos parámetros . .	27

2.5.2.	La transformada de Laplace de la función de Mittag-Leffler de dos parámetros	28
2.5.3.	Integral fraccionaria	28
2.5.4.	Derivada fraccionaria	29
3.	Materiales y métodos	30
3.1.	Materiales	30
3.2.	Métodos	30
4.	Resultados y discusión	32
4.1.	Ecuación fraccionaria de Langevin	36
4.1.1.	Análisis de la varianza de la posición para tiempos grandes ($t \rightarrow \infty$)	40
4.1.2.	Análisis de la varianza de la posición para tiempos pequeños ($t \rightarrow 0$)	45
4.1.3.	Comparación con otros trabajos relacionados a la difusión de partículas	48
4.2.	Modelamiento de la difusión usando el programa python	50
5.	Conclusiones	52
5.1.	Conclusiones	52
5.2.	Perspectivas	54
A.	Transformada de Laplace en el cálculo fraccionario	55
A.1.	La transformada de Laplace de las funciones de <i>Mittag – Lefler</i> en dos parámetros	55
A.2.	Transformada de Laplace de la derivada fraccionaria . . .	55
B.	Programa numérico	57

B.1. Fortran	57
B.1.1. Programación	57
B.1.2. Diagrama de flujo	58
B.2. Python	58
B.2.1. Programación	58
B.2.2. Diagrama de flujo	62

Índice de figuras

1.1.	Esquema del movimiento browniano, podemos notar que la trayectoria de la partícula no es diferenciable [2]. . . .	1
2.1.	Las curvas muestran la evolución temporal de la distribución de $\eta(x, t)$ en el régimen difusivo unidimensional. Para tiempos próximos a cero la curva con línea continua representa una función delta de Dirac centrada en torno al origen de coordenada $x = 0$. Con el pasar del tiempo la distribución evoluciona como una campana de Gauss [2].	9
4.1.	Difusión de moléculas a través de la membrana celular. El lado izquierdo muestra la difusión de una molécula a través de un canal de proteína y en el lado derecho los triángulos señalan los gradientes con la punta indicando hacia la zona de menor concentración. Imagen adaptada de la referencia [19].	33
4.2.	Canales de zeolita con diámetro aproximado de 0.79 nm. Donde a , b y c son los ejes cristalinos. Imagen adaptada de la referencia [20].	34

4.3. Modelo de difusión unidimensional. Los círculos negro y gris representan la vibración molecular, mientras el círculo anaranjado es la partícula en difusión. Imagen adaptada y modificada a partir de la referencia [21].	35
4.4. Subdifusión para tiempos largos.	43
4.5. Superdifusión para tiempos largos.	44
4.6. Subdifusión para tiempos cortos.	46
4.7. Superdifusión para tiempos cortos.	47
4.8. Desplazamiento cuadrático medio de una pequeña subunidad ribosomal. Las letras X, Y y Z representan los ejes cartesianos.	49
4.9. Desplazamiento cuadrático medio de una partícula en el interior de un nanoporo no homogéneo.	49
4.10. Modelamiento de la difusión de partícula independiente en geometrías confinadas.	51

Capítulo 1

Introducción

El movimiento irregular de pequeñas partículas inmersas en una solución fue primeramente observado en 1828 por el botánico escocés BROWN [1]. Él notó que las partículas en suspensión adquirirían un movimiento aleatorio, el cual posteriormente quedaría conocido como movimiento browniano.

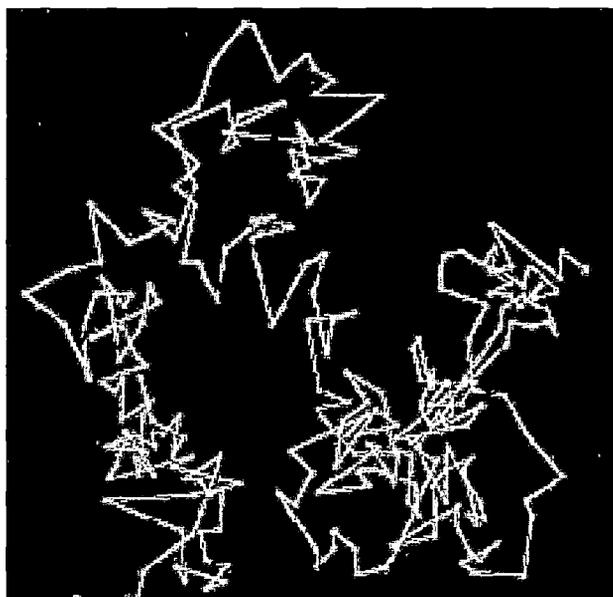


Figura 1.1: Esquema del movimiento browniano, podemos notar que la trayectoria de la partícula no es diferenciable [2].

En las siguientes décadas posteriores a 1828 muchos fueron los intentos realizados para comprender la naturaleza del movimiento brow-

niano. Los experimentos mostraron que el movimiento es mucho más caótico cuando se reduce la viscosidad del medio o tamaño de la partícula y también cuando se eleva la temperatura de la solución.

En 1860, este movimiento aleatorio tuvo una interpretación más moderna, de que el “zig-zag” de las partículas brownianas podría ser debido a las colisiones con las moléculas del fluido. Verificándose que las trayectorias de las partículas no podían ser diferenciables y que el movimiento aleatorio aparentemente no cesaba. Sin embargo, la verdadera causa del fenómeno permaneció como un misterio hasta 1905, cuando finalmente fue explicado por Einstein [2-3].

El tratamiento de Einstein para el movimiento browniano, es uno de los trabajos intelectuales más notables de todos los tiempos, representó un gran avance científico en los campos intelectuales de la química y física, corroborando la teoría cinético-molecular como parte fundamental de la estructura de la materia [2]. Adicionalmente, la teoría de Einstein permitió calcular, en forma aproximada, el número de Avogadro, la cual fue verificada con precisión en los experimentos realizados por Jean Perrin. Posteriormente, otras importantes contribuciones fueron dadas por Smoluchowski, Langevin, Fokker, Burger y muchos otros [3].

El trabajo que se propone en la presente tesis se enmarca dentro de la línea de investigación que se realiza en el campo de la materia condensada y la biofísica. La difusión es un proceso por el cual una partícula se desplaza, ya sea en un medio vacío o en un medio formado por otras partículas. Esta partícula en movimiento es impulsada por el movimiento térmico de las otras partículas que componen el sistema, este proceso es aleatorio y estadísticamente predecible. La propiedad básica

comúnmente usada para caracterizar el tipo de difusión es el desplazamiento cuadrático medio (M.S.D., por sus siglas en inglés). Dentro del proceso de difusión se pueden presentar dos casos [4]:

a) La difusión normal o difusión browniana, cuando el M.S.D. varía linealmente con el tiempo.

b) La difusión anormal se presenta cuando el M.S.D. varía proporcionalmente a t^α , donde t es el tiempo de duración del proceso de difusión y el valor de α corresponde a la llamada subdifusión o superdifusión cuando $\alpha < 1$ ó cuando $1 < \alpha < 2$, respectivamente.

La difusión en geometrías confinadas tales como nanoporos, canales de zeolita, membranas, proteínas, etc. han generado gran interés en la comunidad científica en los últimos tiempos, debido a la necesidad de comprender el comportamiento de una molécula en difusión; porque investigar una sola molécula en difusión permite obtener mayor información que tomar un promedio estadístico de un conjunto de moléculas [5,6-7].

Para describir satisfactoriamente el fenómeno de la difusión se utiliza como herramienta matemática el cálculo fraccionario, partiendo de la ecuación fraccionaria de Langevin. La gran ventaja que tiene la ecuación fraccionaria de Langevin es la incorporación de efectos de memoria asociados a la fricción, esto hace que la evolución del sistema en un tiempo t dependa de su pasado.

Estudiamos el comportamiento de una partícula independiente en difusión en geometrías confinadas. Una geometría confinada es una estructura porosa que posee una cavidad con diámetro que varía entre 0,3nm y 0,5nm aproximadamente, una de las características es que el diámetro de la partícula en difusión es del orden del radio de la geo-

metría confinada. Esta característica permite estudiar la difusión como un sistema unidimensional. La tesis para su mayor comprensión ha sido dividida en cinco capítulos.

En el Capítulo 2, se revisa los antecedentes históricos de los diferentes estudios sobre el fenómeno de la difusión. Asimismo, introduciremos algunos conceptos del cálculo fraccionario.

En el Capítulo 3, presentaremos los materiales y métodos utilizados en la elaboración del presente trabajo de tesis.

En el Capítulo 4, partiendo de la ecuación fraccionaria de Langevin se obtiene la posición y el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en difusión. En este sentido, se muestra que el desplazamiento cuadrático medio es proporcional a la potencia fraccionaria del tiempo; los resultados teóricos fueron calculados mediante el programa *fortran 90* y modelados a través de programa *python*. A partir de nuestro resultado se puede analizar los dos casos de la difusión anómala: subdifusión y superdifusión.

En el Capítulo 5, finalmente argumentaremos nuestras conclusiones y perspectivas.

Ciertamente, el presente estudio de la difusión de una partícula independiente realizado, es el punto de partida para un estudio mucho más real en que se considere la interacción entre partículas en difusión.

Capítulo 2

Marco teórico

En esta sección presentamos el estudio del movimiento browniano por cuatro propuestas distintas, que son: el tratamiento difusivo de Einstein, el procedimiento estocástico propuesto por Langevin, vía ecuación de Fokker-Planck, y finalmente las caminatas aleatorias propuestas por Mark Cak. Discutiremos además las limitaciones de cada una de las teorías.

2.1. Movimiento browniano y la ecuación de difusión: el tratamiento de Einstein

Para estudiar el comportamiento irregular de las partículas en suspensión, que surge debido a los movimientos moleculares térmicos, supondremos que cada partícula ejecuta un movimiento independiente de las otras partículas. Como veremos, esta hipótesis solo es válida si los intervalos de tiempo considerados no son tan pequeños. De esta manera, vamos a imponer que un intervalo de tiempo τ , es pequeño en comparación con el tiempo de observación, pero suficientemente grande para que los movimientos ejecutados por diferentes partículas en este intervalo de tiempo sean considerados como eventos independientes [3].

Además, vamos a considerar que existen N partículas en suspensión en un líquido, y que en el intervalo de tiempo τ las coordenadas de las partículas varían en $\Delta x = \mu$, donde μ puede asumir un valor positivo o negativo para cada partícula. De esta forma, una determinada ley de probabilidades puede ser satisfecha por la variable μ , donde la fracción de partículas que sufren un desplazamiento entre x y $x + \mu$ en el intervalo de tiempo τ , puede ser expresada por la ecuación [2]

$$\frac{dN}{N} = \phi(\mu)d\mu, \quad (2.1)$$

donde $\phi(\mu)$ es una función con dimensión L^{-1} . Esta función de distribución satisface la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\mu)d\mu = 1, \quad (2.2)$$

donde $\phi(\mu)$ es una función par, $\phi(\mu) = \phi(-\mu)$, diferente de cero apenas para pequeños valores de μ . Considerando también que $\eta(x, t)$ es el número de partículas por unidad de longitud, podemos calcular la distribución de partículas en el instante $t + \tau$, a partir de la distribución en el instante t . Por la definición de la función $\phi(\mu)$, el número de partículas en el instante $t + \tau$ que se encuentra entre x y $x + \mu$, es dado por

$$\eta(x, t + \tau)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \eta(x + \mu, t) \phi(\mu) d\mu, \quad (2.3)$$

y como τ es muy pequeño podemos realizar una expansión temporal de η hasta segundo orden

$$\eta(x, t + \tau) \simeq \eta(x, t) + \tau \frac{\partial \eta}{\partial t}(x, t) + \frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2}(x, t) + \dots, \quad (2.4)$$

además, como μ también es pequeño podemos hacer la siguiente expansión

$$\eta(x + \mu, t) \simeq \eta(x, t) + \mu \frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t) + \frac{\mu^2}{2!} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}(x, t) + \dots \quad (2.5)$$

Reemplazando estos resultados, (2.4) y (2.5) en la ecuación (2.3) obtenemos

$$\eta + \tau \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = \eta \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\mu) d\mu + \frac{\partial \eta}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \mu \phi(\mu) d\mu + \frac{\partial \eta^2}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu) d\mu. \quad (2.6)$$

El segundo término del lado derecho de esta ecuación es idénticamente nulo, dado que $\phi(\mu) = \phi(-\mu)$. Luego, considerando la relación (2.2), vemos que η satisface la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (2.7)$$

donde definimos

$$D = \frac{1}{\tau} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu) d\mu. \quad (2.8)$$

La ecuación (2.7) representa una de ecuación difusión generalizada. La función $\eta(x, t)$ es la concentración de partículas por unidad de longitud alrededor de x en un instante arbitrario y la constante D es el coeficiente de difusión. Además en el límite

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} \ll \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (2.9)$$

la ecuación (2.7) queda expresada como

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}. \quad (2.10)$$

Esta es la ecuación de difusión en la cual Einstein basó su explicación del movimiento browniano.

Para ilustrar el tratamiento de Einstein, vamos a resolver la ecuación (2.10) cuando el proceso de difusión satisface la siguiente condición inicial

$$\eta(x, t = 0) = N\delta(x), \quad (2.11)$$

donde N es el número total de partículas, $\eta(x, t)$ es el número de partículas por unidad de longitud y $\delta(x)$ denota la función delta de Dirac. Tal condición implica que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \eta(x, t = 0) dx = \int_{-\infty}^{\infty} N \delta(x) dx = N. \quad (2.12)$$

Para resolver la ecuación (2.10) utilizamos la técnica de la transformada de Fourier, de acuerdo con ese método el número de partículas por unidad de longitud puede ser definida como [1]

$$\eta(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \eta_k e^{ikx} dk, \quad (2.13)$$

donde los coeficientes de la expansión, $\eta_k(t)$, son determinados por la transformada inversa de Fourier

$$\eta_k(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \eta(x', t) e^{ikx'} dx'. \quad (2.14)$$

Calculando las derivadas temporal y espacial de $\eta(x, t)$ y sustituyendo sus expresiones en la ecuación de difusión (2.10), obtenemos la siguiente forma integral

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial t} + Dk^2 \eta_k \right) e^{ikx} dk = 0, \quad (2.15)$$

entonces se debe cumplir que

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} + Dk^2 \eta_k = 0, \quad (2.16)$$

cuya solución es de la forma

$$\eta_k(t) = \eta_{k_0} e^{-Dk^2 t}. \quad (2.17)$$

Con este resultado, la definición (2.13) puede ser escrita como

$$\eta(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \eta_{k_0} e^{-Dk^2 t} e^{ikx} dk. \quad (2.18)$$

Por otro lado, si consideramos que

$$\eta(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \eta_{k_0} e^{ikx} dk, \quad (2.19)$$

y sustituimos su transformada inversa de Fourier, dada por:

$$\eta_{k_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \eta(x', 0) e^{-ikx'} dx', \quad (2.20)$$

en (2.18), obtenemos

$$\eta(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \eta(x', 0) dx' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dk^2 t} e^{ik(x-x')} dk, \quad (2.21)$$

$$\eta(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \eta(x', 0) \exp\left(\frac{-(x-x')^2}{4Dt}\right) dx'. \quad (2.22)$$

Finalmente, teniendo en cuenta la condición (2.11), $\eta(x', 0) = N\delta(x')$, la concentración puede ser escrita como

$$\eta(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.23)$$

A continuación presentamos la gráfica del resultado (2.23) para diferentes tiempos

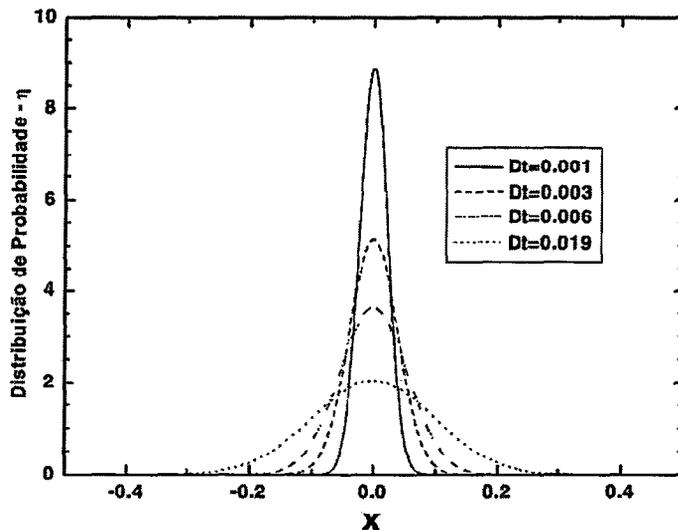


Figura 2.1: Las curvas muestran la evolución temporal de la distribución de $\eta(x, t)$ en el régimen difusivo unidimensional. Para tiempos próximos a cero la curva con línea continua representa una función delta de Dirac centrada en torno al origen de coordenada $x = 0$. Con el pasar del tiempo la distribución evoluciona como una campana de Gauss [2].

Este resultado, tal como se puede observar muestra que las partículas se comportan como en un proceso gaussiano. La función $\eta(x, t)$ inicialmente es una función delta centrada en torno del origen $x = 0$. Sin embargo, a medida que el tiempo pasa la distribución evoluciona como una gaussiana de ancho variable.

Habiendo determinado la función $\eta(x, t)$, es interesante obtener la distribución de probabilidad para que una partícula de la muestra ocupe una posición entre x y $x + \mu$, considerando que $t = 0$ inició su movimiento en la posición x_0 con rapidez inicial v_0 . El conocimiento de tal función, es de fundamental importancia para calcular la cantidad de interés físico, tales como el desplazamiento cuadrático medio y la varianza. La distribución de probabilidad puede ser obtenida dividiendo la concentración por el número total de partículas; es decir

$$P(x, t) = \frac{\eta(x, t)}{N} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}}. \quad (2.24)$$

Comparando este resultado con la distribución de probabilidades gaussiana

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\frac{-(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.25)$$

vemos que $\langle x \rangle = 0$, y la varianza es $\sigma^2 = 2Dt$.

Este resultado significa, que en la teoría del movimiento browniano, las magnitudes físicamente relevantes están directamente relacionadas con los primeros y segundos momentos de la distribución, y que es una propiedad general de la función gaussiana [2]. Tales momentos pueden ser obtenidos a partir de la relación

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n P(x, t) dx. \quad (2.26)$$

Utilizando la función de distribución (2.24) y la relación (2.26) para $n = 1$ obtenemos el valor medio de la posición

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) dx = 0. \quad (2.27)$$

Siguiendo el mismo procedimiento determinamos el desplazamiento cuadrático medio, para lo cual reemplazamos la función de distribución (2.24) en la expresión (2.26) considerando $n = 2$, es decir

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_0^{\infty} x^2 \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) dx = 2Dt. \quad (2.28)$$

En la teoría del movimiento browniano el resultado (2.28) es conocido como la relación de Einstein, y el coeficiente D es una función de la temperatura y de la geometría de las partículas. Einstein demostró que para partículas esféricas de radio a , el coeficiente D puede ser calculado a partir de la movilidad caracterizado por el parámetro b y de la temperatura del medio donde la partícula se desplaza. El parámetro b puede ser obtenido de la teoría de la dinámica del fluido utilizando la ley de Stokes [3]. La relación que satisface D es

$$D = K_B T b = \frac{K_B T}{6\pi\gamma a}, \quad (2.29)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, γ representa el coeficiente de viscosidad del medio y $b = \frac{1}{6\pi\gamma a}$. Sustituyendo (2.29) en (2.28) resulta

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RTt}{3\pi N_a \gamma a}, \quad (2.30)$$

donde R es la constante universal de los gases y N_a es el número de Avogadro. Este resultado muestra que el desplazamiento cuadrático medio de la partícula es directamente proporcional al tiempo, es decir $\langle x^2 \rangle \propto t$.

Es importante mencionar que el resultado de Einstein fue uno de los primeros ejemplos donde una fluctuación cuadrática media está asociada

con el proceso disipativo. Además de eso, los valores del desplazamiento cuadrático medio $\langle r^2 \rangle$, t , γ y a son directamente medibles. Siguiendo ese procedimiento, Jean Perrin obtuvo valores experimentales del desplazamiento cuadrático medio, que permitió una determinación más precisa del número de Avogadro. Tal resultado contribuyó para que la hipótesis atómico-molecular sea aceptada como una descripción realista de la estructura de la materia [2].

La teoría de Einstein presenta ciertas inconsistencias para tiempos cortos comparados con los tiempos característicos del sistema estudiado. Una forma simple de observar tales dificultades es calculando la rapidez media de la partícula usando la ecuación (2.30)

$$v = \frac{d\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{dt} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{RT}{3\pi N_a \gamma a}} \frac{1}{\sqrt{t^{1/2}}}, \quad (2.31)$$

donde podemos notar que cuando $t \rightarrow 0$, $v \rightarrow \infty$, siendo esta la causa de la dificultad.

2.2. Movimiento browniano y fuerzas fluctuantes: la visión de Langevin

En 1908, citando los trabajos de Einstein y Smoluchowski, Langevin publica una demostración más simple de los resultados obtenidos por Einstein. El primer paso consistía en escribir una ecuación diferencial estocástica para el movimiento de una partícula en suspensión incluyendo la fuerza de Stokes, de carácter microscópico, deducida en el contexto de la mecánica de fluidos y de una fuerza complementaria. Esta era “indiferentemente positiva o negativa”, destinada a mantener la agitación de la partícula, y en cuya ausencia la fuerza de arrastre viscoso acabaría conduciendo al reposo [3, 5].

Según Langevin, el movimiento browniano de una partícula en ausencia de un campo de fuerza conservativo, puede ser descrito mediante la ecuación

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \xi(t), \quad (2.32)$$

donde v es la rapidez de la partícula y γ es el coeficiente de viscosidad del medio. En esta ecuación la influencia del medio sobre el movimiento de la partícula está descompuesta en dos partes. En primer lugar, existe una fuerza $F = -\gamma v$ que varía lentamente y representa, la fricción dinámica sobre el movimiento de la partícula, y $\xi(t)$ es una fuerza aleatoria que varía rápidamente en comparación con los tiempos de observación. En otras palabras $\xi(t)$ es una fuerza aleatoria fluctuante que es una característica básica de una ecuación diferencial estocástica. Langevin definió las propiedades de dicha función por en condiciones [2, 3, 5]

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (2.33)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t'), \quad (2.34)$$

donde Γ es una constante. Las ecuaciones (2.33) y (2.34) caracterizan el llamado ruido blanco, que es la fuerza no conocida con precisión debido a la falta de conocimiento detallado de la posición y velocidad de la partícula en difusión. En el caso de la ecuación (2.32) el ruido blanco es la fuerza aleatoria $\xi(t)$.

Para determinar la solución analítica de la ecuación (2.32), planteamos la ecuación de Langevin en la siguiente forma

$$\frac{dv}{dt} + f(t)v = \xi(t), \quad (2.35)$$

donde $f(t)$ es una función arbitraria que representa la viscosidad del

medio en la cual se desplaza la partícula, definida por

$$f(t) = \frac{\dot{g}(t)}{g(t)}, \quad (2.36)$$

siendo $g(t)$ arbitraria y $\dot{g}(t)$ su derivada temporal. Ahora, reescribiendo la ecuación (2.35) tenemos

$$\frac{d}{dt} \ln(vg(t)) = \frac{\xi(t)}{v},$$

podemos notar que asumiendo $g(t) = e^{\gamma t}$ en la ecuaciones (2.36) y (2.35) obtenemos la ecuación (2.32), así se tiene que

$$\frac{d}{dt} \ln(v e^{\gamma t}) = \frac{\xi(t)}{v}. \quad (2.37)$$

Haciendo un cambio de variable $u = v e^{\gamma t}$ se reduce a una forma elemental

$$\frac{du}{dt} = \xi(t) e^{\gamma t}, \quad (2.38)$$

con solución

$$u(t) = u_0 + \int_0^t \xi(t') e^{\gamma t'} dt'. \quad (2.39)$$

Retornando para la antigua variable v , vemos que la solución general de la ecuación de Langevin es dada por

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t \xi(t') e^{\gamma t'} dt'. \quad (2.40)$$

El valor medio y la varianza de la rapidez deben ser calculados a través de las propiedades de la función $\xi(t)$. Utilizando la condición (2.33) tenemos

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}. \quad (2.41)$$

La varianza de la rapidez es más fácilmente obtenida calculando primero la diferencia $v - \langle v \rangle$, es decir

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t \xi(t') e^{\gamma t'} dt',$$

y de ahí, obtenemos

$$(v - \langle v \rangle)^2 = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(t+t'')} \xi(t') \xi(t'') dt'' dt'. \quad (2.42)$$

Tomando la media a la expresión (2.42), utilizando la condición (2.34) y efectuando la integración obtenemos la varianza para la rapidez, $(\Delta v)^2$, dada por

$$(\Delta v)^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (2.43)$$

Para calcular la constante Γ , observamos que el régimen estacionario es obtenido para tiempos grandes en comparación con los tiempos de fluctuación de la función $\xi(t)$, indicando que $\langle v \rangle$ se anula en la relación (2.41). Con estas consideraciones la expresión (2.43) resulta

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma}. \quad (2.44)$$

Por otro lado, el teorema de la equipartición de la energía garantiza que la energía cinética media de una partícula en movimiento corresponde a $\frac{1}{2}K_B T$ para cada grado de libertad, de tal modo que podemos escribir

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}K_B T. \quad (2.45)$$

Combinando las expresiones (2.44) y (2.45), obtenemos la relación exacta entre Γ y la partícula del medio externo

$$\Gamma = \frac{2\gamma K_B T}{m}. \quad (2.46)$$

Una vez determinada la varianza de la rapidez es conveniente calcular el desplazamiento cuadrático medio, ya que ésta es una magnitud experimentalmente medible, y para ello partimos de la relación de la posición y aceleración

$$x = x_0 + \int_0^t v(t') dt', \quad (2.47)$$

donde x_0 es la posición de la partícula en $t=0$. Sustituyendo la ecuación (2.40) en la ecuación (2.47), se tiene

$$x(t) = x_0 + v_0 \int_0^t e^{-\gamma t'} dt' + \int_0^t e^{-\gamma t'} \int_0^{t'} \xi(t'') e^{\gamma t''} dt'' dt',$$

luego considerando el valor medio a la posición, obtenemos

$$\langle x \rangle = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (2.48)$$

En seguida calculamos el desplazamiento cuadrático medio

$$x - \langle x \rangle = \frac{1}{\gamma} \int_0^t \xi(t'') (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt'', \quad (2.49)$$

de donde tenemos que

$$(x - \langle x \rangle)^2 = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t \xi(t') \xi(t'') (1 - e^{\gamma(t'-t)}) (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt' dt''.$$

Tomando la media de esta expresión y usando la condición (2.34) obtenemos

$$(\Delta x)^2 = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \left[t - \frac{2}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \right]. \quad (2.50)$$

Observamos, que en límite de tiempos grandes, el término dominante es el primer término. Luego

$$(\Delta x)^2 = \frac{\Gamma}{\gamma^2} t = \frac{2K_B T}{m\gamma} t, \quad (2.51)$$

o equivalentemente

$$(\Delta x)^2 = 2Dt. \quad (2.52)$$

Este resultado comprueba la equivalencia entre las teorías de Einstein y Langevin en tiempos muy grandes.

2.3. El movimiento browniano y la ecuación de Fokker-Planck

Como vimos en la sección anterior, la ecuación de Langevin en la forma (2.32) describe el movimiento de una partícula de masa m inmersa en un fluido con coeficiente de viscosidad γ . Este mismo sistema puede ser descrito por una ecuación de movimiento que gobierna la evolución temporal de una distribución de probabilidad. Tal ecuación, es comúnmente conocida como la ecuación de Fokker-Planck y constituye el objeto de nuestra investigación. La ecuación de Fokker-Planck es frecuentemente usado como buena aproximación para describir los procesos markovianos [3, 5], un proceso markoviano se define como un proceso estocástico en la cual el valor de una magnitud física depende únicamente del instante del tiempo en que es medido y no está afectado por los tiempos anteriores.

Considere una ecuación de tipo Langevin de la siguiente forma

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \xi(t), \quad (2.53)$$

donde la variable x denota una coordenada generalizada que en principio puede ser posición o rapidez.

Para esta variable independiente, la ecuación de Fokker-Planck dependiente del tiempo es comúnmente escrita como [3]

$$\frac{\partial}{\partial t}\eta(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x)\eta(x, t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\eta(x, t) \quad (2.54)$$

donde $f(x)$ relaciona la naturaleza de la fuerza actuando en la ecuación (2.54) y $\eta(x, t)$ representa la distribución de probabilidad de encontrar la partícula en el intervalo entre x y $x + \mu$. La ecuación (2.54) puede ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t}\eta(x, t) + \frac{\partial}{\partial x}S(x, t) = 0, \quad (2.55)$$

que representa una ecuación de continuidad para la densidad de probabilidad $\eta(x, t)$, donde la cantidad $S(x, t)$ debe ser interpretada como corriente de probabilidad definida por

$$S(x, t) = f(x)\eta(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t). \quad (2.56)$$

La integración de la ecuación (2.55) con x asumiendo valores en el intervalo $[a, b]$ nos proporciona

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_a^b \eta(x, t) dx = S(a, t) - S(b, t), \quad (2.57)$$

y como

$$\int_a^b \eta(x, t) dx = 1$$

se obtiene

$$S(a, t) = S(b, t). \quad (2.58)$$

Este resultado muestra que la conservación de probabilidad total es una consecuencia directa de las condiciones de contorno.

Vamos a determinar la solución de la ecuación Fokker-Planck, considerando la ecuación (2.55) para el caso estacionario, bajo esta condición los valores extremos $S(x = a, t)$ y $S(x = b, t)$ son nulos. En estas condiciones, de (2.56) tenemos

$$f(x)\eta(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial \eta}{\partial x}(x) = 0, \quad (2.59)$$

cuya solución es

$$\eta(x) = A \times \exp\left(\frac{\Gamma}{2} \int f(x) dx\right),$$

donde la constante A es fijada por la condición de normalización de $\eta(x)$.

Para el caso de una fuerza viscosa $f = -\gamma v$ y la constante Γ dada por

el resultado (2.46) la expresión anterior asume la siguiente forma

$$\eta(v) = \left[\frac{m}{2\pi K_B T} \right]^{1/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2K_B T}\right), \quad (2.60)$$

que es la distribución de Maxwell de velocidades.

La solución no estacionaria es obtenida directamente de la ecuación (2.54). Utilizando la misma fuerza viscosa del ejemplo anterior. Tal ecuación puede ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} \eta(v, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [v\eta(v, t)] + \frac{\gamma K_B T}{m} \frac{\partial^2 \eta(v, t)}{\partial v^2}. \quad (2.61)$$

Para resolver la ecuación (2.61) introducimos los siguientes cambios de variables

$$g = e^{-\gamma t} \eta \quad y \quad u = ve^{\gamma t}, \quad (2.62)$$

estos cambios de variables transforman el lado derecho de la ecuación (2.61) en:

$$\gamma g e^{\gamma t} + \gamma u \times e^{-\gamma t} \times e^{2\gamma t} \times \frac{\partial g}{\partial u} + \frac{\gamma K_B T}{m} \times e^{3\gamma t} \times \frac{\partial^2 g}{\partial u^2}$$

mientras que su lado izquierdo es

$$\gamma g e^{\gamma t} + e^{\gamma t} \times \frac{\partial g}{\partial t} + \gamma e^{\gamma t} \times u \frac{\partial g}{\partial u}.$$

Finalmente se obtiene

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\gamma K_B T}{m} \times e^{2\gamma t} \times \frac{\partial^2 g}{\partial u^2},$$

para facilitar el cálculo consideremos $D = \frac{\gamma K_B T}{m}$, entonces tenemos

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D e^{2\gamma t} \times \frac{\partial^2 g}{\partial u^2}, \quad (2.63)$$

para proceder con el análisis es conveniente introducir una nueva variable temporal definida como:

$$s = \frac{1}{2\gamma} (e^{2\gamma t} - 1). \quad (2.64)$$

De este modo la ecuación (2.63) toma la forma:

$$\frac{\partial g}{\partial s} = D \frac{\partial^2 g}{\partial u^2}. \quad (2.65)$$

Esta ecuación tiene una solución sencilla en términos de la transformada de Fourier. La transformada inversa de Fourier de $g(u, s)$ es dada por

$$g(u, s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{g}(k, s) \times e^{-iuk} dk, \quad (2.66)$$

con su transformada directa,

$$g(k, s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(u, s) \times e^{iuk} du. \quad (2.67)$$

Reemplazando (2.66) en la ecuación (2.65) obtenemos

$$\frac{\partial \hat{g}}{\partial s} = -Dk^2 \hat{g}, \quad (2.68)$$

cuya solución es

$$\hat{g} = \hat{g}_0 \times e^{-Dk^2 s}. \quad (2.69)$$

En un proceso difusivo las partículas tienen ciertas velocidades iniciales, cuando el proceso es difusivo satisface la siguiente condición inicial

$$g_0 = g(u, 0) = \delta(u - u_0). \quad (2.70)$$

La transformada de Fourier de esta función es

$$\hat{g}_0 = \hat{g}(k, 0) = e^{iu_0 k}, \quad (2.71)$$

y así el resultado (2.69) se expresa en términos de las condiciones iniciales de la siguiente forma

$$\hat{g} = e^{iu_0 k - Dk^2 s}. \quad (2.72)$$

Reemplazando (2.72) en la ecuación (2.66) se determina g como

$$g(u, s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(u_0 - u)k - Dsk^2} dk, \quad (2.73)$$

desarrollando la integral (2.73) tenemos

$$g(u, s) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi D s}} \times \exp\left(\frac{-(u_0 - u)^2}{4 D s}\right). \quad (2.74)$$

El siguiente paso es regresar a las variables originales a través de (2.62) y (2.64), entonces obtenemos

$$\eta(v, t) = \frac{e^{\gamma t}}{2} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi D (e^{2\gamma t} - 1)}} \times \exp\left[\frac{-(v_0 - v e^{\gamma t})^2 \times 2\gamma}{4 D (e^{2\gamma t} - 1)}\right],$$

$$\eta(v, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D (1 - e^{-2\gamma t})}} \times \exp\left[\frac{-\gamma}{2D} \times \frac{(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{(1 - e^{-2\gamma t})}\right], \quad (2.75)$$

donde se ha considerado $D = \frac{\gamma K_B T}{m}$, reemplazando el valor de D en la expresión (2.75) conseguimos el resultado final

$$\eta(v, t) = \left[\frac{m}{2\pi K_B T (1 - e^{-2\gamma t})}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{m(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{2 K_B T (1 - e^{-2\gamma t})}\right]. \quad (2.76)$$

Comparando esta expresión con la distribución gaussiana [ecuación (2.25)], vemos que el valor medio de la rapidez y la varianza son respectivamente

$$\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t}, \quad (2.77)$$

$$(\Delta v)^2 = \frac{K_B T}{m} (1 - e^{-2\gamma t}), \quad (2.78)$$

expresiones que son los mismos obtenidos en el tratamiento de Langevin. Como era esperado, notamos también que para tiempos suficientemente grandes el sistema relaja para el estado de equilibrio, pues la distribución de velocidades (2.76) se reduce a la distribución de velocidades de Maxwell [ver ecuación 2.60].

2.4. El movimiento browniano y las caminatas aleatorias: el tratamiento de Mark Kac

El problema del caminante aleatorio, tiene un carácter universal en física. En magnetismo, por ejemplo un átomo de espín $1/2$ tiene un momento magnético ν y de acuerdo a la mecánica cuántica, el espín puede ser “*arriba*” o “*abajo*” con respecto a una dirección dada. Si esas posibilidades son igualmente probables, entonces ¿Cuál es el momento magnético promedio $\langle \nu \rangle$ para una muestra de N átomos? Otro problema bastante familiar corresponde a la difusión de partículas en un medio intermolecular. Suponiendo que una partícula recorre una distancia media l entre dos colisiones sucesivas del medio. ¿Cuál será la distancia media recorrida después de N colisiones?

La solución para el problema de caminata aleatoria en su forma más general es fácilmente comprendida considerando la versión más simple del problema en una dimensión, tal como fue originalmente investigado por Kac [2]. Supongamos que un caminante aleatorio partiendo del origen se desplaza en línea recta, realizando n saltos de largo fijo l para la derecha con probabilidad p y n_2 pasos para la izquierda con probabilidad $q = 1 - p$, de modo que $p + q = 1$. Además estamos considerando que los pasos son mutuamente independientes. El problema es determinar la probabilidad $P_n(m)$ de encontrar el caminante en la posición $x = ml$, donde $-N \leq m \leq N$, después de haber realizado n pasos. El número total de pasos es

$$N = n_1 + n_2, \quad (2.79)$$

siendo m una magnitud que parametriza la distancia recorrida, esto es,

$$m = n_1 - n_2, \quad (2.80)$$

y como cada paso tiene un tamaño l , la distancia que el caminante recorre a partir del origen es dada por la expresión

$$x = (n_1 - n_2)l = ml. \quad (2.81)$$

Considerando que los pasos son estadísticamente independientes, de probabilidades p y q , la probabilidad de realizar n_1 pasos para la derecha y n_2 para la izquierda es independiente de la secuencia de pasos y puede ser escrita como

$$\underbrace{p \cdot p \cdot p \dots p}_{n_1} \times \underbrace{q \cdot q \cdot q \dots q}_{n_2} = p^{n_1} q^{n_2}. \quad (2.82)$$

Existen varias maneras de realizar los N pasos de forma que n_1 sea el número de pasos para la derecha y n_2 el número de pasos para la izquierda. Descubrir de cuantas maneras distintas pueden ser encontradas $(n_1 + n_2)$ objetos, siendo la permutación de cualquiera de los objetos $(n_1 + n_2)$ irrelevante. Tal hecho significa que el número de posibilidades distintas es exactamente

$$\frac{N!}{n_1! n_2!}, \quad (2.83)$$

y que la probabilidad total, P_N , de realizar n_1 pasos para la derecha y n_2 para la izquierda de un total de N pasos, en cualquier orden, es dada por el producto

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1}, \quad (2.84)$$

pues todas estas secuencias son independientes. Como vemos el valor $P_N(n_1)$ es una distribución binomial. Recordando que la expansión binomial de $(p + q)^N$, donde p y q son dos números cualesquiera es dada por

$$(p + q)^N = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1}, \quad (2.85)$$

y normalizando esta distribución se obtiene

$$\sum_{n_1=0}^N P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = (p+q)^N = 1. \quad (2.86)$$

Ahora vamos a determinar la probabilidad $P_N(m)$ de encontrar el caminante en la posición $x = ml$. De las condiciones (2.79) y (2.80) tenemos:

$$n_1 = \frac{N+m}{2}, \quad n_2 = \frac{N-m}{2}. \quad (2.87)$$

Reemplazando este resultado en la expresión (2.84), se tiene que la distribución $P_N(m)$ es de la forma

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}}, \quad (2.88)$$

o equivalentemente,

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} (1-p)^{\frac{N-m}{2}}. \quad (2.89)$$

Para establecer una conexión con el fenómeno de la difusión, es necesario describir el problema del caminante aleatorio por medio de una ecuación diferencial con variables continuas. Sí suponemos que τ sea el tiempo necesario para realizar un paso, entonces la expresión $P_N(m)$, dada por (2.89), es la probabilidad de encontrar la partícula en la posición $x = ml$ en el tiempo $N\tau$, entonces solamente una partícula que esté en la posición $x = (m-1)l$ ó $x = (m+1)l$ en el tiempo $t = (N-1)\tau$ podrá estar en la posición $x = ml$. Bajo estas condiciones la probabilidad $P_N(m)$ obedece a la siguiente relación de recurrencia

$$P_{N+1}(m) = pP_N(m-1) + qP_N(m+1), \quad (2.90)$$

que representa un ejemplo típico de un proceso markoviano. Ecuaciones estocásticas de esta naturaleza, en las cuales los detalles de la dinámica de un sistema físico son reemplazados por las leyes probabilísticas,

desempeñan un papel extremadamente importante en el estudio de sistemas fuera de equilibrio.

Conforme visto anteriormente, si N es suficientemente grande la función discreta $P_N(m)$ puede ser sustituida por una función continua $\eta(N\tau, ml) = \eta(t, x)$. Reescribiendo la relación de recurrencia (2.90) para $\eta(t, x)$ tenemos:

$$\begin{aligned} P_{N+1}(m) &= \eta((N+1)\tau, ml) = \eta(N\tau, ml), \\ P_{N+1}(m) &= \eta(t + \tau, x), \end{aligned} \quad (2.91)$$

$$\begin{aligned} P_N(m+1) &= \eta(N\tau, (m+1)l) = \eta(N\tau, ml + l), \\ P_N(m+1) &= \eta(t, x + l), \end{aligned} \quad (2.92)$$

$$\begin{aligned} P_N(m-1) &= \eta(N\tau, (m-1)l) = \eta(N\tau, ml - l), \\ P_N(m-1) &= \eta(t, x - l). \end{aligned} \quad (2.93)$$

Sustituyendo estos resultados en la ecuación (2.90) y expandiendo ambos lados de dicha ecuación en serie de Taylor hasta el segundo orden obtenemos

$$\eta + \tau \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = (p+q)\eta + l(q-p) \frac{\partial \eta}{\partial x} + (p+q) \frac{l^2}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}. \quad (2.94)$$

Esto representa la ecuación generalizada para la caminata aleatoria. Por tratarse de una ecuación diferencial de tipo hiperbólica, debemos esperar que la solución sea válida también en el régimen de pequeños tiempos, ya que ella incorpora naturalmente una segunda derivada con respecto al tiempo en la función $\eta(x, t)$. Como veremos en la siguiente sección, ese hecho es de fundamental importancia para corregir las inconsistencias presentes en la teoría de Einstein [ver ecuación (2.31)].

Algunas aproximaciones interesantes de la ecuación (2.94) deben ser discutidas. Primeramente observamos que la conexión directa con el movimiento browniano difusivo es establecida cuando asumimos $p = q = 1/2$. En este caso definiendo

$$D = \frac{l^2}{2\tau}, \quad (2.95)$$

la ecuación (2.94) se reduce a

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (2.96)$$

que es precisamente la ecuación de Einstein [ver ecuación (2.7)].

2.5. Cálculo fraccionario

La idea de generalizar la noción de la derivada para valores no enteros, surgió con el nacimiento del propio cálculo diferencial. En aquel entonces se planteó la cuestión del sentido que tendría una derivada de orden fraccionario; por ello se le asignó originalmente el nombre de cálculo fraccionario.

Más tarde se amplió el alcance de la pregunta anterior: “¿Puede ser n un número cualquiera, fraccionario, irracional o complejo?”. La respuesta es afirmativa.

Fue el propio Leibnitz al inventar la notación $\frac{d^n f(x)}{dx^n}$, y posiblemente un simple deseo de jugar con los símbolos, que llevó al Marqués de L'Hospital a preguntarle “¿Que sucedería en el caso de ser sustituida n por $1/2$?”. Leibnitz respondió de modo intuitivo que “esta aparente paradoja permitirá en el futuro extraer interesantes consecuencias”.

Actualmente es difícil encontrar un ámbito de la ciencia o de la ingeniería que no considere conceptos del cálculo fraccionario y cada año tiene lugar varios acontecimientos que lo ponen de manifiesto [8].

Desde el punto de vista matemático, es fascinante ver como el campo de las generalizaciones “fraccionarias” es lugar de encuentro de varias disciplinas: entre otras, la teoría de las probabilidades y los procesos estocásticos, las ecuaciones integro-diferenciales, la teoría de las transformadas, las funciones especiales y el análisis numérico.

De relevante importancia son las aplicaciones físicas en la teoría de la visco-elasticidad, en el estudio del fenómeno de la difusión anómala y en la teoría electromagnética; pero podemos anticipar que también se va despertando un interés cada vez mayor en otros ámbitos muy distintos tales como por ejemplo, el de la teoría de circuitos, en la biología o de la física atmosférica. Asimismo, entre los economistas se va consolidando el empleo de conceptos del cálculo fraccionario [4, 8].

A continuación mostraremos algunas definiciones del cálculo fraccionario que serán utilizadas en el desarrollo de la presente tesis.

2.5.1. Funciones de Mittag-Leffler de dos parámetros

La función de Mittag-Leffler es definida por una serie

$$E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}, \quad (\alpha > 0, \beta > 0, z \in \mathbb{C}), \quad (2.97)$$

algunas relaciones importantes de las funciones de Mittag-Leffler son presentadas para su posterior uso:

$$E_{1,1}(z) = e^z,$$

$$E_{1,2}(z) = \frac{e^z - 1}{z},$$

$$E_{2,1}(z) = \cosh(\sqrt{z}),$$

$$E_{1/2,1}(\sqrt{z}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z} \times \operatorname{erfc}(-\sqrt{z}).$$

2.5.2. La transformada de Laplace de la función de Mittag-Leffler de dos parámetros

La transformada de la Laplace de las funciones de Mittag-Leffler se obtiene tomando como analogía la función exponencial e^z [8]. Con este propósito, obtendremos la transformada de Laplace de funciones de tipo $t^k \times e^{at}$; para lo cual primero hacemos los siguientes procedimientos,

$$\int_0^{\infty} e^{-t} \times e^{\pm zt} dt = \frac{1}{1 \pm z}, \quad |z| < 1. \quad (2.98)$$

Usando la expansión en serie de e^z , obtenemos

$$\int_0^{\infty} e^{-t} \times e^{zt} dt = \frac{1}{1-z} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\pm z)^k}{k!} \int_0^{\infty} e^{-t} t^k dt = \sum_{k=0}^{\infty} (\pm z)^k = \frac{1}{1 \mp z},$$

diferenciando k veces ambos lados de la ecuación con respecto a z se obtiene

$$\int_0^{\infty} t^k e^{\pm zt} dt = \frac{k!}{(1-z)^{k+1}}, \quad (|z| < 1).$$

En forma general la ecuación anterior puede ser escrita como

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} t^k e^{\pm at} dt = \frac{k!}{(p \mp a)^{k+1}}, \quad (Re(p) > |a|). \quad (2.99)$$

Considerando la función de Mittag-Leffler en lugar de la exponencial obtenemos

$$\int_0^{\infty} e^{-t} t^{\beta-1} E_{\alpha, \beta}(zt^{\alpha}) dt = \frac{1}{1-z}, \quad (|z| < 1).$$

Para el caso general la ecuación anterior puede ser escrita como

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} t^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha, \beta}^{(k)}(\pm at^{\alpha}) dt = \frac{k! p^{\alpha - \beta}}{(p^{\alpha} \mp a)^{k+1}}, \quad (Re(p) > |a|^{1/\alpha}) \quad (2.100)$$

2.5.3. Integral fraccionaria

Para todo $\alpha \in R > 0$, se puede definir

$$I^{\alpha} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau. \quad (2.101)$$

2.5.4. Derivada fraccionaria

Fue definida por Caputo, considerando $\alpha \in R > 0$ se puede definir

$$D_c^\alpha f(t) = I^{m-\alpha} D^m f(t) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^t \frac{f^m(\tau)}{(t-\tau)^{\alpha-m+1}} d\tau;$$

$m-1 < \alpha < m; m \in N. \quad (2.102)$

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Materiales

Este trabajo teórico no fue sometido a la comprobación experimental. En este sentido, esta contribución científica se ha desarrollado sobre la base de artículos científicos, textos y experiencias propias en cálculo fraccionario y difusión de partículas.

Se ha usado también material de tipo técnico en el *diseño* e impresión del texto de la tesis. Toda la información ha sido procesada en una computadora personal, usando el programa latex, mediante el cual se han editado todo el formalismo y la redacción de la presente tesis. Asimismo, para obtener las gráficas y la modelación utilizamos software especializado, el *python*.

3.2. Métodos

Luego de obtener la información necesaria para la investigación, se han usado fundamentalmente, los métodos inductivo, deductivo y analítico, los cuales serán detallados a continuación.

Debido a que este trabajo de tesis es de naturaleza teórica, primero fue necesario el correcto entendimiento del problema y las ecuaciones

que rigen el fenómeno en estudio. Así se procedió realizar todo el estudio a partir de la ecuación fraccionaria de Langevin. En seguida se establecieron las condiciones iniciales. Este procedimiento nos llevó a resolver ecuaciones integro-diferenciales, a través de las cuales se pudo obtener la varianza y el desplazamiento cuadrático medio de la posición que dependen del orden de la derivada α y los parámetros θ y de los ξ respectivamente.

Finalmente, es importante resaltar que las ecuaciones y resultados obtenidos reflejan el comportamiento real de una partícula independiente en movimiento en nanoporos o canales muy estrechos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

El proceso de transporte de materiales en sistemas físicos está relacionado a la difusión. Un ejemplo bien conocido de la difusión es el movimiento browniano estudiado en el Capítulo 2. Los procesos de difusión son clasificados de acuerdo a la variación del desplazamiento cuadrático medio (M.S.D.), con relación al tiempo. Estos procesos pueden ser de: difusión normal, cuando el desplazamiento cuadrático medio crece linealmente con el tiempo; y de difusión anómala, cuando el desplazamiento cuadrático medio de la partícula después de un tiempo t tiene la forma asintótica:

$$M.S.D. \propto t^\alpha, \alpha \neq 1.$$

Si $0 < \alpha < 1$ el proceso se denomina subdifusivo, en cambio si $\alpha > 1$ se denomina superdifusivo [4, 6, 9-13]. La difusión normal tiene lugar para $\alpha \simeq 1$.

Los sistemas que presentan difusión anómala se caracterizan por una fuerte naturaleza no-markoviana. Esto significa que la evolución temporal del sistema depende de su pasado y que el intervalo de esta memoria es grande comparada con la escala de tiempo característico del movimiento [4, 14]. El formalismo actual que permite abordar el fenómeno

de la difusión anómala, tomando en cuenta el efecto de memoria cuando no existe una escala de tiempo característico, es el cálculo fraccionario [8, 11, 15-16].

Uno de los procesos más importantes en el cual la difusión de partículas independiente juega un rol crucial, es el transporte de iones a través de membranas y materiales porosos [17-18], tal como se puede observar en la figura (4.1). En este sentido, en el presente trabajo nos enfocaremos al estudio de la difusión en geometrías confinadas.

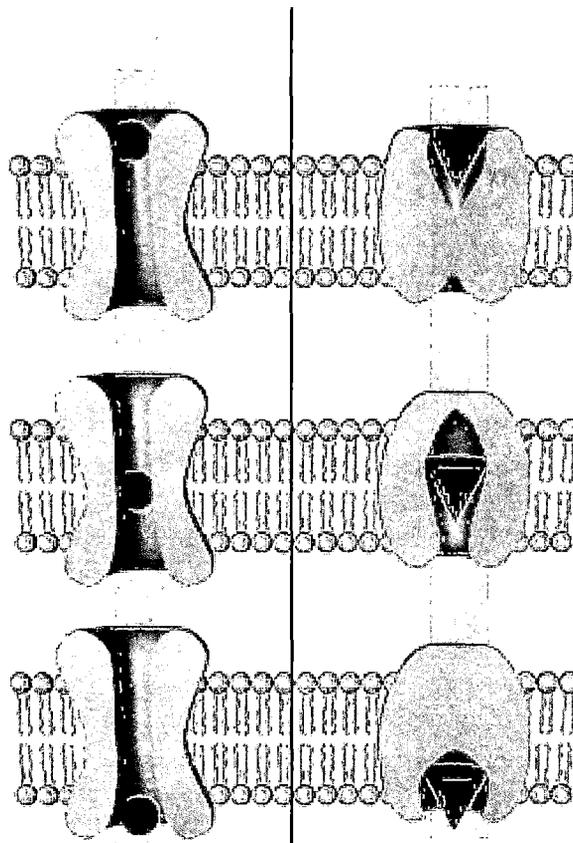


Figura 4.1: Difusión de moléculas a través de la membrana celular. El lado izquierdo muestra la difusión de una molécula a través de un canal de proteína y en el lado derecho los triángulos señalan los gradientes con la punta indicando hacia la zona de menor concentración. Imagen adaptada de la referencia [19].

Recientes avances en nanofabricación, permiten la elaboración de

nuevos tipos de nanotubos de materiales como carbono y zeolita, como se muestra en la figura (4.2) [15]. El proceso de transporte en el interior de canales muy estrechos o nanoporos ha generado una considerable atención de la comunidad científica en los últimos tiempos, sobre todo en el campo de la nanomedicina, en el análisis de los sistemas de liberación de fármacos a través de barreras biológicas [18].

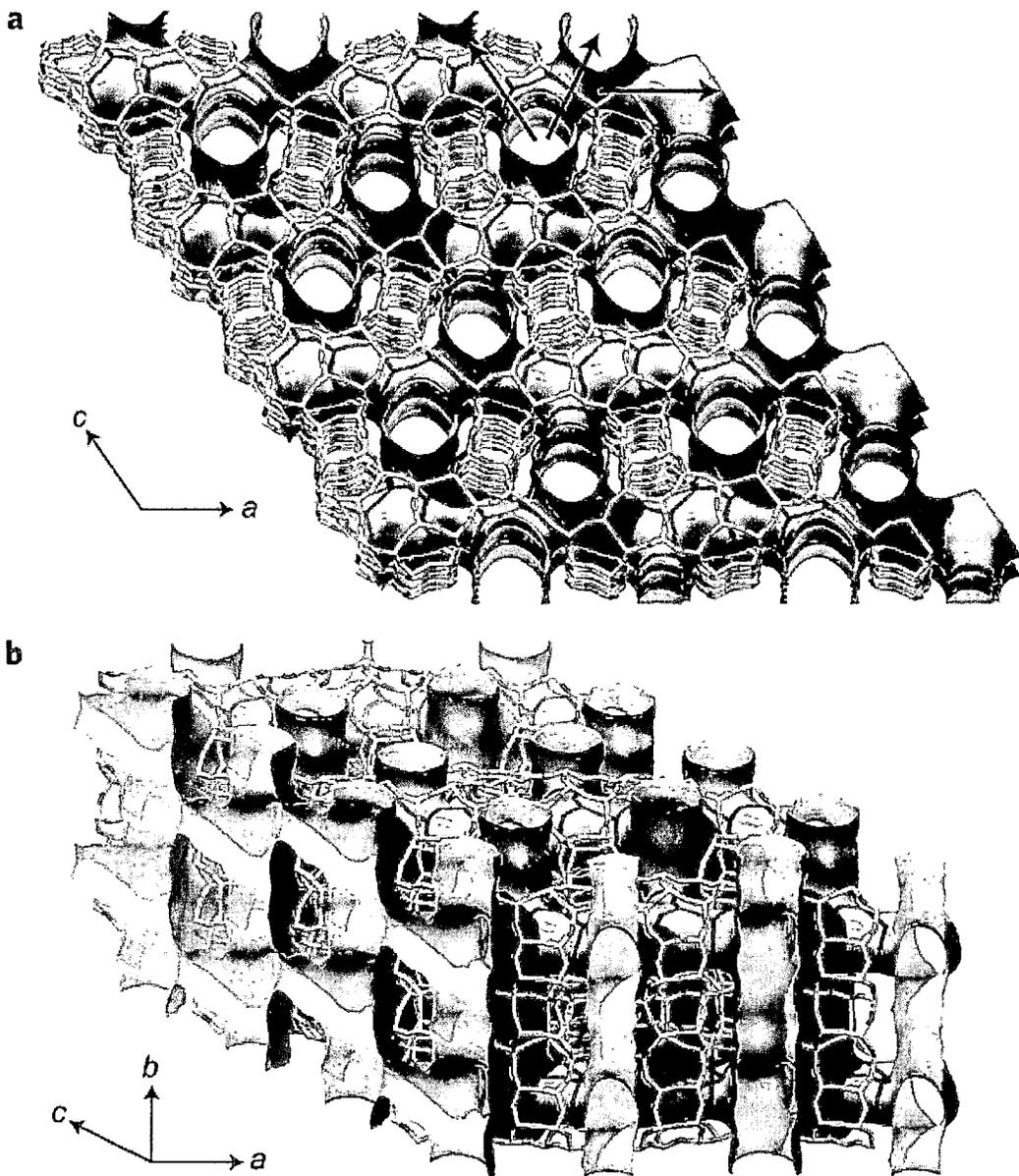


Figura 4.2: Canales de zeolita con diámetro aproximado de 0.79 nm. Donde a , b y c son los ejes cristalinos. Imagen adaptada de la referencia [20].

En las figuras (4.1) y (4.2) mostramos las geometrías confinadas, una característica de estas geometrías es que el diámetro de la partícula en difusión es del orden aproximado del radio de la geometría confinada. Como la geometría a la cual están confinadas las partículas son muy estrechas y del orden del diámetro de las partículas, éstas no se adelantan entre sí sino que conservan su disposición original. Esta característica permite estudiarlas como una difusión unidimensional [ver figura (4.3)] [17].

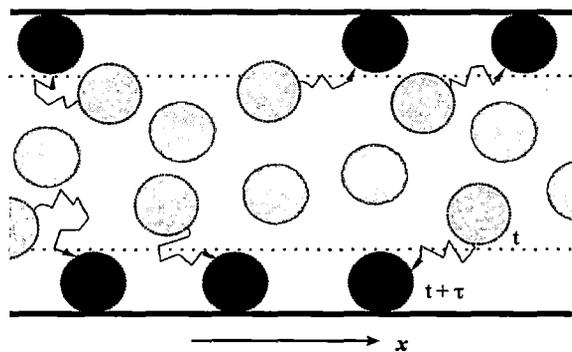


Figura 4.3: Modelo de difusión unidimensional. Los círculos negro y gris representan la vibración molecular, mientras el círculo anaranjado es la partícula en difusión. Imagen adaptada y modificada a partir de la referencia [21].

En este capítulo, mostraremos el resultado analítico de la varianza y el desplazamiento cuadrático medio. En este sentido primero resolveremos la ecuación fraccionaria de Langevin en su forma general. Esto nos permitirá obtener la transformada de Laplace de la rapidez, a partir del cual determinaremos el desplazamiento cuadrático medio. Nuestro estudio está basado en el análisis del comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo, y los resultados son obtenidos analíticamente y numéricamente usando el programa fortran. Nuestro resultado analítico muestra, que en los procesos de difusión anómala, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula después de un tiempo t ,

tiene la siguiente forma asintótica para tiempos muy grandes y pequeños respectivamente.

$$M.S.D. \sim \frac{K_B T t^{2\theta-2\alpha}}{\Gamma[(\theta+1-\alpha)]^2} + \frac{K_B T t^{2\theta-\xi}}{[\Gamma(\theta+1)]^2} \quad \text{para } t \rightarrow \infty$$

y

$$M.S.D. \sim \frac{k_B T t^{2\alpha+2-\xi}}{[\Gamma(\alpha+2)]^2} \quad \text{para } t \rightarrow 0.$$

4.1. Ecuación fraccionaria de Langevin

Las ecuaciones para la rapidez y la posición pueden ser obtenidas de las referencias [14, 16]

$$mD^\alpha v(t) + m \int_0^t \gamma(t-\tau)v(\tau)d\tau = \xi(t), \quad (4.1)$$

$$Dx(t) = v(t), \quad (4.2)$$

donde v es la rapidez de la partícula, t es el tiempo, α es el orden de la derivada fraccionaria, x la posición, m la masa, γ es la memoria disipativa de kernel y $\xi(t)$ es una fuerza aleatoria que varía rápidamente en comparación con los tiempos de observación. En otras palabras es una fuerza fluctuante [2, 3]. El hecho de que $\xi(t)$ sea de naturaleza aleatoria quiere decir que no intentamos especificar completamente, sino nos conformamos con dar la probabilidad de que la función $\xi(t)$ tome un valor determinado en el tiempo t . La fuerza aleatoria tiene su origen en el movimiento de las moléculas y tiene una distribución de probabilidad gaussiana. Al ser una distribución gaussiana queda perfectamente determinada si conocemos su valor medio y las correlaciones $\langle \xi(t)\xi(s) \rangle$ [15]. Como $\xi(t)$ es de naturaleza aleatoria su valor medio es cero, y las fuerzas en diferentes direcciones espaciales no están correlacionadas [2].

Finalmente, la razón a la cual varía $\xi(t)$ puede ser caracterizado por una correlación, el cual mide, el promedio entre dos máximos (o mínimos) sucesivos de la función fluctuante $\xi(t)$. Para poder simular la ecuación fraccionaria generalizada de Langevin proponemos la función de memoria de kernel y la correlación de la fuerza estocástica mediante las siguientes funciones respectivamente

$$\gamma(t) = \frac{t^{-\theta}}{\Gamma(1-\theta)} \quad (4.3)$$

y

$$\langle \xi(t)\xi(s) \rangle = c_\xi t^\xi. \quad (4.4)$$

donde c_ξ y θ son constantes.

Con la finalidad de obtener la solución analítica de la ecuación (4.1) consideremos las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} m = 1; 0 < \alpha < 1; v(0) = v_0; v^k(0) = 0, \quad \forall k \geq 1; \\ x(0) = x_0, x^k(0) = 0 \quad \forall k \geq 2; \gamma(t) = \frac{t^{-\theta}}{\Gamma(1-\theta)}, \quad 0 < \theta \leq 1; \\ \langle \xi(t)\xi(s) \rangle = c_\xi t^{-\xi}, \quad 0 < \xi \leq 2. \end{aligned}$$

Por tanto (4.1) puede ser reescrita como

$$D_c^\alpha v(t) + \int_0^t \gamma(t-\tau)v(\tau)d\tau = \xi(t) \quad (4.5)$$

y para resolverlo utilizamos el cálculo fraccionario según y la teoría de CAPUTO [14], para lo cual definimos la derivada e integral fraccionaria, respectivamente

$$D_c^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^t \frac{f^m(\tau)}{(t-\tau)^{\alpha-m+1}} d\tau$$

$$I^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau.$$

Tomando la transformada de Laplace a (4.5) se obtiene [ver apéndice (A.5)]

$$s^\alpha v(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\alpha-k-1} v^k(0) + \gamma(s).v(s) = \xi(s),$$

y considerando las condiciones del problema: $v^k(0) = 0, \forall k \geq 1$, obtenemos

$$v(s) = \frac{s^{\alpha-1}v_0 + \xi(s)}{s^\alpha + \gamma(s)}. \quad (4.6)$$

Calculando la transformada de Laplace a la memoria disipativa de kernel, resulta

$$\gamma(s) = \int_0^\infty \frac{e^{-st}t^{-\theta}}{\Gamma(1-\theta)} dt = s^{\theta-1}. \quad (4.7)$$

Usando las condiciones iniciales y (4.7) en la ecuación (4.6), la transformada de Laplace de la rapidez puede ser reescrita como

$$v(s) = \frac{s^{\alpha-1}v_0 + \xi(s)}{s^\alpha + s^{\theta-1}}. \quad (4.8)$$

Ahora, calculando la transformada inversa de Laplace de la rapidez se obtiene

$$v(t) = v_0 E_{\alpha-\theta+1,1}(-t^\alpha) + \int_0^t G(t-\tau)\xi(\tau)d\tau,$$

donde

$$G(t) = t^{\alpha-1} E_{\alpha-\theta+1,\alpha}(-t^{\alpha-\theta+1}), \quad (4.9)$$

y $E_{\alpha-\theta+1,\alpha}(-t^{\alpha-\theta+1})$ es la función de Mittag-Leffler [ver (2.97)]. Para determinar la posición se tiene que resolver la ecuación (4.2), para lo cual tomamos la transformada de Laplace a dicha ecuación

$$sx(s) - x_0 = v(s), \quad (4.10)$$

y sustituyendo el resultado (4.8) en (4.10), se tiene

$$x(s) = \frac{x_0}{s} + \frac{s^{\alpha-1-\theta}v_0}{s^{\alpha+1-\theta} + 1} + \frac{s^{-\theta}\xi(s)}{s^{\alpha+1-\theta} + 1}. \quad (4.11)$$

Calculando la transformada inversa de Laplace, resulta

$$x(t) = x_0 + v_0 t E_{\alpha+1-\theta,2}(-t^{\alpha+1-\theta}) + \int_0^t G(t-\tau)\xi(\tau)d\tau, \quad (4.12)$$

donde

$$G(t) = t^\alpha E_{\alpha+1-\theta,\alpha+1}(-t^{\alpha+1-\theta}), \quad (4.13)$$

$$E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}.$$

Además, de (4.12) determinamos el valor medio de la posición de la partícula en difusión, dada por

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + v_0 t E_{\alpha+1-\theta,2}(-t^{\alpha+1-\theta}) + \int_0^t G(t-\tau)\langle \xi(\tau) \rangle d\tau,$$

donde el valor medio de la fuerza estocástica es igual a cero, por tanto $\langle \xi(\tau) \rangle = 0$. Finalmente el valor medio de la posición queda expresado por medio de la siguiente relación

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + v_0 t E_{\alpha+1-\theta,2}(-t^{\alpha+1-\theta}). \quad (4.14)$$

En seguida determinamos la varianza de la posición, para lo cual usamos la siguiente fórmula:

$$\sigma^2 = \langle (x(t) - \bar{x})^2 \rangle. \quad (4.15)$$

Restando las expresiones (4.12) y (4.14), se tiene

$$x(t) - \bar{x} = \int_0^t G(t-\tau)\xi(\tau)d\tau = \int_0^t G(t-\mu)\xi(\mu)d\mu,$$

a partir del cual tenemos

$$(x(t) - \bar{x})^2 = \int_0^t G(t-\mu)\xi(\mu)d\mu \int_0^t G(t-\nu)\xi(\nu)d\nu,$$

$$(x(t) - \bar{x})^2 = \int_0^t \int_0^t G(t - \mu) \xi(\mu) \xi(\nu) G(t - \nu) d\mu d\nu. \quad (4.16)$$

Sustituyendo el resultado anterior en la ecuación (4.15), obtenemos

$$\sigma^2 = \int_0^t \int_0^t G(t - \mu) \langle \xi(\mu) \xi(\nu) \rangle G(t - \nu) d\mu d\nu.$$

Además como

$$\langle \xi(\mu) \xi(\nu) \rangle = c_\xi \nu^{-\xi},$$

entonces

$$\sigma^2 = c_\xi \int_0^t G(\mu) \int_0^t G(\nu) \nu^{-\xi} d\mu d\nu, \quad (4.17)$$

y reemplazando el resultado (4.13) en la expresión (4.17), se obtiene

$$\sigma^2 = c_\xi \int_0^t \mu^\alpha E_{\alpha+1-\theta, \alpha+1}(-\mu^{\alpha+1-\theta}) d\mu \times \int_0^t \nu^{\alpha-\xi} E_{\alpha+1-\theta, \alpha+1}(-\nu^{\alpha+1-\theta}) d\nu.$$

Resolviendo las integrales, obtenemos:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= c_\xi t^{2\alpha+2-\xi} E_{\alpha+1-\theta, \alpha+2}(-t^{\alpha+1-\theta}) \\ &\quad \times E_{\alpha+1-\theta, \alpha+2}(-t^{\alpha+1-\theta}). \end{aligned} \quad (4.18)$$

A continuación analizamos este resultado en el límite de pequeños y grandes tiempos respectivamente.

4.1.1. Análisis de la varianza de la posición para tiempos grandes ($t \rightarrow \infty$)

Para determinar el comportamiento de la varianza para tiempos muy largos, utilizamos las propiedades de las funciones de Mittag-Leffler [14]. La función de Mittag-Leffler para argumentos muy grandes cumple con la siguiente propiedad

$$E_{\mu, \nu}(-z) \sim \frac{-1}{z\Gamma(\nu - \mu)}, \quad z \rightarrow \infty \quad (4.19)$$

aplicando la propiedad (4.19) en la ecuación (4.18) obtenemos la siguiente expresión para la varianza de la posición

$$\sigma^2 \sim \frac{c_\xi t^{2\theta-\xi}}{[\Gamma(\theta+1)]^2}. \quad (4.20)$$

Finalmente, determinamos el desplazamiento cuadrático medio a través de la siguiente relación

$$M.S.D. = \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle,$$

y haciendo un arreglo algebraico puede ser reescrita como

$$M.S.D. = (\bar{x} - x_0)^2 + \langle (x(t) - \bar{x})^2 \rangle,$$

luego se puede notar que el segundo término es la varianza [ver (4.15)],

$$M.S.D. = (\bar{x} - x_0)^2 + \sigma^2. \quad (4.21)$$

Reemplazando los resultados (4.14) y (4.18) en (4.21) se obtiene

$$M.S.D. = v_0^2 t^2 [E_{\alpha+1-\theta,2}(-t^{\alpha+1-\theta})]^2 + c_\xi t^{2\alpha+2-\xi} E_{\alpha+1-\theta,\alpha+2}(-t^{\alpha+1-\theta}) \\ \times E_{\alpha+1-\theta,\alpha+2}(-t^{\alpha+1-\theta}).$$

Aplicando la propiedad de las funciones de Mittag-Leffler para tiempos muy grandes [ver (4.19)] se obtiene

$$M.S.D. \sim \frac{v_0^2 t^{2\theta-2\alpha}}{[\Gamma(\theta+1-\alpha)]^2} + \frac{c_\xi t^{2\theta-\xi}}{[\Gamma(\theta+1)]^2}, \quad t \rightarrow \infty. \quad (4.22)$$

Por otro lado del teorema de la equipartición de la energía sabemos que la energía cinética media es $\frac{1}{2} k_B T$ para cada grado de libertad, entonces

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T,$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura del sistema. En nuestro trabajo hemos considerado $m = 1$, por tanto la energía

cinética es

$$\frac{1}{2}\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}v_0^2 = \frac{1}{2}k_B T$$

a partir de esta relación obtenemos el siguiente resultado

$$v_0^2 = k_B T.$$

Sustituyendo este resultado en (4.22) obtenemos

$$M.S.D. \sim \frac{K_B T t^{2\theta-2\alpha}}{[\Gamma(\theta+1-\alpha)]^2} + \frac{c_\xi t^{2\theta-\xi}}{[\Gamma(\theta+1)]^2}, \quad t \rightarrow \infty,$$

para que el resultado sea dimensionalmente correcta c_ξ tiene que ser igual a $K_B T$, por tanto

$$c_\xi = K_B T. \quad (4.23)$$

Finalmente el valor del desplazamiento cuadrático medio para tiempos muy grandes es el siguiente

$$M.S.D. \sim \frac{K_B T t^{2\theta-2\alpha}}{[\Gamma(\theta+1-\alpha)]^2} + \frac{K_B T t^{2\theta-\xi}}{[\Gamma(\theta+1)]^2}, \quad t \rightarrow \infty. \quad (4.24)$$

Podemos notar, que el desplazamiento cuadrático medio depende de la temperatura, la constante de Boltzmann y del orden de las derivadas. Los exponentes del tiempo del resultado (4.23) representan la medida de la inhomogeniedad (imperfecciones) del medio por donde se desplaza la partícula, el valor numérico de los exponentes del tiempo $2\theta - 2\alpha$ y $2\theta - \xi$ determinan el régimen difusivo en la que se encuentra la partícula. Sí, $2\theta - 2\alpha$ y $2\theta - \xi$ son mayores que uno corresponde a la superdifusión, en cambio si son menores que uno pero mayores que cero corresponde a la subdifusión.

Para analizar una determinada difusión, se debe hacer variar los parámetros ξ , α y θ convenientemente. En seguida analizaremos los dos

casos que se presentan en el fenómeno de la difusión anómala: subdifusión y superdifusión.

1. Subdifusión.- es una forma de movimiento aleatorio caracterizado por cambios abruptos y frecuentes de la dirección de movimiento. Esta aleatoriedad es el resultado de la colisión con moléculas presentes en el entorno, una de las características de la subdifusión es que el desplazamiento cuadrático medio no varía linealmente con el tiempo.

Para describir una subdifusión, la potencia del tiempo en el resultado (4.24) debe estar comprendida entre los siguientes valores:

$$0 < \theta - \alpha < \frac{1}{2} \quad y \quad 0 < 2\theta - \xi < 1.$$

A continuación graficamos el desplazamiento cuadrático medio considerando los siguientes valores en la expresión (4.24) para los parámetros: $2\alpha = \xi$, $\theta = \frac{1}{2}$ y $\alpha = \frac{1}{4}$

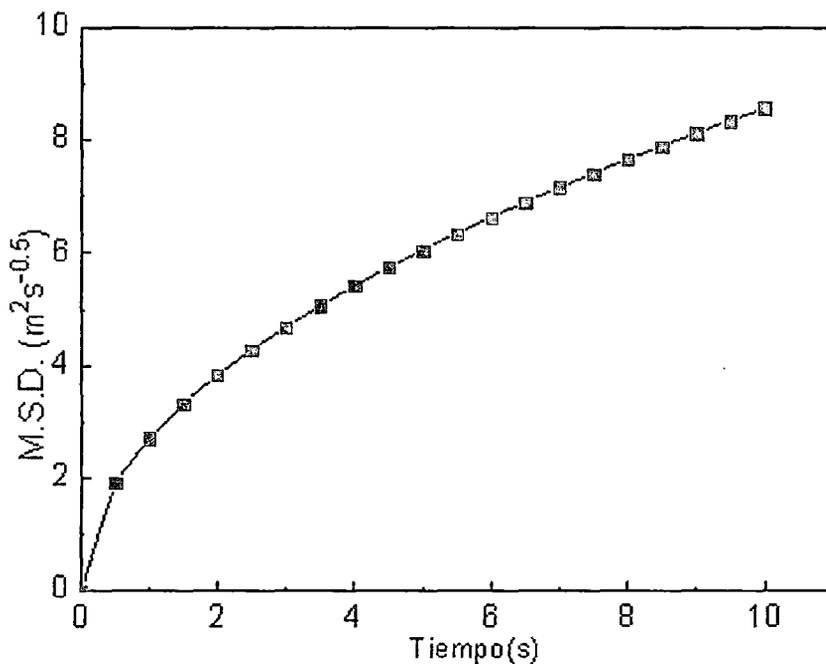


Figura 4.4: Subdifusión para tiempos largos.

En la figura (4.4) podemos notar que con el aumento del tiempo observación el desplazamiento cuadrático medio tiende a crecer menos. Este efecto es debido a la influencia de resistencia en la pared interna de la geometría confinada.

2. Superdifusión.- es un tipo de movimiento aleatorio en la cual la partícula en difusión realiza grandes desplazamientos. Una de las características de la superdifusión es el rápido crecimiento del desplazamiento cuadrático medio con la variación del tiempo.

Para describir una superdifusión, los parámetros del resultado (4.24) tienen que cumplir la siguiente condición:

$$2\theta - 2\alpha > 1 \quad \text{y} \quad 2\theta - \xi > 1.$$

En seguida graficamos el desplazamiento cuadrático medio considerando los siguientes valores en la expresión (4.24) para los parámetros: $2\alpha = \xi$, $\theta = 1$ y $\alpha = \frac{1}{4}$

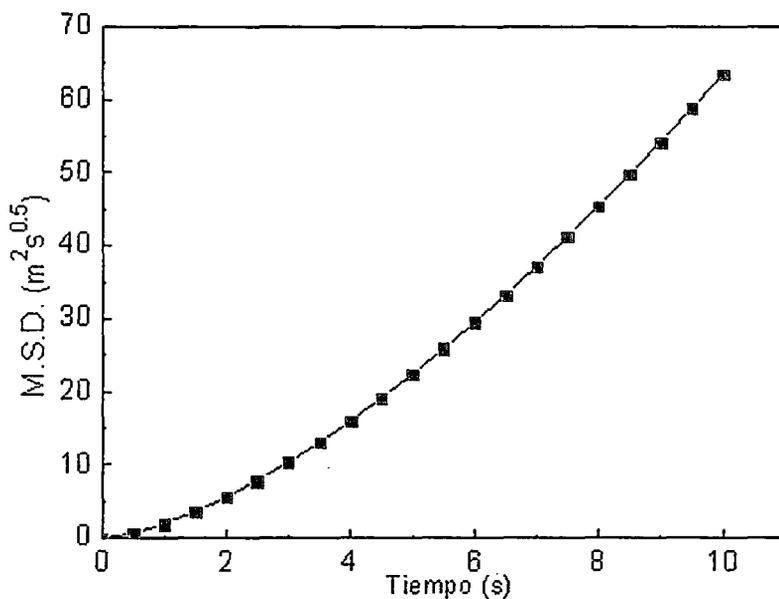


Figura 4.5: Superdifusión para tiempos largos.

En la figura (4.5) podemos notar que la variación del desplazamiento cuadrático medio con respecto al tiempo es una curva, esta curva crece rápidamente a medida que el tiempo aumenta.

4.1.2. Análisis de la varianza de la posición para tiempos pequeños ($t \rightarrow 0$)

Para determinar el comportamiento de la varianza para tiempos muy cortos, utilizamos las propiedades de las funciones de Mittag-Leffler. La función de Mittag-Leffler para argumentos muy pequeños cumple con la siguiente propiedad

$$E_{\mu,\nu}(-z) \sim \frac{1}{\Gamma(\nu)}, \quad z \rightarrow 0. \quad (4.25)$$

Aplicando la propiedad (4.25) en la ecuación (4.18) obtenemos la siguiente expresión para la varianza de la posición

$$\sigma^2 \sim \frac{c_\xi t^{2\alpha+2-\xi}}{[\Gamma(\theta+2)]^2}. \quad (4.26)$$

Reemplazando los resultados (4.12), (4.14) y (4.26) en la expresión (4.21) y usando la propiedad (4.25) calculamos el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en difusión en geometrías confinadas

$$M.S.D. \sim \frac{v_0^2 t^2}{[\Gamma(2)]^2} + \frac{c_\xi t^{2\alpha+2-\xi}}{[\Gamma(\alpha+2)]^2}.$$

Debido a que estamos analizando para tiempo muy cortos el primer término disminuye rápidamente a medida que el tiempo tiende a cero, por tanto el desplazamiento cuadrático medio puede ser reescrito como

$$M.S.D. \sim \frac{c_\xi t^{2\alpha+2-\xi}}{[\Gamma(\alpha+2)]^2}, \quad t \rightarrow 0, \quad (4.27)$$

finalmente reemplazando (4.23) en (4.27) obtenemos el desplazamiento cuadrático medio para tiempos pequeños

$$M.S.D. \sim \frac{K_B T t^{2\alpha+2-\xi}}{[\Gamma(\alpha+2)]^2}, \quad t \rightarrow 0. \quad (4.28)$$

Podemos apreciar que el desplazamiento cuadrático medio es una función de la temperatura T y del tiempo t . Para estudiar una determinada difusión, se debe hacer variar los parámetros α y ξ convenientemente. En seguida, analizaremos los dos casos que se presentan en el fenómeno de la difusión anómala: subdifusión y superdifusión.

1. La subdifusión: para modelar la subdifusión, los parámetros α y ξ del resultado (4.28) deben estar comprendidos entre los siguientes valores:

$$0 < 2\alpha + 2 - \xi < 1 \quad y \quad 1 < \xi \leq 2.$$

En la figura (4.6) mostramos el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en difusión considerando los siguientes valores en la expresión (4.28) para los parámetros: $\xi = 2$ y $\alpha = \frac{1}{4}$

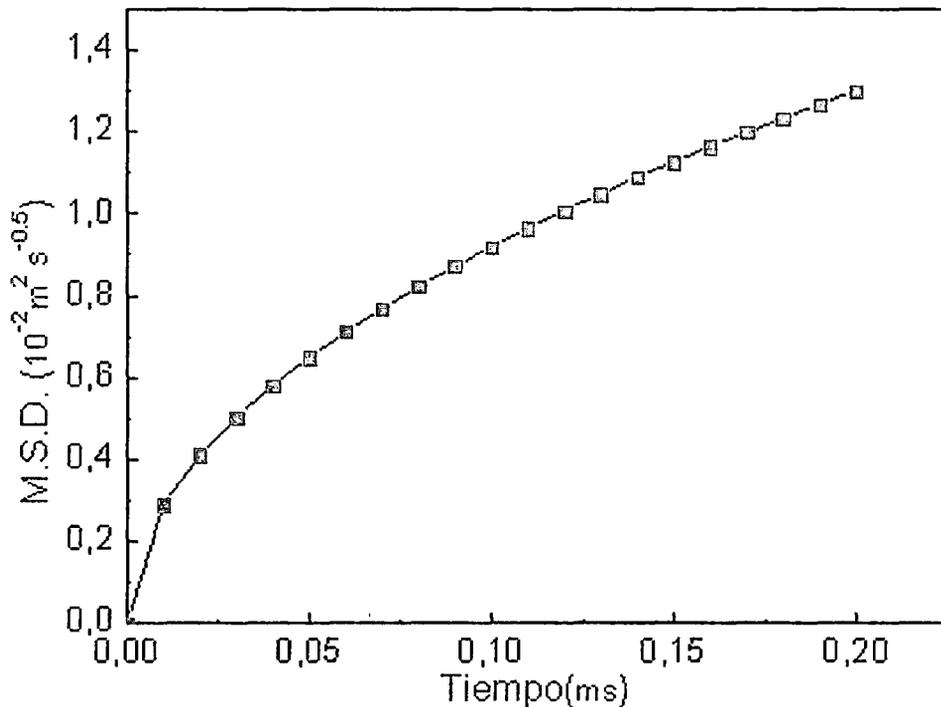


Figura 4.6: Subdifusión para tiempos cortos.

En la figura (4.6) podemos notar que en los primeros instantes

del tiempo la variación del desplazamiento cuadrático medio es lineal con respecto al tiempo, esto significa que hasta ese instante la partícula aún no es atrapada por las imperfecciones de las paredes de los canales estrechos. Sin embargo, a medida que pasa el tiempo ocurre una transición de una difusión normal hacia una difusión anómala.

2. Superdifusión: para analizar la superdifusión, los parámetros α y ξ del resultado (4.28) tienen que cumplir con la siguiente condición:

$$2\alpha + 2 - \xi > 1 \quad y \quad 1 < \xi \leq 2.$$

La figura (4.7) muestra el desplazamiento cuadrático medio considerando los siguientes valores en la expresión (4.28) para los parámetros: $\xi = 2$, y $\alpha = \frac{3}{4}$

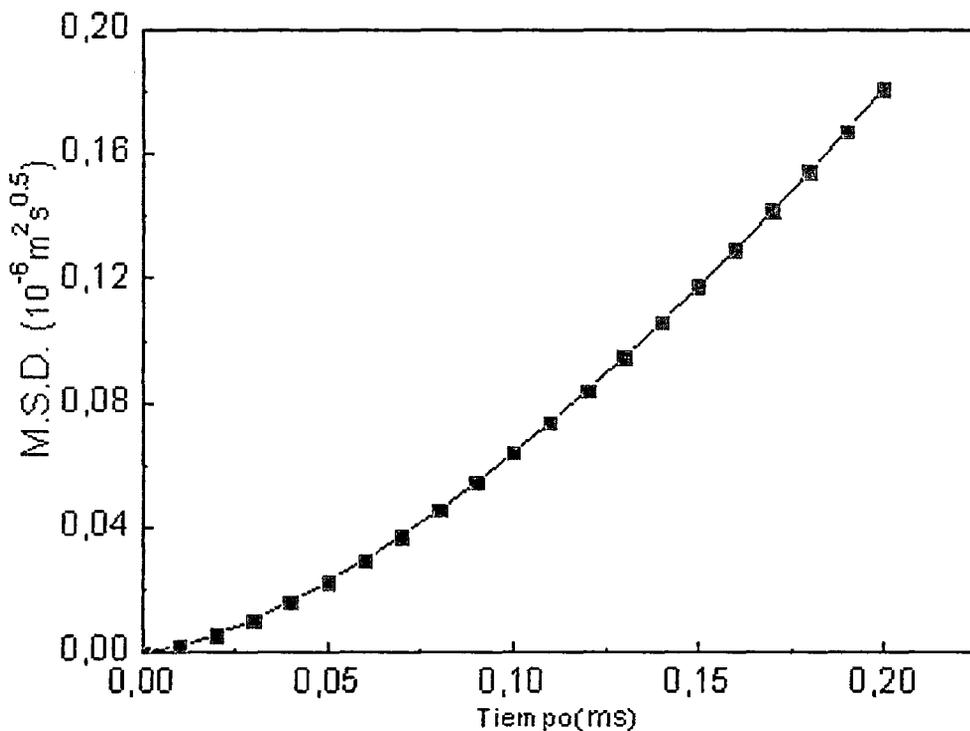


Figura 4.7: Superdifusión para tiempos cortos.

En la figura (4.7), podemos notar que la variación del desplazamiento cuadrático medio con respecto al tiempo es una curva. Este comportamiento es debido a la alta rapidez de la partícula que le permite alcanzar a las imperfecciones de las paredes de los nanocanales en tiempos muy cortos.

Al observar las figuras (4.4), (4.5), (4.6) y (4.7) podemos notar que el desplazamiento cuadrático medio tiene el mismo comportamiento tanto para tiempos muy grandes como para tiempos muy pequeños.

4.1.3. Comparación con otros trabajos relacionados a la difusión de partículas

El fenómeno de la difusión en geometrías estrechas ha sido estudiado por varios investigadores en los últimos 10 *años*. Cada investigador ha utilizado diferentes formas y métodos desde la clásica ecuación de Fokker-Planck hasta las más recientes ecuaciones fraccionarias. A continuación para una mejor comprensión, describimos brevemente algunos resultados experimentales y teóricos relacionados con el fenómeno de la difusión en geometrías estrechas.

- **SANAMRAD y colaboradores [22]**, investigaron experimentalmente la difusión de una *pequeña* subunidad ribosomal en *eschirichia coli*, cuya geometría es confinada. Estos investigadores obtienen el siguiente gráfico [figura 4.8] para el desplazamiento cuadrático medio en función de tiempo [22].

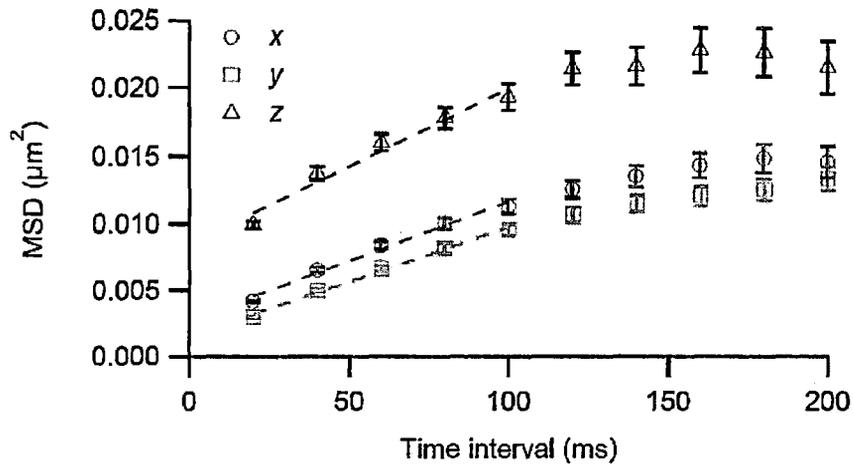


Figura 4.8: Desplazamiento cuadrático medio de una pequeña subunidad ribosomal. Las letras X, Y y Z representan los ejes cartesianos.

- BANDYOPADHYAY [23], realizó un estudio teórico de la difusión de partículas en el interior de un nanoporo no homogéneo y obtiene el siguiente resultado mostrado en la figura (4.9) para el desplazamiento cuadrático medio [23].

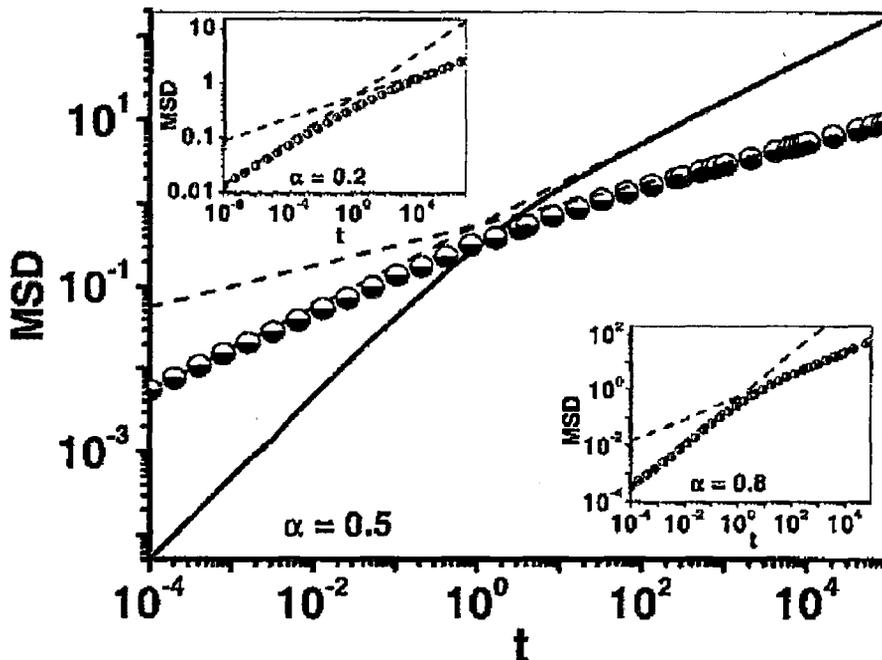


Figura 4.9: Desplazamiento cuadrático medio de una partícula en el interior de un nanoporo no homogéneo.

Podemos notar que las figuras (4.8) y (4.9) tienen la forma de nuestro resultados obtenidos para el desplazamiento cuadrático medio cuando se estudió la subdifusión en tiempos grandes y pequeños respectivamente, no obstante en nuestro trabajo hemos obtenido también el desplazamiento cuadrático medio para el caso de superdifusión. Es importante mencionar que el método utilizado en la tesis es muy diferente a los métodos utilizados por los investigadores antes mencionados, en la tesis se ha hecho un estudio teórico de la difusión de una partícula en geometrías confinadas a partir de la ecuación fraccionaria de Langevin; mientras que SANAMRAD y colaboradores investigaron experimentalmente la difusión de una *pequeña* subunidad ribosomal en *escherichia coli*, cuya geometría es confinada, y BANDYOPADHYAY estudió la difusión de una partícula a partir de la ecuación de difusión. El aporte fundamental de la presente tesis consiste en que las anteriores investigadores aún no han estudiado la superdifusión. En nuestro caso esta tesis sí estudia la superdifusión en geometrías confinadas.

4.2. Modelamiento de la difusión usando el programa python

En esta sección realizaremos un modelamiento de la difusión de partículas usando el lenguaje estilo script, módulos numéricos y gráficos propios del lenguaje *python*. Este programa ha sido modificado, corregido y adaptado por mi persona respecto a su versión original publicada en la *revista mexicana de física* [13] [ver apéndice B].

En la presente tesis estudiamos la difusión de partícula independiente en el interior de una geometría confinada. El interior de la geometría confinada no es homogéneo, sino que presenta heterogeneidad. Esta ca-

racterística tiende a atrapar la partícula en un determinado momento hasta que alguna otra partícula, por agitación térmica lo alcance y lo saque. En el modelo suponemos, que las anomalías que atrapan a las partículas son esféricas, en la modelación aparecen en color azul, la partícula trazadora y las moléculas en difusión están representados por esferas de color amarillo y rojo respectivamente, las traza de color amarillo representa la trayectoria de una determinada partícula. A continuación mostramos el resultado del modelamiento.

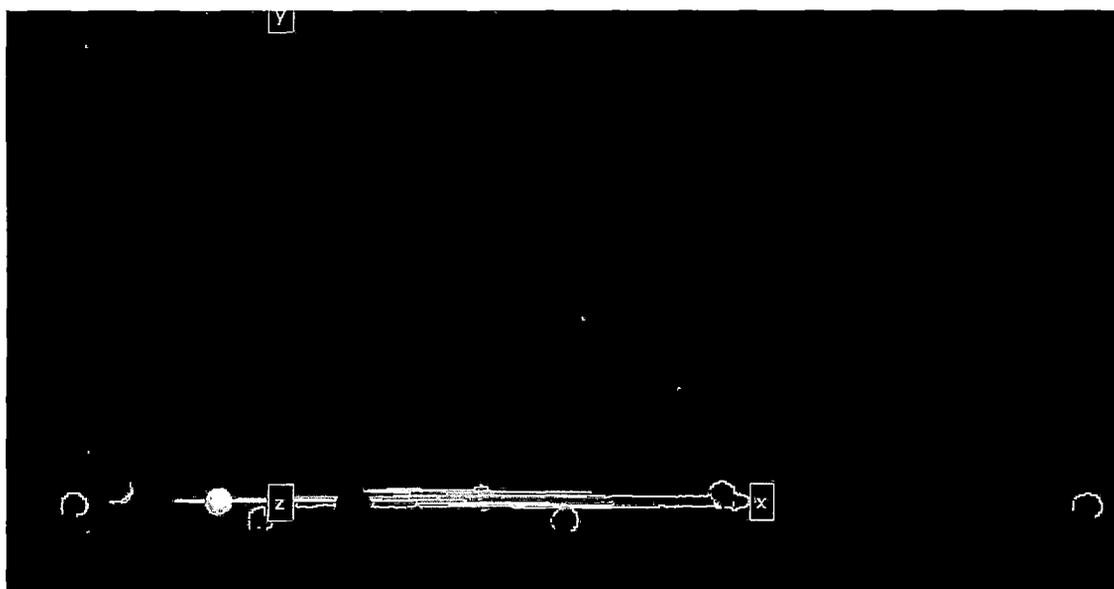


Figura 4.10: Modelamiento de la difusión de partícula independiente en geometrías confinadas.

El resultado del modelamiento (figura 4.10) muestra que la dirección predominante del movimiento es la largo del eje X . Sin embargo, la partícula tiene ligeros movimientos a lo largo de los ejes Y y Z . Este resultado garantiza la validez de nuestra propuesta de estudiar la difusión en geometrías confinadas como una difusión unidimensional.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1. Conclusiones

En este trabajo de tesis se hizo un estudio sistemático de la difusión de una partícula independiente en geometrías confinadas.

En la primera parte de esta tesis, presentamos el estudio de la difusión browniana de cuatro maneras distintas, que son: el tratamiento difusivo de Einstein, el procedimiento estocástico propuesto por Langevin, vía ecuación de Fokker-Planck, y las caminatas aleatorias propuestas por Mar Cak. Estos estudios me permitieron comprender que ellos no se pueden aplicar al estudio de una difusión anómala (tema de investigación de la presente tesis) porque para estudiar la difusión anómala se debe usar el cálculo fraccionario, lo que no hacen las teorías anteriormente mencionadas.

En la segunda parte de la tesis realizamos un estudio de una partícula independiente en difusión a partir de la ecuación fraccionaria de Langevin, para lo cual propusimos la función de memoria de kernel y la correlación de la fuerza estocástica mediante (4.3) y (4.4) respectivamente. El objetivo de nuestra propuesta es para que los resultados que se obtienen luego de simular la ecuación fraccionaria de Langevin se

ajusten a los resultados experimentales. Con ese propósito se resuelve la ecuación fraccionaria de Langevin para obtener el desplazamiento cuadrático medio (M.S.D.). Nuestro resultado muestra, que en los procesos de difusión anómala el M.S.D. después de un tiempo t tiene una forma asintótica para tiempos muy grandes y pequeños respectivamente [ver (4.24) y (4.28)]. Los exponentes del tiempo representan la medida de la no homogeneidad (imperfecciones) de la pared interna de la geometría confinada y determinan también el régimen de difusión en la que se encuentra la partícula independiente. Asignando valores a los parámetros ξ , α y θ para el caso de tiempos muy grandes ($t \rightarrow \infty$) hemos obtenido las gráficas (4.4) y (4.5). En la figura (4.4) notamos que con el aumento del tiempo de observación, el M.S.D. tiende a crecer menos. Este tipo de comportamiento es debido a la influencia de la resistencia del medio sobre la partícula en difusión; mientras que en la figura (4.5) a medida que pasa el tiempo el M.S.D. crece muy rápido. Siguiendo el mismo procedimiento se analizó el M.S.D. para tiempos muy cortos ($t \rightarrow 0$) y hemos obtenido las gráficas (4.6) y (4.7). En la figura (4.6) en los primeros instantes del tiempo la variación del M.S.D. con relación al tiempo es lineal, pero luego es una curva. Esto nos muestra de que hay un cambio en el régimen difusivo, vale decir que pasa de una difusión browniana hacia una difusión anómala, por tanto se logra una transición en el régimen difusivo. Sin embargo, la figura (4.7) no muestra cambio en el régimen difusivo, lo que indica que no ocurre transición en el régimen difusivo.

Finalmente realizamos un modelamiento de la difusión anómala de partículas en geometría confinada mediante el programa *python*. En el modelamiento cuyo resultado se muestra en la figura (4.10) se observa que la dirección predominante del movimiento es lo largo del eje X . Sin

embargo, la partícula en difusión tiene ligeros movimientos a lo largo de los ejes Y y Z . Este resultado garantiza la validez de nuestra propuesta de estudiar la difusión de una partícula independiente en geometrías confinadas como una difusión unidimensional. Por ello, a partir de nuestro resultado es posible simular la subdifusión y superdifusión de una partícula independiente en geometrías confinadas. Dentro de ese contexto, esperamos que este trabajo sirva para la investigación de la difusión de moléculas en membranas, canales de zeolita, nanoporos y/o compuestos que presentan análogas características.

5.2. Perspectivas

Ciertamente, el presente estudio de una difusión de partícula independiente en geometrías confinadas realizado, es el punto de partida para un estudio mucho más real de los efectos físicos que se considere a partir de la interacción física entre partículas en difusión.

Apéndice A

Transformada de Laplace en el cálculo fraccionario

A.1. La transformada de Laplace de las funciones de *Mittag – Leffler* en dos parámetros

$$\int_0^{\infty} e^{-t} t^{\beta-1} E_{\alpha,\beta}(zt^{\alpha}) dt = \frac{1}{1-z}, \quad (|z| < 1) \quad (\text{A.1})$$

$$E_{\alpha,\beta}^{(k)}(y) = \frac{d^k}{dy^k} E_{\alpha,\beta}(y) \quad (\text{A.2})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} t^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha,\beta}^{(k)}(\pm at^{\alpha}) dt = \frac{k! p^{\alpha - \beta}}{(p^{\alpha} \mp a)^{k+1}}, \quad (\text{Re}(p) > |a|^{\frac{1}{\alpha}}) \quad (\text{A.3})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} t^{\frac{k-1}{2}} E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{(k)}(\pm a\sqrt{t}) dt = \frac{k!}{(\sqrt{p} \mp a)^{k+1}}, \quad (\text{Re}(p) > a^2) \quad (\text{A.4})$$

A.2. Transformada de Laplace de la derivada fraccionaria

La Transformada de Laplace es una herramienta fundamental en la solución de ecuaciones diferenciales estocásticas. Considerando la definición de Caputo para la derivada fraccionaria tenemos:

Dada una función $f \in l(R_+)$, $\alpha > 0$, $n - 1 < \alpha \leq n$, $f \in C^{n-1}(R_+)$, resulta

$$l[D^\alpha f(t)] = \int_0^\infty e^{-st} D^\alpha f(t) dt = s^\alpha f(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\alpha-k-1} f^{(k)}(0) \quad (\text{A.5})$$

Apéndice B

Programa numérico

En este anexo mostramos las programaciones en fortran y python respectivamente.

B.1. Fortran

B.1.1. Programación

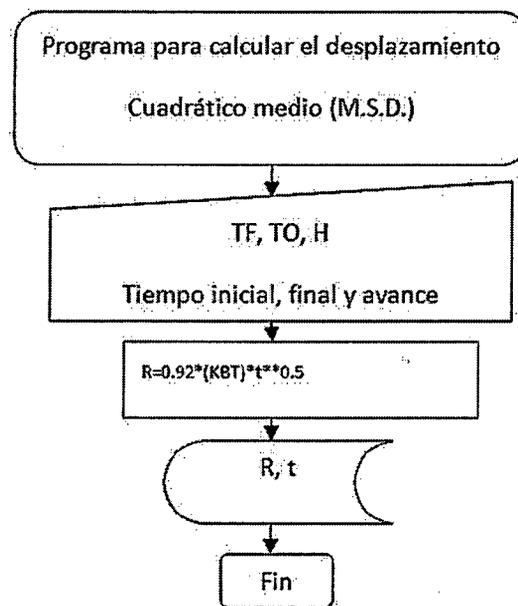
```
!PROGRAMA DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO (M.S.D)  
SUBDIFUSION PARA TIEMPOS CORTOS  
program MSDSUBDTC  
real(4) :: R, t, t0, tf, h, n, i, kBT  
open(1, file = 'datos.txt')  
print*, 'ingrese el valor inicial'  
read*, t0  
print*, 'ingrese el valor final'  
read*, tf  
print*, 'ingrese el avance'  
read*, h  
n = (tf - t0)/h  
kBT = 1
```

```

do i = 0, n
t = t0 + i * h
R = 0,92 * (kBT) * t ** (0,5)
print*, t, R
write(1,*)t, R
end do
end

```

B.1.2. Diagrama de flujo



B.2. Python

B.2.1. Programación

*DIFUSION DE PARTICULA INDEPENDIENTE EN
GEOMETRIAS CONFINADAS*

```

from random import*

```

```

from visual import*
parametros fisicos del modelo
np = 10 numero de particulas
nh = 200 numero de pozos
T = 1,0 temperatura inicial del sistema
dT = 0,000 incremento de paso de la temperatura
mu = 25.
tesp = mu tiempo de espera para una particula atrapada en un pozo
parametros graficos de la simulacion

```

```

    Tiempo = 10000 tiempo de evolucion del sistema
radio1 = 1. radio de una particula
tvp = 50 numero de calculos por segundo
L = 50 longitud unitaria
Lb = 2. * (L/3.) longitud de ejes de referencia
win = 600 ancho de la ventana
angulo = ,8 rango de visualizacion de camara
inicializacion de listas de variables
bolas = []
rlist = []
hoyos = []
listhoyo = []
tespL = [0 for i in range(np)] particulas atrapadas

```

```

    parte grafica de la simulacion
scene = display(title = "Difusión", width = win, height =
win, x = 1000,

```

```

y = 0, center = (0,0,0), background = (0,0,0))
axisX = arrow(pos = (0,0,0), axis = (Lb,0,0), shaftwidth =
0,01, color = color.red)
axisY = arrow(pos = (0,0,0), axis = (0,Lb,0), shaftwidth =
0,01 ,color = color.blue)
axisZ = arrow(pos = (0,0,0), axis = (0,0,Lb), shaftwidth =
0,01, color = color.green)
label(pos = (Lb,0,0),text =' x')
label(pos = (0,Lb,0),text =' y')
label(pos = (0,0,Lb),text =' z')

```

se crean las listas de particulas y de hoyos

```

for i in arange(np):
bola = sphere(color = color.red, radius = radio1)
posicion = [0,0,0]
rlist.append(posicion)
bola.r = vector(posicion)
bolas.append(bola)
bolas[0].color = color.yellow
r = array(rlist)
for i in arange(nh):
hoyo = sphere(color = color.blue, radius = int(paretovariate(mu)))
poshoyo = vector(uniform(-Lb, Lb), uniform(-Lb, Lb),
uniform(-Lb, Lb))
hoyo.pos = poshoyo
listhoyo.append(poshoyo)
hoyos.append(hoyo)

```

```
ocup = [-1 for i in range(nh)] h = array(listhoyo)
```

```
def atrapada():
```

```
atrapada!
```

```
for i in range(np):
```

```
for j in range(nh):
```

```
if mag(r[i] - h[j]) < hoyos[j].radius and ocup[j] == -1:
```

```
tespL[i] = int(tesp * hoyos[j].radius) t espera
```

```
ocup[j] = i particula i atrapada en hoyo j
```

```
return 1
```

```
def dr():
```

```
atrapada()
```

```
dri = array([[uniform(-1, 1), uniform(-0,002, 0,002),  
uniform(-0,001, 0,001)]
```

```
for i in range(np)])
```

```
for i in range(np):
```

```
if tespL[i] == 0: no hay tiempo de espera avance
```

```
dri[i] = T * uniform(0, 1) * dri[i] / mag(dri[i])
```

```
else: tiempo de espera no nulo:
```

```
dri[i] = [0,0,0] no hay avance
```

```
tespL[i] = tespL[i] - 1 decrementa tiempo de espera
```

```
if tespL[i] == 0: desmarca particula atrapada
```

```
j = 0
```

```
return dri
```

```
seed() semilla para random apertura de archivo para escritura de datos
```

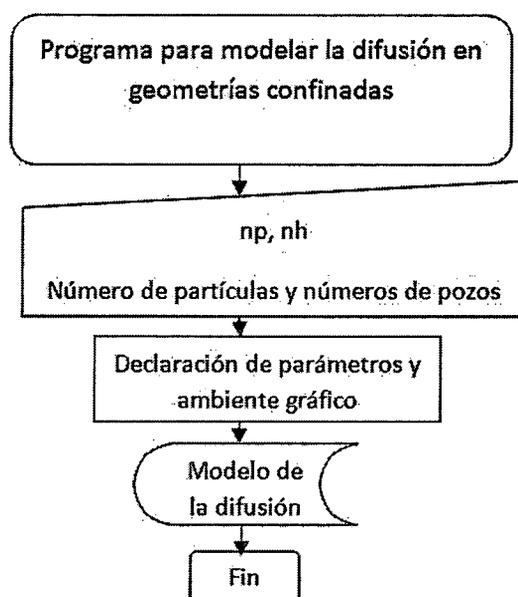
```
ff = open("Brownnh" + str(nh) + "mu" + str(mu) + "T" +  
str(T) + "dT" + str(dT) + ".dat", "w")
```

```

t = 0 inicializacion del tiempo
while t < Tiempo: ciclo sobre el tiempo
rate(tvp)
T+ = dT
t = t + 1
rant = r[0] posicion actual del trazador
r = r + dr()
for i in range(np):
bolas[i].pos = r[i]
curve(pos = [rant, r[0]], color = color.yellow, radius = ,1) traza
promedio de cuadrados de distancias al origen
S = sum([mag(bolas[i].pos)**2 for i in range(np)])/np
if t por ciento 100 == 0:
print >> ff, t, S
ff.close()

```

B.2.2. Diagrama de flujo



Referencias

- [1] R. Brown. A brief account of microscopical observations made on the particles contained in the pollen of plants. Phil. Mag., 1828. **4**. 161-173
- [2] J.M. Silva e J.A.S. Lima. Quatro abordagens para o movimento browniano. Revista brasileira ensino de fisica, 2007. **29**. 25-35
- [3] Silvio R. A. Salinas. Einstein e a teoria do movimento browniano. Revista brasileira ensino de fisica, 2005. **27**. 263-269
- [4] R. Gámez; A. Posadas; F. Luzón; O. Sotolongo-costa. difusión de epicentros: modelo de red dinámica. Revista cubana de física, 2006. **23**. 86-92
- [5] H. Riskin. The Fokker-Planck equation: methods of solutions and applications. Springer, New York (1996).
- [6] S.C. Lim; L.P. Teo. Modeling single diffusion by step fractional brownian motion and generalized fractional Langevin equation. ArXiv: 0995.0303v1 [cond-mat.stat-mech], 2009
- [7] Paulo Murilo Castro de Oliveira. O papel das flutuacoes na biologia. Revista brasileira ensino de fisica, 2007. **29**. 377-384
- [8] Igor Podlubny. The Laplace transform method for linear differential equations of the fractional order. ArXiv: funct-an/9710005v, 1997.

- [9] C.H. Eab; S.C. Lim. Fractional Langevin equation of distributed order. Phys. Rev., 2011. **83**
- [10] Tusar Bandyopadhyay. Single-diffusion through inhomogeneous nanopores. J. Chem: phys, 2008. **128**.
- [11] Eric Lutz. Fractional Langevin equation. Phys. Rev., 2001. **64**.
- [12] F. Mainarde; P. Pironi. *Extracta mathematicae*, 1966. **11**. 263-269
- [13] J.F. Rojas y M.A. morales. Experimentos numéricos en el aula sobre fenómenos difusivos: difusión anómala en sistemas físicos y biológicos. Rev. Mex. de física, 2010. **56**. 41-50
- [14] Kwok Sau Fa. Generalized Langevin equation with derivative and long-time correlation function. Phys. Rev., 2006. **73**.
- [15] C.H. Eab; S.C. Slim. Fractional generalized Langevin equation approach single-file diffusion. Elsevier, 2010. **389**
- [16] Kwok Sau Fa. Fractional Langevin equation and Riemann-Liouville fractional derivative. Eur. Phys., 2007. **24**. 139-143.
- [17] Volker Kukla; Jan Kornatowski; Dirk Demuth; Irina Girnus; Harry Pfeifer; Lovat V.C. Rees; Stefa Schunk; Klaus K. Unger; Jorg Karger. NMR Studies of single-file diffusion in unidimensional channel zeolites. Reports, 1966
- [18] Jonh Jairo Castillo León; Leidy viviana Novoa; Fernando Martinez Ortega; Patricia Escobar Rivero: Nanotubo de carbono-chitosan en células HOS y THP-1. Artículos originales, 2010.
- [19] <http://www.wikillerato.org/La-membrana-plasmática.html>

- [20] <http://www.materials360online.com/newsDetails/10100>
- [21] Gaurav Goel y colaboradores. Available states and available space: static properties that predict self-diffusivity of confined fluids. Journal of Statistical Mechanics, 2009. **4006**
- [22] Arash Sanamrad; Fredrik Persson; Johan Elf. Isotropic diffusion of the small ribosomal subunit in escherichia coli. arXiv:1205.5857v3 [q-bio.QM, 2012]
- [23] Tusar Bandyopadhyay. Single-file diffusion through inhomogeneous nanopores. J. Chem. Phys., 2008. **128**
- [24] S.C. Lim; S.V. Muniandy. Self-similar gaussian processes for modeling anomalous diffusion. Phys. Rev., 2006. **66**.
- [25] S.C. Lim; C.H. Eab . Riemann-Liouville and weyl fractional oscillator processes. Phys. Lett., 2006. **355**. 87-93
- [26] R. Krishina; J.M. Van Baten. A molecular dynamics investigation of a variety of influences of temperature on diffusion in zeolites. Elsevier, 2009. **125**. 126-134