Movimiento Browniano de una partícula coloidal

(Continuación)

(IV) Análisis y Escalas de Tiempo.

Regresemos a las propiedades estadísticas (i) – (v) y veamos su comportamiento según las escalas de tiempo que emergen de la descripción.

Resumen:

(i) $\langle p(t) \rangle = p_0 \, e^{-\frac{\gamma}{M} t}$

(ii) $\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{p_0}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M} t}\right)$

(iii) $\langle p(t)p(t)\rangle = p_0^2\, e^{-\frac{2\gamma}{M}t} + \frac{MG}{2\gamma}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)$

(iv) $\langle x(t)\,x(t)\rangle = \left[x_0 + \frac{p_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right]^2 +$

$$\frac{MG}{\gamma^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{1}{2}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right]$$

(v) $\langle x(t)p(t)\rangle = x_0 p_0\, e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{p_0^2}{\gamma}\, e^{-\frac{\gamma}{M}t}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)$

$$+\frac{MG}{2\gamma^2}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)^2$$

observemos que aparece un tiempo τ_0 característico en estas ecuaciones de las propiedades estadísticas:

$$\tau_0 \equiv \frac{M}{\gamma} \qquad (46)$$

entonces los términos exponenciales se escriben como:

$$e^{-\frac{\gamma}{M}t} = e^{-t/\tau_0}$$

$$e^{-\frac{2\gamma}{M}t} = e^{-2t/\tau_0}$$

y así, analizaremos lo que predicen en dos regímenes:

$$t << \tau_0 \quad (t \to 0)$$

y

$$t >> \tau_0 \quad (t \to \infty)$$

Veamos:

Iniciemos por darle sentido a la intensidad del ruido aleatorio, a la constante G que aparece en los segundos momentos o autocorrelaciones (Nota: auto- se refiere al mismo tiempo: $\langle p(t)p(t)\rangle$..., ya que podrían ser correlaciones a dos tiempos diferentes: $\langle p(t)\,p(t')\rangle$....)

De (iii):

$$\langle p^2(t)\rangle = p_0^2 e^{-2\frac{t}{\tau_0}} + \frac{MG}{2m}\left(1 - e^{-2\frac{t}{\tau_0}}\right)$$

observemos que para $t \gg \tau_0$ $(t \to \infty)$:

$$\langle p^2(t) \rangle \simeq \frac{MG}{2\gamma} \qquad (47)$$

Como:

$$\frac{p^2}{2M} = K \quad (\text{En. Cinética}) \qquad (48)$$

entonces (48) en (47):

$$2\cancel{M} \langle K \rangle = \frac{\cancel{M}G}{2\gamma} \qquad (49)$$

Del Teorema de Equipartición de la Energía Cinética para mov. unidimensional.

$$\langle K\rangle = \frac{k_B T}{2} = \frac{1}{2\beta} \qquad (50)$$

Sust. en (49):

$$\cancel{2}\cdot\frac{1}{\cancel{2}\beta} = \frac{G}{2\gamma}$$

De donde se obtiene que:

$$\boxed{G = \frac{2\gamma}{\beta}} \qquad (51)$$

$\gamma \rightarrow$ Viscosidad

$\beta \rightarrow$ fluctuaciones Térmicas

Teorema de Fluctuación-Disipación

Regresando a $\langle p(t)\cdot p(t)\rangle$; observemos que:

$$t \ll \frac{M}{\gamma} = \tau_0 \qquad (t \to 0)$$

$$\langle p(t)\, p(t)\rangle \Rightarrow \langle p(t=0)\, p(t=0)\rangle = p_0^2 \qquad (52)$$

¿Que nos indica?

Que para tiempos muy cortos, la macropartícula no ha cambiado su momento, ie, no ha colisionado con las moléculas del solvente (Es un tiempo sumamente pequeño).

* Desplazamiento Cuadrático Medio.

Esta es quizás una de las propiedades estadísticas más importantes en la descripción del Movimiento Browniano.

$$W(t) \equiv \langle (x(t)-x_0)\cdot(x(t)-x_0) \rangle \quad (53)$$

De las propiedades estadísticas:

$$W(t) = \langle x(t)\cdot x(t) - 2x_0 x(t) + x_0^2 \rangle$$

$$= \langle x(t)\cdot x(t) \rangle - 2x_0 \langle x(t) \rangle + x_0^2$$

Sust. (ii) y (iv):

$$W(t) = \left[x_0 + \frac{p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right]^2 +$$

$$\frac{MG}{\gamma^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right]$$

$$-2x_0\left[x_0 + \frac{p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right] + x_0^2$$

$$= \cancel{x_0^2} + \cancel{\frac{2x_0 p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)} + \frac{p_0^2}{\gamma^2}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)^2$$

$$-\cancel{2x_0^2} - \cancel{\frac{2x_0 p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)} + \cancel{x_0^2} +$$

$$\frac{MG}{\gamma^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right]$$

Entonces:

$$W(t) = \left[\frac{P_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right]^2 + \frac{MG}{\gamma^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right] \qquad (54)$$

Esta es la expresión exacta y general del Desplazamiento cuadrático medio de una partícula Browniana en difusión libre.

Veamos sus expresiones según el régimen de tiempos relativos a τ_D.

* Para $t \gg \tau_D = M/\gamma$

$$e^{-\frac{\gamma}{M}t} = e^{-2\frac{\gamma}{M}t} \to 0$$

$$W(t) \to \frac{p_0^2}{\gamma'^2} + \frac{MG}{\gamma'^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2 + \frac{1}{2}\right]$$

$$= \frac{p_0^2}{\gamma'^2} + \frac{MG}{\gamma'^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - \frac{3}{2}\right]$$

$$= \frac{\cancel{M}G}{\gamma'^{\cancel{3}2}}\frac{\cancel{\gamma}}{\cancel{M}}t + \left[\frac{p_0^2}{\gamma'^2} - \frac{3}{2}\frac{MG}{\gamma'^3}\right]$$

$$\boxed{W(t) = \frac{G}{\gamma'^2}t + \left(\frac{p_0^2}{\gamma'^2} - \frac{3}{2}\frac{MG}{\gamma'^3}\right)} \qquad (55)$$

Compartamento Linear

"Thx Perrin"

Precisando y denotando.

$$\frac{p_0^2}{2M} = \langle K \rangle = \frac{G}{2r'} \quad \Rightarrow \frac{p_0^2}{r'^2} = \frac{\cancel{2}MG}{\cancel{2}r'^3}$$

entonces:

$$\frac{p_0^2}{r'^2} - \frac{3}{2}\frac{MG}{r'^3} = \frac{MG}{r'^3} - \frac{3}{2}\frac{MG}{r'^3} = -\frac{1}{2}\frac{MG}{r'^3}$$

$$= -\frac{1}{\cancel{2}}\frac{M}{r'^3}\left(\frac{\cancel{2}r'}{\beta}\right) = -\frac{M}{\beta r'^2}$$

Sea: $l_0^2 \equiv \dfrac{M}{\beta r'^2}$ (56)

tendremos que (55) se escribe:

$$W(t) = \frac{G}{\gamma'^2} t - l_D^2 \qquad (57)$$

observemos que quien determina la razón de movilidad de la partícula Browniana es la pendiente G/γ'^2. Por esta razón se le da un nombre especial: Coeficiente de Difusión o de Difusion libre D_0, entonces:

$$2D_0 \equiv \frac{G}{\gamma'^2} = \frac{2}{\gamma'\beta} \qquad (58)$$

Sust. (58) en (57):

$$W(t) = 2D_0 t - l_D^2 \qquad (59)$$

Esta expresión hay que interpretarla en su debido contexto, veamos:

$$\ell_D^2 = \frac{M}{\beta \gamma'^2} \Rightarrow \ell_D = \sqrt{\frac{M}{\beta}} \cdot \frac{1}{\gamma'} = \frac{\sqrt{M k_B T}}{6\pi \eta a}$$

o bien:

$$\ell_D = \frac{\sqrt{M k_B T}/3\pi\eta}{2a} = \frac{\sqrt{M k_B T}/3\pi\eta}{\sigma}$$

$$\Rightarrow \frac{\ell_D}{\sigma} = \frac{\sqrt{M k_B T}/3\pi\eta}{\sigma^2} \quad (60)$$

¿Que tanto es tantito y que tan grande es infinito? ☺

Estimemos

Consideremos:

$$\sigma \sim 1\mu \sim 1\times10^{-4}\,cm$$

$$T \sim 300K \quad \text{(Ambiente)}$$

$$\eta \sim 1\,cP \quad (\text{Agua} \sim 20^\circ C) \sim 0.01P$$

la partícula suspendida en el seno del fluido:

$$\rho_p \sim \rho_a \Rightarrow M = M_a = \rho_a V = \frac{\pi}{6}\rho_a\sigma^3$$

entonces:

$$\frac{\ell_D}{\sigma} \simeq \frac{1}{\sigma^2}\sqrt{\frac{\pi}{6}\rho_a\sigma^3 k_B T} \Big/ 3\pi\eta = \frac{1}{3\pi\eta}\sqrt{\frac{\pi}{6}\frac{\rho_a k_B T}{\sigma}}$$

(en cgs):

$$\frac{\ell_D}{\sigma} = \frac{1}{3\pi(.01)}\sqrt{\frac{\pi}{\cancel{6}_2}\frac{(1)(1.38\times10^{-16})(300)}{1\times10^{-4}}}$$

(en cgs):

$$\frac{l_D}{\sigma} = \frac{1}{3\pi(.01)}\sqrt{\frac{\pi}{\cancel{6}_2}\frac{(1)(1.38\times10^{-16})(300)}{1\times10^{-4}}}$$

$$= \frac{1}{3\pi(0.01)}\sqrt{\frac{\pi}{2}(1.38\times10^{-10})} = 1\times10^{2}\sqrt{\frac{1.38\times10^{-10}}{18\pi}}$$

$$= 1\times10^{2}\sqrt{2.4\times10^{-12}} \Rightarrow \frac{l_D}{\sigma} = 1.5\times10^{-5}$$

$$\Rightarrow l_D^2 \simeq 1\times10^{-10}\sigma^2 \text{ !}$$

ie, en una partícula de tamaño σ el $\boxed{l_D^2 \approx 0}$

En cuanto al Régimen de Tiempo:

$$\tau_D \equiv \frac{M}{\gamma} = \frac{M}{6\pi\eta a} = \frac{M}{3\pi\eta\sigma} = \frac{\rho_a \cancel{\pi} \sigma^{\cancel{3}\,2}/6}{3\cancel{\pi}\eta\cancel{\sigma}}$$

$$\tau_D = \frac{\rho_a \sigma^2}{18\eta}$$

$$\Rightarrow \tau_D = \frac{(1)(1\times10^{-4})^2}{18\,(0.01)} = \frac{1}{18}\times10^{-6}\ \text{seg}$$

$$\tau_D \sim \frac{1}{1.8}\times10^{-5} \sim \frac{1}{2}\times10^{-5}$$

$$\tau_D \sim 0.5\times10^{-5} \sim 10^{-6}\,s$$

$$\boxed{\tau_D \sim 1\mu s}$$

Entonces, en este contexto espacio-temporal se indica que:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Para} \quad t \gg \tau_D \\ \\ \qquad W(t) = 2D_0\, t\end{array}} \quad (I)$$

*

* Para $t \ll \tau_D = M/\gamma$

$$e^{-\frac{\gamma}{M}t} \simeq 1 - \frac{\gamma}{M}t$$

$$\Rightarrow \quad 1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t} \simeq \frac{\gamma}{M}t$$

$$1 - e^{-\frac{2\gamma}{M}t} \simeq \frac{2\gamma}{M}t$$

$$W(t) \simeq \frac{p_0^2}{\gamma^2} \cdot \frac{\gamma^2}{M^2} t^2 + \frac{MG}{\gamma^3}\left[\left(\frac{\gamma}{M}t - \frac{2\gamma}{M}t\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{2\gamma}{M}t\right]$$

$$= \frac{p_0^2}{M^2} t^2 + \frac{MG}{\gamma^3}\left[\cancel{\left(-\frac{\gamma}{M} t\right)} + \cancel{\frac{\gamma}{M} t}\right]$$

$$= \left(\frac{p_0}{M}\right)^2 t^2$$

Como: $v_0 = \dfrac{p_0}{M}$

$$\Rightarrow \boxed{W(t) = V_0^2 t^2} \quad (61)$$

Comportamiento "Cuadrático" (Balístico)

Nos indica que a estos tiempos tan cortos la velocidad de la partícula Browniana aun no se ve afectada por colisiones con el solvente y por tanto se mueve con velocidad constante v_0, ie,

$$W(t) = \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \quad l = \sqrt{W(t)} = v_0 t$$ Movimiento Uniforme (Balístico)

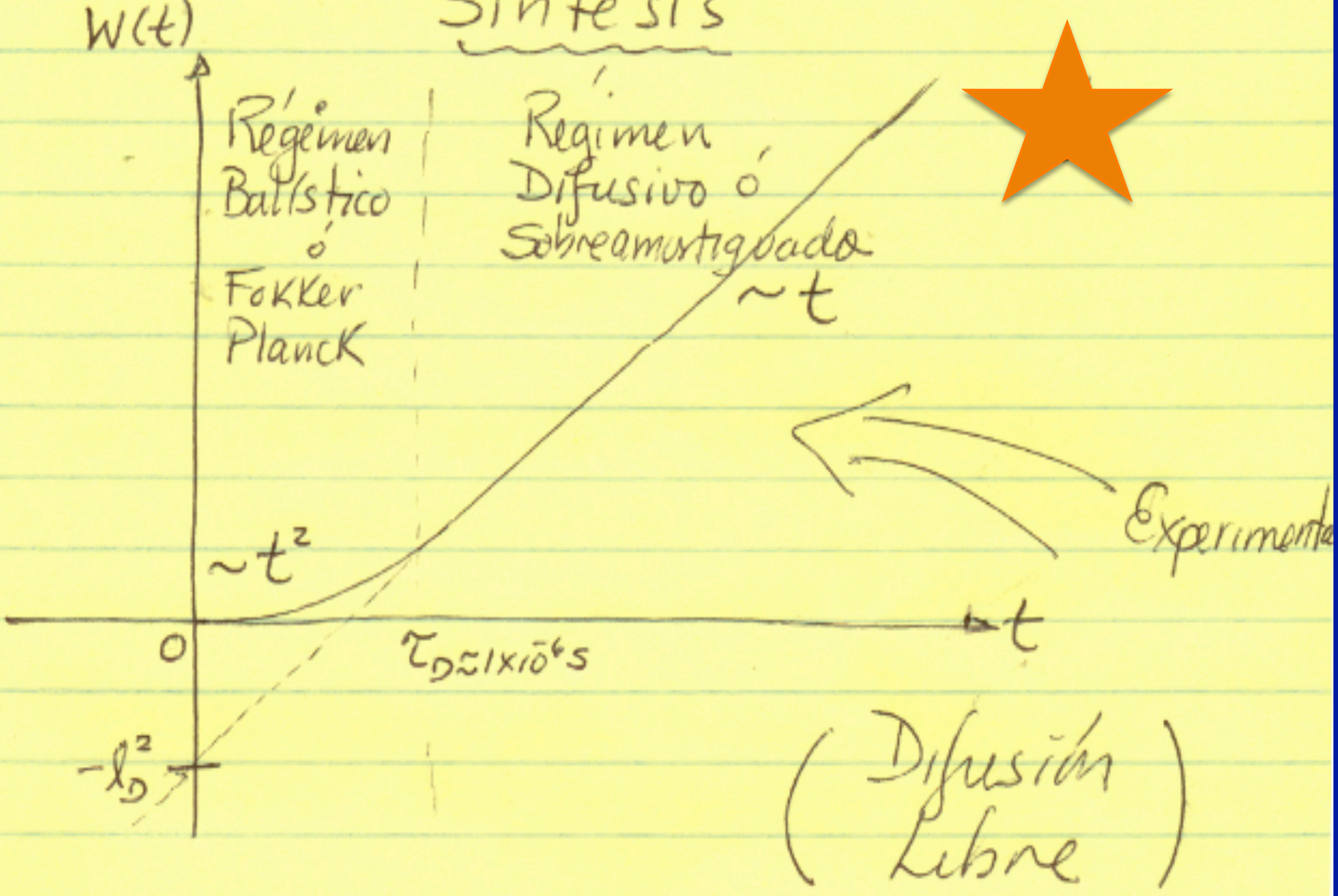
Entonces, en este contexto espacio-temporal se indica que:

Para $t << \tau_D$.

$$\boxed{W(t) = V_0^2 t^2} \quad (II)$$

☆

Síntesis



W(t)
Régimen Balístico ó Fokker Planck
Régimen Difusivo ó Sobreamortiguado
~t
$\sim t^2$
0
$\tau_D \simeq 1\times10^{-6}$ s
t
$-l_D^2$
Experimental
(Difusión Libre)

(V) Algoritmo de Ermak para simulación de Dinámica Browniana en el régimen difusivo.

De lo planteado previamente para este régimen, específicamente de lo rápido que relajan los momentos para $t \gg \tau_D$, podemos considerar que en este régimen:

$$M \frac{dv}{dt} = \frac{dp}{dt} \simeq 0 \quad (62)$$

de ahí pues que al régimen difusivo también se le refiera como sobreamortiguado.

Sust. la Condición (62) en la Ec. de Langevin (1') obtenemos:

$$0 = -\gamma v + f(t)$$

Mas aún, considerando la Solución a concentración finita de Macropartículas, escribimos:

$$0 = -\gamma v_i + f_i(t) + F_i \quad (63)$$

$$i = 1, 2 \ldots N$$

donde:

$N \rightarrow$ No. de Partículas Brownianas

$F_i \rightarrow$ Fuerza ejercida por las $N-1$ macropartículas sobre la i-ésima.

Reitero que la ec. (63) ya no corresponderá a las soluciones teóricas descritas previamente, al menos no para todo tiempo $t > \tau_0$. Posteriormente lo corroboraremos en las Simulaciones.

De (63):

$$v_i = \frac{1}{\gamma} F_i + \frac{1}{\gamma} f_i \qquad (64)$$

entonces:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\gamma}(F_i + f_i) \Rightarrow dx_i = \frac{1}{\gamma}(F_i + f_i)\,dt$$

Considerando un intervalo de tiempo Δt suficientemente pequeño para tener a F_i y f_i como constantes; integramos:

$$X_i(t) = X_{0i} + \frac{1}{\gamma}(F_i + f_i)\Delta t \qquad (65)$$

o bien:

$$\underbrace{X_i(t) - X_{0i}}_{\text{Desplazamiento Neto de la Partícula Browniana}} = \underbrace{\frac{F_i \overbrace{\Delta t}^{\text{Tiempo de paso}}}{\gamma}}_{\text{Desplazamiento debido a la interacción Coloide-Coloide}} + \underbrace{\frac{f_i \overbrace{\Delta t}^{\text{Tiempo de paso}}}{\gamma}}_{\text{Desplazamiento Aleatorio debido a la interacción Coloide Solvente.}} \qquad (66)$$

De esta forma, denotando por

$R_i \Rightarrow$ Desplazamiento Aleatorio

$$\boxed{X_i(t) = X_{0i} + \frac{F_i}{\gamma}\Delta t + R_i(t)} \qquad (67)$$

Algoritmo de Ermak de las posiciones

Con este algoritmo movemos a las coordenadas de c/u de las N partículas en la Simulación.

a) Adimensionalización ó Coordenadas reducidas.

Dividamos la ec. (67) por el diámetro de las partículas σ (Considerando una suspensión monodispersa ó seleccionamos alguna longitud característica adecuada).

$$x_i^*(t) = x_{i0}^* + \frac{F_i}{\gamma\sigma}\Delta t + R_i^*(t) \qquad (68)$$

donde: $x_i^* \equiv \frac{x_i}{\sigma}$ y $R_i^* \equiv \frac{R_i}{\sigma}$ (68')

Por otra parte, en el escalamiento:

$$u^* \equiv \beta u$$

Señalaríamos que, como:

$$[En] = [Fza] \cdot [long]$$

$$\Rightarrow \quad [Fza] = \frac{[En]}{[long]}$$

Ello sugiere definir la Fuerza reducida F_i^* como:

$$F_i^* \equiv \frac{F_i \cdot \sigma}{\beta^{-1}} = F_i \beta \sigma \quad (69)$$

entonces:

$$F_i = \frac{F_i^*}{\beta \sigma}$$

Sust. en el Término segundo de (68):

$$\frac{F_i}{\gamma\sigma}\Delta t = \frac{F_i^*}{\beta\sigma}\cdot\frac{\Delta t}{\gamma\sigma} = \frac{F_i^*}{\beta\gamma\sigma^2}\cdot\Delta t$$

De (58):

$$D_o = \frac{1}{\beta\gamma}$$

Entonces:

$$\frac{F_i}{\gamma\sigma}\cdot\Delta t = \frac{F_i^* D_o}{\sigma^2}\cdot\Delta t = F_i^*\cdot\frac{\Delta t}{(\sigma^2/D_o)}$$

observe que, como: $\frac{F_i}{\gamma\sigma}\Delta t$ debe ser adimensional:

$$\tau_o \equiv \frac{\sigma^2}{D_o} \quad \text{debe ser un tiempo característico} \qquad (70)$$

Entonces:

$$\frac{F_i}{\gamma\sigma}\Delta t = F^* \frac{\Delta t}{\tau_o}$$

Definiendo el tiempo de paso reducido:

$$\Delta t^* \equiv \frac{\Delta t}{\tau_o} \qquad (71)$$

obtenemos:

$$\frac{F_i}{\gamma\sigma}\Delta t = F_i^* \Delta t^* \qquad (72)$$

Sust. en (68) obtenemos:

$$\boxed{x_i^*(t^*) = x_{i0}^* + F_i^* \Delta t^* + R_i^*} \qquad (73)$$

Algoritmo de Ermak escalado o reducido con σ.

Esta será la expresión que incluiremos en el código que se construya para la Sim. DB que implementaremos.

(b) Tiempo característico τ_0.

Antes de continuar será muy importante interpretar y darle sentido al tiempo característico τ_0.

Veamos, de (70) podemos escribir:

$$\sigma^2 = D_0 \tau_0$$

y de (I):

$$W(t) = 2D_0 t$$

entonces, comparando estas expresiones interpretamos a τ_0 como

~ "el tiempo que le llevará difundirse libremente una distancia igual a su tamaño"

Esta es una escala de tiempo o tiempo característico que se utiliza mucho en la interpretación de las propiedades dinámicos de Macropartículas en un fluido.

Será τ_0 la escala temporal con la que trabajaremos para adimensionalizar todas las propiedades dinámicos en simulaciones de DB.

(c) Desplazamiento Aleatorio

Para concluir la presentación del algoritmo, abordemos la forma en la cual incluiremos el desplazamiento aleatorio R_i^* en nuestro código de simulación.

De (68'):

$$R_i^* = \frac{R_i}{\sigma}$$

Como hemos visto que la distribución de Probabilidad del desplazamiento correspondiente a las caminatas aleatorias (Tablero de Galton y Caminatos simulados) es una Distribución Gaussiana, entonces R_i lo tomaremos como:

$$R_i = \underbrace{\sqrt{W(\Delta t)}}_{\substack{\text{Desviación del} \\ \text{Desplazamiento} \\ \text{Cuad. Medio} \\ \text{de una Gaussiana}}} \; \alpha_i \qquad (74)$$

$\alpha_i \rightarrow$ Número aleatorio con distribución Gaussiana

Ejercicio: Mostrar que la Varianza de la Distribución Gaussiana de la posición coincide con el desplazamiento Cuadrático Medio (ó el Segundo Momento)

Como de (I):

$$W(t) = 2D_0 t$$

$$W(\Delta t) = 2D_0 \Delta t$$

$$R_i = \sqrt{2D_0 \Delta t}\, \alpha_i \qquad (75)$$

Sust. en R_i^*

$$R_i^* = \frac{\sqrt{2D_0 \Delta t}\, \alpha_i}{\sigma} = \sqrt{2\frac{D_0}{\sigma^2}\Delta t}\, \alpha_i$$

y de (70):

$$R_i^* = \sqrt{2\frac{\Delta t}{\tau_0}}\, \alpha_i$$

$$\therefore \quad \boxed{R_i^*(\Delta t^*) = \sqrt{2\Delta t^*}\;\alpha_i} \quad (76)$$

Luego entonces, dado el tiempo de paso reducido Δt^*, el desplazamiento aleatorio se calculará haciendo uso de un generador de números aleatorios con distribución normal ó Gaussiana.

$$X_i^*(t^*) = X_{0i}^* + F_i^*\cdot\Delta t^* + \sqrt{2\Delta t^*}\;\alpha_i$$

(d) Implementación.

⇒ Además de aportar los parámetros de Simulación del Sistema (como en MC), sustituir la información del tamaño del paso δr^* por el tiempo de paso Δt^*:

$$\Delta r^* \longrightarrow \Delta t^*$$

⇒ Configuración Inicial como en MC.

⇒ Incorporar al código alguna función o Subrutina generadora de números aleatorios con Dist. Normal.

★ ⇒ Como en DB (y a diferencia de MC) necesitamos las fuerzas de interacción F_i^* entre las macro-partículas, solamente podremos utilizar modelos de Potencial $u^*(r^*)$ continuos.

⇒ Incorporar adicionalmente al código una subrutina para el cálculo de propiedades dinámicas como son el desplazamiento cuadrático medio $W^*(t^*)$ y el Coeficiente de Difusión dependiente del tiempo $D^*(t^*)/D_0$.