



Entreciencias: diálogos en la Sociedad
del Conocimiento

E-ISSN: 2007-8064

entreciencias@enes.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de
México
México

Chávez Bolaños, Yoshua; Vázquez González, Marco-Vinicio; Dagdug Lima, Leonardo
Deducción alternativa del teorema de Lifson-Jackson para el estudio de la difusión
efectiva unidimensional en canales periódicos
Entreciencias: diálogos en la Sociedad del Conocimiento, vol. 3, núm. 7, agosto, 2015,
pp. 153-165
Universidad Nacional Autónoma de México
León, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=457644945012>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Deducción alternativa del teorema de Lifson-Jackson para el estudio de la difusión efectiva unidimensional en canales periódicos

Alternative deduction of Lifson-Jackson theorem for the study of one-dimensional effective diffusion in periodic channels

Recibido: 26 de marzo de 2015; aceptado: 10 de junio de 2015

Yoshua Chávez Bolaños¹, Marco-Vinicio Vázquez González², Leonardo Dagdug Lima³

Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Resumen

En este trabajo se hace una deducción alternativa de la ecuación de Lifson-Jackson. Esta fórmula permite calcular la difusión de partículas puntuales en canales periódicos, introduciendo de manera explícita la dependencia en la posición del coeficiente de difusión efectivo. Por último, se discute brevemente una aplicación de dicha fórmula en el estudio de la difusión en canales periódicos formados por esferas traslapadas, ya publicada previamente.

Palabras clave: Difusión simple, difusión efectiva, canales periódicos, ecuación de Fick-Jacobs, teorema de Lifson-Jackson.

Abstract

This work is devoted to the study of unbiased diffusion of point-like Brownian particles through long, narrow, periodic channels. An alternative deduction of the Lifson-Jackson formula is presented, by means of the introduction of an explicit form of the position-dependent effective diffusion coefficient, the alternate procedure saves a significant amount of mathematics, and gives a better glimpse of the principles involved in such a derivation. Finally, it is discussed briefly the application of the formula to a study previously published (J. Chem. Phys. 129, 046101, 2008), on the unbiased diffusion of point-like Brownian particles through a channel formed by overlapped spheres.

Keywords: Unbiased diffusion, effective diffusion, Fick-Jacobs equation, Lifson-Jackson theorem.

INTRODUCCIÓN

Existen sistemas naturales y sintéticos en cuyo interior se forman canales o tubos de variada geometría en los cuales pueden difundirse partículas. Estos sistemas han obtenido relevancia debido a las aplicaciones que tienen en una amplia gama de fenómenos relacionados con la

difusión. Las zeolitas son un ejemplo interesante: son cristales sólidos nanoporosos con estructuras internas bien definidas. Naturalmente se presentan como minerales, sin embargo, también pueden sintetizarse artificialmente para usos específicos. Contienen en su interior

¹ Maestro en Física adscrito al Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Actualmente estudia el Doctorado en Física. Su línea de investigación es la Difusión en sistemas confinados de geometría compleja.

² Doctor en Ciencias Químicas. Profesor invitado en el Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Sus líneas de investigación son: estructura electrónica y reactividad de compuestos de interés biológico y la física biológica. Correo electrónico: mvvg@xanum.uam.mx.

³ Doctor en Física. Profesor investigador Titular C de Tiempo Completo del Departamento de Física en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Sus líneas de investigación son: Física biológica, la termodinámica relativista, la teoría cinética y procesos estocásticos. Su correo electrónico es dll@xanum.uam.mx

cavidades que, en conjunto, forman cámaras y canales. Estos últimos facilitan el movimiento de partículas (átomos o moléculas), neutras o con carga eléctrica (iones), hacia dentro y hacia afuera de la estructura. Más aún, pueden funcionar como filtros para partículas de tamaños mayores que la longitud del ancho de los canales. Por estas características, las zeolitas pueden mejorar la eficiencia de los procesos catalíticos además de que pueden ser usadas para separar partículas basándose en el tamaño, forma y polaridad (Burada, 2008; Martens, 2012).

Los nanoporos son otro ejemplo de estructura sintética. Son estructuras altamente confinadas con pequeñas aberturas. La forma de estas estructuras juega un papel importante en el comportamiento de la corriente de partículas que sufren traslocación en su interior. En algunas situaciones actúan como puertas que regulan el transporte de iones o moléculas. Los nanoporos se encuentran en la naturaleza, conectando el interior y el exterior de las células, a través de las membranas celulares, y pueden ser fabricados artificialmente (Burada, 2008). Los nanoporos naturales regulan el transporte iónico en las células en presencia de gradientes electroquímicos. Los nanoporos artificiales se usan hoy en día para caracterizar el comportamiento de moléculas como ADN, ARN, además de especies iónicas como K^+ , Na^+ y Cl^- (Burada, 2008).

A nivel celular, la difusión ocurre en un estricto confinamiento y a través de medios abarrotados. Bajo estas condiciones, los niveles de organización en la célula modifican radicalmente las características de los fenómenos de transporte. Los canales biológicos controlan escrupulosamente el transporte de partículas específicas desde el interior de la célula hacia el exterior, y viceversa.

Los canales iónicos se encuentran en todas las células, embebidos en las membranas que las contienen y separan de su entorno; permiten o impiden el paso de iones específicos, los cuáles ayudan a transmitir y procesar señales químicas, participan como activadores en el metabolismo, en el control de la acidez del medio (pH) y en el mantenimiento de la homeostasis celular (Nelson, 2004).

Para el entendimiento de estos sistemas, un profundo conocimiento de la difusión, y, particularmente, de la difusión en sistemas confinados, es fundamental. Sin embargo, la solución matemática de las ecuaciones que gobiernan este fenómeno es prácticamente imposible

de obtener de forma analítica, en gran parte de los casos, debido a las condiciones de frontera que impone la compleja geometría del confinamiento (Burada, 2008; Burada *et al.*, 2009; Forte, 2013).

Una de las herramientas que se han utilizado para simplificar el problema de la difusión en canales con geometrías complejas consiste de proponer una reducción a una dimensión efectiva (Zwanzig, 1992). El precio que se paga por dicha reducción es la aparición necesaria de coeficientes de difusión efectivos, dependientes de la posición. Aunado a esta aproximación, se emplean recursos matemáticos sofisticados, como el Teorema de Lifson-Jackson, para extender la aplicación del formalismo a sistemas periódicos.

El teorema de Lifson-Jackson fue obtenido por Shneior Lifson y Julius L. Jackson, y presentado en un artículo de 1962 (Lifson y Jackson, 1962), en el cual deducen la expresión para el coeficiente de difusión efectivo para un ion en una región periódica, inmersa entre planos en las posiciones $x = -2nL$ y $x = 2nL$, véase más adelante, por ejemplo, la figura 1.

Ya en 1983, Robert Zwanzig utiliza el teorema de Lifson-Jackson para evaluar el coeficiente de difusión efectivo de una partícula browniana que difunde en un canal de dos dimensiones compuesto de paredes periódicas. En este trabajo, se aplica por vez primera el teorema de Lifson-Jackson en problemas de difusión de partículas en canales (Zwanzig, 1983).

Más tarde, luego que Zwanzig propuso que las características de la geometría del confinamiento fueran absorbidas por un coeficiente de difusión efectivo dependiente de la posición, $D(x)$, Vázquez, Berezhkovskii y Dagdug introdujeron por vez primera los coeficientes de difusión efectivos dependientes de la posición, propuestos en la literatura, dentro de la expresión de Lifson-Jackson, para obtener expresiones analíticas del coeficiente de difusión efectivo, promediado para un canal esférico periódico (Vázquez, Berezhkovskii y Dagdug, 2008). Con esto fueron sentadas las bases para el estudio de la difusión en canales periódicos, considerando coeficientes de difusión efectivos dependientes de la posición, es decir, para canales con infinitos eslabones de cualquier geometría, conectados entre sí (Vázquez, *et al.*, 2008). En canales reales, sirve para hacer una buena estimación del comportamiento de la difusión efectiva en canales periódicos *muy largos*, es decir, en donde el ancho del

canal sea pequeño comparado con su longitud. A dichos canales suele llamárseles “canales corrugados”.

En este trabajo se presenta, en forma simple y pedagógica, una deducción alternativa al teorema de Lifson-Jackson, partiendo del hecho de que el artículo original puede ser realmente complicado para quien inicia en el estudio de sistemas confinados. Para este fin en la sección siguiente (“Difusión en canales confinados”) se introduce de manera breve cómo se obtiene el coeficiente de difusión efectivo dependiente de la posición. Posteriormente, se introducen los distintos coeficientes de difusión efectiva dependientes de la posición, que se reportan en los ensayos revisados. Más adelante se plantea el concepto de potencial entrópico. Luego, se expone de manera breve la deducción original hecha por Lifson y Jackson, donde se busca poner énfasis en la forma de la expresión, la cual contiene el coeficiente de difusión en el seno del fluido D_0 (también llamada “difusión de bulto”). Luego, se muestra la forma de la ecuación de Lifson-Jackson en un espacio discreto. Finalmente, se hace una deducción alternativa del teorema de Lifson-Jackson, distinta de aquella presentada en el artículo original de 1962 (Lifson y Jackson, 1962), discutida anteriormente, usando tiempos medios de primer arribo y haciendo el cálculo de manera explícita para el caso de coeficientes de difusión efectivos dependientes de la posición, logrando así una simplificación significativa del procesamiento matemático. La sección siguiente ofrece, a manera de ilustración, una breve discusión de la aplicación de la fórmula de Lifson y Jackson, deducida previamente, al estudio de la difusión en un canal periódico formado por esferas traslapadas, ya publicado (Vázquez, *et al.*, 2008) previamente.

DIFUSIÓN EN CANALES CONFINADOS

La cinética de la dispersión de partículas brownianas, en tres dimensiones espaciales y una dimensión temporal, queda completamente descrita por la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial C(x, y, z, t)}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C(x, y, z, t) \quad (1)$$

Sin embargo, dicha ecuación fue establecida para el caso en que no se tienen restricciones (o *fronteras*) al movimiento de las partículas. Al aparecer restricciones

que impiden acceder al espacio disponible para el disolvente, las condiciones de frontera se complican tanto como complicada sea la geometría de las fronteras que lo contienen. La dificultad para resolver la ecuación de difusión es tal, que se han propuesto métodos alternativos para atacar el problema con diversos enfoques. De entre aquellos intentos, destaca el de Merkel H. Jacobs (Jacobs, 1967), quien propone reducir a una dimensión efectiva la ecuación de difusión mediante argumentos de simetría.

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{c(x, t)}{A(x)} \right] \quad (2)$$

donde, $c(x, t) = \int_{A(x)} C(x, y, z, t) dS$ es una densidad de concentración lineal (número de partículas por unidad de longitud), y $A(x)$ es el área de la sección transversal del canal, perpendicular a la dirección del flujo del fluido.

La ecuación (2) se conoce como la ecuación de Fick-Jacobs. Sin embargo, la ecuación de Fick-Jacobs no reproducía correctamente los datos experimentales en todos los casos, por lo que se volvió necesario hacerle algunas adecuaciones.

Robert Zwanzig postuló que las características de la geometría podían absorberse en un coeficiente de difusión efectivo, $D(x)$, que en su forma más general tiene una dependencia explícita de la posición, e inclusive del tiempo. Con esta idea en mente, la ecuación (2) se transforma en:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D(x) A(x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{c(x, t)}{A(x)} \quad (3)$$

A la ecuación (3) se le conoce como “Ecuación de Fick-Jacobs generalizada”.

Este coeficiente de difusión efectivo dependiente de la posición, $D(x)$, tiene la característica que, para tiempos muy largos, el desplazamiento cuadrático medio recupera su comportamiento lineal respecto al tiempo (ecuación de Einstein). Observe cómo al hacer $D(x) = D_0$ en (3), esta expresión se reduce a (2), por lo cual a esta sustitución se le conoce como “Aproximación de Fick-Jacobs”.

COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EFECTIVA DEPENDIENTES DE LA POSICIÓN

Como se planteó previamente, las modificaciones necesarias a la ecuación de Fick-Jacobs pueden ser puestas en términos de un coeficiente de difusión dependiente de la posición, $D(x)$. Luego, Zwanzig (1992), propuso algunos coeficientes de difusión. Otros autores (Dagdug y Pineda, 2012; Kalinay y Percus, 2005; Reguera y Rubí, 2001) también propusieron sus propios coeficientes de difusión, inclusive para canales periódicos (Antipov *et al.*, 2013; Kalinay, 2014a; 2014b), debido a que se encontró que, los coeficientes propuestos por Zwanzig no se ajustaban debidamente a los resultados obtenidos mediante simulaciones numéricas.

Las expresiones de los coeficientes de difusión propuestos por Zwanzig son:

En 2 dimensiones,

$$D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{12} \frac{d}{dx} w(x)^2} \quad (4)$$

donde $w(x)$ es la longitud transversal (la anchura) del canal.

En 3 dimensiones,

$$D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{2} \frac{d}{dx} r^2(x)} \quad (5)$$

donde $r(x)$ es el radio del área transversal del tubo. Los coeficientes propuestos por Reguera y Rubí son: En 2 dimensiones,

$$D_{\text{eff}}^{\text{RR}}(x) = \frac{D_0}{\left[1 + \frac{1}{4} \frac{d}{dx} w^2(x)\right]^{1/3}} \quad (6)$$

En 3 dimensiones,

$$D_{\text{eff}}^{\text{RR}}(x) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + \frac{d}{dx} r^2(x)}} \quad (7)$$

Los coeficientes propuestos por Kalinay y Percus: En 2 dimensiones,

$$D_{\text{eff}}^{\text{KP}}(x) = \frac{2D_0}{\frac{d}{dx} w(x)} \arctan \left[\frac{1}{2} \frac{d}{dx} w(x) \right] \quad (8)$$

En 3 dimensiones,

$$D_{\text{eff}}^{\text{KP}}(x) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + \frac{d}{dx} r^2(x)}} \quad (9)$$

POTENCIAL ENTRÓPICO, $U(x)$

El potencial entrópico, o, para llamarlo con propiedad, *potencial de tipo entrópico*, es un concepto —introducido por R. Zwanzig— que asocia la *forma* del canal a una *potencial físico*, que depende del área transversal, $A(x)$, del canal en cuestión. Una partícula que empieza su movimiento difusivo en cualquier posición x puede acceder a un número de posiciones (o configuraciones) proporcional a $A(x)$, de modo que el potencial físico asociado a $A(x)$ se asocia a su vez, por extensión, al número de configuraciones accesibles a la partícula, y de ahí viene su carácter *entrópico*. Así pues, el potencial entrópico contiene la información de la geometría del sistema que confina a la partícula.

Tomemos la ecuación de Smoluchowski:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta U(x)} c(x, t) \quad (10)$$

y compárese con (3), se sigue que

$$A(x) = e^{-\beta U(x)} \quad (11)$$

lo cual podemos reescribir, despejando para $U(x)$ como

$$U(x) = -\frac{1}{\beta} \ln[A(x)] \quad (12)$$

con $\beta = (k_B T)^{-1}$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Debido a que experimentalmente se determinan diferencias de potencial, hagamos

$$U(x) - U(x_i) = -\frac{1}{\beta} \ln[A(x)] + \frac{1}{\beta} \ln[A(x_i)] \quad (13)$$

donde pediremos que en x_i una posición de referencia en el sistema, se cumpla $U(x_i) = 0$, con lo que podremos escribir

$$U(x) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{A(x)}{A(x_i)} \right] \quad (14)$$

que expresa la forma y dependencia del potencial entrópico $U(x)$.

EL MÉTODO ORIGINAL PRESENTADO POR LIFSON Y JACKSON

Para esta deducción, se considera una región cerrada V , confinada por una superficie cerrada S . Supongamos un campo de fuerza conservativo $\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla \psi(\vec{r})$ definido en la región limitada por S .

Tomemos una partícula que se mueve bajo la influencia de la agitación térmica y de la fuerza \vec{F} ; y definamos una función de probabilidad $W(\vec{r}, t)$, como la probabilidad de que la partícula, partiendo del punto \vec{r} , al tiempo $t=0$, haya alcanzado la superficie en un intervalo de tiempo $(0, t)$.

Después se relaciona la probabilidad W a un tiempo t_0 con su valor a un tiempo $t+t_0$. Para ello se propone una función arbitraria $v(\vec{r}, t, \rho)$ tal que, $v(\vec{r}, t, \rho)d\rho$ es la probabilidad de transición de una partícula, siendo $d\rho$ la diferencial de volumen. Esta función representa aquellas realizaciones que no llegaron a la superficie, al tiempo t , dada por

$$\int_V v(\vec{r}, t, \rho) d\rho = 1 - W(\vec{r}, t) \quad (15)$$

donde el lado derecho de (15) es la probabilidad complementaria de $W(\vec{r}, t)$, de aquí se establece

$$W(\vec{r}, t+t_0) = W(\vec{r}, t_0) + \int_V v(\vec{r}, t, \rho) W(\vec{r}, t) d\rho \quad (16)$$

haciendo un desarrollo en serie de Taylor de, $W(\vec{r}, t)$

ecuación (16), alrededor del punto \vec{r} , y usando las propiedades de los límites, se llega a la expresión

$$\left(\frac{1}{f} \right) \vec{F} \cdot \nabla \langle t \rangle + D_0 \nabla^2 \langle t \rangle = -1 \quad (17)$$

donde se definió

$$\langle t(\vec{r}) \rangle \equiv \int_0^\infty t \frac{\partial W(\vec{r}, t)}{\partial t} dt \quad (18)$$

resolviendo (17) para una región S encerrada por los planos $x = -2nL$ y $x = 2nL \equiv X$, donde $2L$ es la distancia entre dos planos cargados adyacentes, se obtiene

$$\langle t(0) \rangle = \frac{1}{D_0} \int_{x=0}^{2nL} e^{-\psi(x)} dx' \int_0^x e^{\psi(x'')} dx'' \quad (19)$$

de donde, debido a propiedades de la simetría, se llega a la expresión

$$\langle t(0) \rangle = \langle e^\psi \rangle \langle e^{-\psi} \rangle \frac{X^2}{2D_0} \quad (20)$$

con lo que podemos concluir, que la difusión efectiva D_{eff} se expresa en la forma

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_0}{\langle e^\psi \rangle \langle e^{-\psi} \rangle} \quad (21)$$

La ecuación (21) expresa el teorema de Lifson-Jackson donde D_0 es el coeficiente de difusión de bulto.

Más adelante se deducirá el teorema de Lifson-Jackson cuando se considera un coeficiente de difusión efectivo, dependiente de la posición.

VERSIÓN DISCRETA DE LIFSON-JACKSON: FÓRMULA DE DERRIDA PARA COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EFECTIVA

A partir de la fórmula de Derrida, J. Kalnin y A. M. Berezhkovskii obtuvieron el coeficiente de difusión efectivo discretizado para una malla (*lattice*) periódica (Kalnin y Berezhkovskii, 2013). Ellos comparan la fórmula de Lifson-Jackson, en la cuál introdujeron una densidad de probabilidad de equilibrio $p_{\text{eq}}(x)$

$$D_{\text{eff}}^{(LJ)} = \frac{L^2}{\int_0^L \frac{dx}{D(x)p_{eq}(x)}} \quad (22)$$

con la ecuación de Derrida (Derrida, 1983),

$$D_{\text{eff}}^{(D)} = \frac{N}{\left(\sum_{n=1}^N r_n\right)^2} \sum_{n=1}^N \alpha_n u_n r_n \quad (23)$$

donde,

$$r_n = \frac{1}{\alpha_n} \left(1 + \sum_{j=1}^{N-1} \prod_{i=1}^j \frac{\beta_{n+i}}{\alpha_{n+i}} \right) \quad (24)$$

y

$$u_n = \frac{1}{\alpha_n} \left(1 + \sum_{j=1}^{N-1} \prod_{i=1}^j \frac{\beta_{n-j+1}}{\alpha_{n-j}} \right) \quad (25)$$

En (23) se introduce una función de distribución de equilibrio P_n^{eq} , tal que

$$\sum_{n=1}^N P_n^{eq} = 1$$

cuya función es periódica y satisface la ecuación de balance detallado

$$\alpha_n P_n^{eq} = \beta_{n+1} P_{n+1}^{eq}$$

Con esto la ecuación (23) queda

$$D_{\text{eff}}^{(D)} = \frac{N^2}{\sum_{n=1}^N \frac{\alpha_n + \beta_n}{2\alpha_n \beta_n} \frac{1}{P_n^{eq}}} \quad (26)$$

que al introducir la vida media de la caminata al azar

$$\tau_n = (\alpha_n + \beta_n)^{-1}$$

y las probabilidades de que haya un brinco del lugar n a $n+1$ y a $n-1$, respectivamente

$$w_n^{(+)} = \alpha_n \tau_n$$

$$w_n^{(-)} = \beta_n \tau_n$$

con lo que se llega a

$$D_{\text{eff}}^{(D)} = \frac{N^2}{\sum_{n=1}^N \frac{\tau_n}{2w_n^{(+)} w_n^{(-)}} \frac{1}{P_n^{eq}}} \quad (27)$$

Si definimos l como la longitud de separación de la malla, tenemos que $L = lN$. Al comparar (23) y (26) con (27), notamos que

$$D_n = \frac{2\alpha_n \beta_n}{\alpha_n + \beta_n} = \frac{2w_n^{(+)} w_n^{(-)}}{\tau_n} \quad (28)$$

De esta manera se establece la relación entre las fórmulas de Lifson-Jackson y de Derrida para el coeficiente de difusión efectiva en estructuras periódicas (Kalinin y Berezhkovskii, 2013).

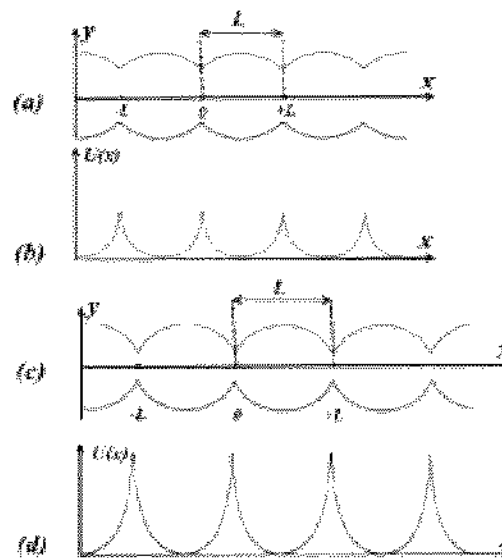
DEDUCCIÓN ALTERNA DEL TEOREMA DE LIFSON-JACKSON

Supongamos que el coeficiente de difusión efectiva tiene la misma estructura que el coeficiente de difusión de bulto (es decir, en el seno del fluido),

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{2\tau} \quad (29)$$

donde L es la longitud de cada eslabón del canal y τ es el tiempo medio de primer arribo. Veamos la figura 1:

Figura 1



Fuente: elaboración propia

El potencial entrópico $U(x)$ como función de la posición x . Los paneles (a) y (c) muestran esquemas de canales con aberturas de interconexión progresivamente

menores; mientras que los paneles (b) y (d) representan los potenciales entrópicos correspondientes. Dada la periodicidad del canal, cualquier punto en el interior de éste puede ser considerado el punto de inicio de una caminata browniana. L es la longitud de una celda o eslabón del canal periódico.

Debido a la periodicidad del canal, se tendrá que

$$U(x+nL)=U(x) \text{ y } D(x+nL)=D(x)$$

con n un número entero, donde $D(x)$ es el coeficiente de difusión, que describe las características del confinamiento, como se introduce en (3). Además pediremos que la probabilidad $p(x,t|x_0)$ cumpla

$$p(x,0|x_0)=\delta(x-x_0) \quad (30)$$

es decir, suponemos que la partícula comienza su movimiento en x_0 . Pediremos también que en $x_0 \pm nL$ haya una pared absorbente

$$p(x,t|x_0)|_{x=x_0 \pm L}=0 \quad (31)$$

Habiendo establecido lo anterior, tomemos la expresión para la probabilidad de sobrevivencia $S(t|x_0)$ en términos de la probabilidad de ocupación $p(x,t|x_0)$

$$S(t|x_0)=\int_{x_0}^{x_0+L} p(x,t|x_0)dx$$

que, debido a la periodicidad, se puede escribir como

$$S(t|x_0)=\frac{1}{2}\int_{x_0-L}^{x_0+L} p(x,t|x_0)dx \quad (32)$$

Además, dada la expresión para el tiempo medio de primer arribo

$$\tau=\int_0^\infty S(t|x_0)dt \quad (33)$$

introduciendo (32) en (33)

$$\tau=\frac{1}{2}\int_0^\infty \int_{x_0-L}^{x_0+L} p(x,t|x_0)dxdt \quad (34)$$

e intercambiando el orden de integración

$$\tau=\frac{1}{2}\int_{x_0-L}^{x_0+L} \int_0^\infty p(x,t|x_0)dt dx \quad (35)$$

si se define

$$(x|x_0)\equiv\int_0^\infty p(x,t|x_0)dt \quad (36)$$

La integral del lado derecho de (36) da cuenta de la superposición de todas las realizaciones posibles que corresponden al evento de llegada de una partícula a la posición x , desde la posición inicial x_0 , en un tiempo t . Integrando $p(x,t|x_0)$ para todos los valores posibles de t , se tendrá $k(x|x_0)$, que es la probabilidad total de ocupación de la posición x dado que la partícula estaba inicialmente en x_0 . Utilizando (38) podemos escribir

$$\tau=\frac{1}{2}\int_{x_0-L}^{x_0+L} k(x|x_0)dx \quad (37)$$

Para encontrar $k(x|x_0)$ tomemos la ecuación de Smoluchowski mostrada en (10)

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x,t|x_0)=\frac{\partial}{\partial x}D(x)e^{-\beta U(x)}\frac{\partial}{\partial x}e^{\beta U(x)}p(x,t|x_0) \quad (38)$$

Donde el propagador $p(x,t|x_0)$, que describe a una partícula única, define la probabilidad de encontrar dicha partícula en una región comprendida entre x y $x+dx$; al multiplicar por el número de partículas N se obtiene la densidad de concentración lineal en la región, $c(x,t)=Np(x,t|x_0)$.

Integrando en el intervalo $0 < t < \infty$ y, haciendo uso de la regla de Leibniz dada por

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}\int_{u(x)}^{v(x)} f(x,t)dt &= f(x,v(x))\frac{dv(x)}{dx} - f(x,u(x))\frac{du(x)}{dx} \\ &+ \int_{u(x)}^{v(x)} \frac{\partial f(x,t)}{\partial x}dt \end{aligned}$$

se obtiene la expresión

(39)

$$p(x,t|x_0)|_{t=0}^{\prime-\infty}=\frac{d}{dx}\int_0^\infty D(x)e^{-\beta U(x)}\frac{\partial}{\partial x}e^{\beta U(x)}p(x,t|x_0)dt$$

Usando nuevamente la regla de Leibniz,

(40)

$$(x,t|x_0)|_{t=0}^{\prime-\infty}=\frac{d}{dx}D(x)e^{-\beta U(x)}\frac{d}{dx}e^{\beta U(x)}\int_0^\infty p(x,t|x_0)dt$$

Considerando que la función de probabilidad debe

aproximarse a cero para tiempos muy largos (la probabilidad de sobrevivencia debe ser finita, y puede interpretarse como que ninguna partícula permanece indefinidamente en el sistema), el término del lado izquierdo evaluada en $t = \infty$, debe hacerse cero. Además considerando la expresión (30) y la definición de $k(x|x_0)$ llegamos a la expresión deseada.

$$-\delta(x-x_0) = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (41)$$

Ahora, considérense tres regiones:

$x_0 - L \leq x < x_0$, x_0 y $x_0 < x \leq x_0 + L$ y para resolver (41).

Para la primer región que va de $x_0 - L \leq x < x_0$, tenemos la ecuación

$$0 = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (42)$$

Integremos la expresión anterior en x

$$D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) = j_- \quad (43)$$

donde a la constante de integración, a la que se le llamó j_- , es el flujo relacionado con la densidad de probabilidad $k(x|x_0)$, en la región, en analogía a la expresión

$$J(x,t) = -D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{\partial}{\partial x} [e^{\beta U(x)} p(x,t)]$$

Integremos en x nuevamente desde el punto $x_0 - L$ a algún punto arbitrario en la región acordada. Abusando un poco de la notación llamemos a ese punto, x

$$e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \Big|_{x_0-L}^x = j_- \int_{x_0-L}^x \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \quad (44)$$

Por otro lado, tomemos la condición de pared absorbente. La idea es que cuando la partícula llegue al punto $x=x_0 \pm L$, desaparece y vuelve a aparecer en el punto $x=x_0$ y desde aquí continúa su movimiento, fenómeno análogo al que se tendría si la partícula continuara moviéndose a través de la frontera en $x=x_0 \pm L$.

$$p(x,t|x_0) \Big|_{x=x_0 \pm L} = 0 \quad (45)$$

Aparte, integremos la expresión (45) en $0 \leq t \leq \infty$ para obtener

$$k(x_0 \pm L|x_0) = 0 \quad (46)$$

Introduciendo (46) en (44), se tendrá

$$k_-(x|x_0) = j_- e^{-\beta U(x)} \int_{x_0-L}^x \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \quad (47)$$

Ahora, hagamos lo mismo para la tercer región $x_0 < x \leq x_0 + L$. Tenemos que en esta región la ecuación que debemos resolver es

$$0 = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (48)$$

Procediendo de manera análoga al caso de la primer región, pero con la diferencia de que integraremos en $x_0 < x \leq x_0 + L$, se obtiene

$$k_+(x|x_0) = j_+ e^{-\beta U(x)} \int_x^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \quad (49)$$

Ahora tomemos la segunda región, cuya ecuación es

$$-\delta(x-x_0) = \frac{d}{dx} D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k(x|x_0) \quad (50)$$

integrando en el intervalo $x_0 - \delta < x < x_0 + \delta$ y después tomando el límite cuando $\delta \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} -1 &= D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k_+(x|x_0) \\ &- D(x) e^{-\beta U(x)} \frac{d}{dx} e^{\beta U(x)} k_-(x|x_0) \end{aligned} \quad (51)$$

La ecuación (51) puede ser escrita en términos de los flujos de cada región

$$1 = j_+ + j_- \quad (52)$$

Por otro lado, cabe resaltar que, dado

$$k_-(x_0|x_0) = k_+(x_0|x_0) \quad (53)$$

entonces

$$j_+ = j_- \quad (54)$$

Juntando las condiciones dadas por (52) y (54), se obtiene que

$$j_+ = j_- = \frac{1}{2} \quad (55)$$

Con todo lo anterior, se procede al cálculo de τ de acuerdo con (37)

$$2\tau = \int_{x_0-L}^{x_0+L} k(x|x_0) dx \quad (56)$$

$$= \int_{x_0-L}^{x_0} k_-(x|x_0) dx + \int_{x_0}^{x_0+L} k_+(x|x_0) dx$$

Introduciendo el valor de $k_{\pm}(x|x_0)$ encontrado, se llega a la expresión

$$2\tau = \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} \left[\int_{x_0-L}^x \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \right] dx \\ + \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} \left[\int_x^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} dy \right] dx \quad (57)$$

Ahora, considérese

$$F(x) = \int \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (58)$$

donde $F(x)$ es igual a alguna función, anti derivada del argumento de la integral, por lo que, recurriendo al teorema fundamental del cálculo, se obtiene

$$2\tau = \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} [F(x) - F(x_0-L)] dx \\ + \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} [F(x_0+L) - F(x)] dx \quad (59)$$

Distribuyendo la integral entre cada sumando en sus respectivos argumentos

$$2\tau = \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} F(x) dx \\ - \frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} F(x_0-L) dx \\ + \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} F(x_0+L) dx \\ - \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} F(x) dx \quad (60)$$

Nótese que la resta del primer y cuarto término del lado derecho de la expresión vale cero, pues ambas se toman sobre un eslabón completo, y valen lo mismo. Por ello tenemos

$$2\tau = -\frac{1}{2} \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} F(x_0-L) dx \\ + \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} F(x_0+L) dx \quad (61)$$

que puede ser reescrita como

$$2\tau = -\frac{1}{2} F(x_0-L) \int_{x_0-L}^{x_0} e^{-\beta U(x)} dx \\ + \frac{1}{2} F(x_0+L) \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \quad (62)$$

Observe nuevamente que ambas integrales van sobre todo un eslabón completo por lo que tienen el mismo valor. Por lo anterior, se factoriza la integral obteniendo

$$2\tau = \frac{1}{2} [F(x_0+L) - F(x_0-L)] \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \quad (63)$$

Esta expresión puede ser reescrita como

$$2\tau = \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \int_{x_0-L}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (64)$$

pero

$$\int_{x_0-L}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx = 2 \int_{x_0}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (65)$$

por lo que, finalmente, llegamos a

$$2\tau = \int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \int_{x_0}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx \quad (66)$$

Escribiendo este resultado en (29), para el coeficiente de difusión efectiva D_{eff} ,

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{\int_{x_0}^{x_0+L} e^{-\beta U(x)} dx \int_{x_0}^{x_0+L} \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} dx} \quad (67)$$

Introduzcamos ahora la definición de valor esperado

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{L} \int_{x_0}^{x_0+L} f(x) dx \quad (68)$$

con lo que se llega a la expresión final buscada

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\langle e^{-\beta U(x)} \rangle \langle \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} \rangle} \quad (69)$$

que es el *teorema de Lifson-Jackson*, el cual da el coeficiente de difusión efectiva para canales periódicos. Nótese que cuando $D(x)=D_0$ (aproximación de Fick-Jacobs) se recupera la forma de la expresión (21).

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO PARA UN CANAL ESFÉRICO PERIÓDICO

En esta sección, se muestra en detalle el cálculo de la difusión efectiva unidimensional en un tubo periódico conformado por celdas o eslabones esféricos, considerando coeficientes de difusión efectivos dependientes de la posición; como ejemplo de cómo se usa la expresión de Lifson-Jackson en este contexto, de acuerdo con el trabajo publicado en la referencia Vázquez *et al.*, 2008.

Consideremos un canal periódico de eslabón esférico, véase la figura 2. El radio del área de la sección transversal del canal viene dado por

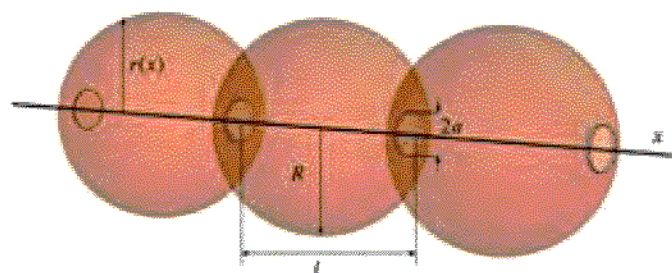
$$r(x) = \sqrt{R^2 - x^2} \quad (70)$$

donde, R , es el radio de la esfera que forma cada eslabón. Retomemos la expresión para la difusión efectiva en canales periódicos dada por la fórmula de Lifson-Jackson, en la ecuación (69) de este trabajo, que puede ser reescrita como

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \left\langle \frac{e^{\beta U(x)}}{D(x)} \right\rangle \langle e^{-\beta U(x)} \rangle \quad (71)$$

expresión que será usada para hacer los cálculos. Considerando que el potencial entrópico está dado por (14), introduciremos en (71) los coeficientes de difusión efectivos dependientes de la posición propuestos en la literatura por Fick-Jacobs, Zwanzig (5) y por Reguera y Rubí (7).

Figura 2. Representación de un canal periódico formado por cavidades esféricas traslapadas



Fuente: elaboración propia

Cada celda, o *eslabón*, de radio R , periodo l y abertura circular, que conecta las cavidades vecinas, de radio a .

Fick-Jacobs

Considerando la aproximación de Fick-Jacobs $D(x)=D_0$, tomemos las expresiones (70) y (71)

$$\begin{aligned} \frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{FJ}}} &= \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \right\rangle \\ &= \langle R^2 - x^2 \rangle \left\langle \frac{1}{R^2 - x^2} \right\rangle \end{aligned} \quad (72)$$

calculando las expresiones

$$\langle R^2 - x^2 \rangle = R^2 - \frac{L^2}{12} \quad (73)$$

y

$$\left\langle \frac{1}{R^2 - x^2} \right\rangle = \frac{1}{2R^2 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \quad (74)$$

Podemos escribir finalmente

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{FJ}}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \quad (75)$$

Zwanzig

El coeficiente de difusión propuesto por Zwanzig es

$$D_{2w}(x) = \frac{D_0}{1 + \frac{1}{2} \frac{d}{dx} r(x)^2} \quad (76)$$

que, junto con la ecuación (71), nos permite escribir

$$\begin{aligned} \frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}} &= \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} r(x)^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (77)$$

es decir,

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}} = \frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{FJ}}} + \frac{1}{2} \langle A(x) \rangle \left\langle \frac{1}{A(x)} \frac{d}{dx} r(x)^2 \right\rangle \quad (78)$$

Después de algunas manipulaciones algebraicas, podemos escribir la expresión

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}} = \left(1 - \frac{1}{2}\right) \frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{FJ}}} + \frac{R^2}{2} \langle r(x)^2 \rangle \left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle \quad (79)$$

donde

$$\left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle = \frac{1}{2R^4 \left(1 - \frac{L^2}{4R^2}\right)} + \frac{1}{2LR^3} \ln \left(\frac{1 + \frac{L}{2R}}{1 - \frac{L}{2R}} \right) \quad (80)$$

Ahora, digamos que el radio del área de entrada a cualquier eslabón de longitud L es a , se tiene que

$$a = \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (81)$$

con esto y algunas manipulaciones algebraicas se obtiene

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle &= \frac{1}{4R^4 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \left[\frac{2\sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{\frac{a^2}{R^2}} \right. \\ &\quad \left. + \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \end{aligned} \quad (82)$$

Por otra parte,

$$\langle r(x)^2 \rangle = \frac{R^2}{3} \left(2 + \frac{a^2}{R^2} \right) \quad (83)$$

así, obtenemos

$$\begin{aligned} \langle r(x)^2 \rangle \left\langle \frac{1}{r(x)^4} \right\rangle &= \frac{1}{R^2} \left[\frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6 \frac{a^2}{R^2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \end{aligned} \quad (84)$$

que, debido a (75),

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{FJ}}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{6 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right)$$

y mediante la expresión (84), (79) queda

$$\frac{D_0}{D_{\text{eff}}^{\text{Zw}}} = \frac{2 + \frac{a^2}{R^2}}{12 \left(\frac{a^2}{R^2} \right)} \left[1 + \frac{3 \left(\frac{a^2}{R^2} \right)}{2 \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{R^2}}} \right) \right] \quad (85)$$

Reguera y Rubí

Ahora consideremos el coeficiente de difusión efectiva propuesta por Reguera y Rubí

$$D_{RR}(x) = \frac{D_0}{\sqrt{1 + \left[\frac{d}{dx} r(x) \right]^2}} \quad (86)$$

Con esto la ecuación de Lifson-Jackson se puede escribir como

$$\frac{D_0}{D_{RR}^{eff}} = \left\langle \frac{\sqrt{1 + \left[\frac{d}{dx} r(x) \right]^2}}{A(x)} \right\rangle \langle A(x) \rangle \quad (87)$$

escribiendo explícitamente el valor de $r(x)$, y realizando la derivada, se obtiene la expresión

$$\frac{D_0}{D_{RR}^{eff}} = R \left\langle \frac{1}{r(x)^3} \right\rangle \langle r(x)^2 \rangle \quad (88)$$

donde

$$\left\langle \frac{1}{r(x)^3} \right\rangle = \frac{1}{R^2 a} \quad (89)$$

$$\text{y } \langle r(x)^2 \rangle = \frac{2}{3} R^2 \left(1 + \frac{a^2}{2R^2} \right) \quad (90)$$

donde también se ha usado la condición (81). Con esto podemos escribir finalmente

$$\frac{D_0}{D_{eff}^{[6]}} = \frac{2 + \left(\frac{a}{R} \right)^2}{3 \left(\frac{a}{R} \right)} \quad (91)$$

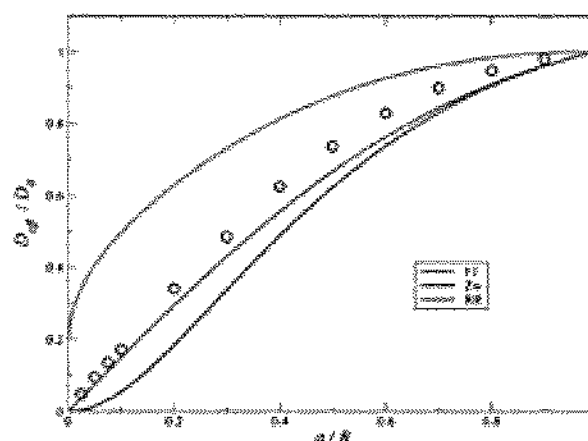
Se llevaron a cabo simulaciones numéricas para calcular el tiempo medio de primer arribo, τ (MFPT, por sus siglas en inglés); definido como el tiempo que tarda una partícula browniana en alcanzar un lugar, especificado de antemano, por vez primera, y promediado sobre todas las realizaciones. En nuestras simulaciones, la posición inicial de las partículas, x_0 , se distribuyó uniformemente

en el espacio al interior del tubo. Para las simulaciones se tomaron los siguientes parámetros geométricos: radio de la celda esférica $R=1$, coeficiente de difusión de bulto $D_0=1$ y la duración de cada paso $\Delta t=10^{-6}$, de tal forma que $\sqrt{2D_0\Delta t}=\sqrt{2}\times 10^{-3}\ll 1$.

La posición de la partícula, \vec{r} , está dada por $\vec{r}=\vec{r}_0+\vec{r}_{ran}$, donde \vec{r}_0 es la posición inicial, y \vec{r}_{ran} es un vector de números pseudoaleatorios, generados con una distribución gaussiana ($\mu=0$ $\sigma=\sqrt{2D_0\Delta t}$). Cada MFPT se obtuvo promediando 5×10^4 realizaciones.

Las gráficas de las expresiones teóricas (75), (85) y (91), representadas con los datos obtenidos mediante simulaciones numéricas, se muestra en la figura 3.

Figura 3. Gráfica de las inversas de las expresiones (75), (85) y (91) junto con los resultados de las simulaciones computacionales (círculos abiertos)



Fuente: elaboración propia.

En la gráfica se observa que el coeficiente de difusión efectivo que mejor representa la difusión en un canal periódico de eslabón esférico, es el dado por Reguera y Rubí. Una discusión detallada sobre el estudio que permitió la elaboración de la gráfica mostrada en la figura 3, puede encontrarse en la referencia Vázquez, *et al.*, 2008.

Así concluye este trabajo donde, merced a un concepto poderoso: la inclusión de un coeficiente de difusión dependiente de la posición, que absorbe el efecto de la geometría del sistema, se consigue una reducción considerable de la complejidad del procesamiento matemático implicado en la deducción del teorema de Lifson y Jackson, a su vez, una herramienta útil para el estudio

de la difusión en canales periódicos.

REFERENCIAS

- Antipov, A. V., Barzykin, A. V., Berezhkovskii, A. M., Makhnovskii, Y. A., Zitserman, V. Y., y Aldoshin, S. M. (2013). Effective diffusion coefficient of a Brownian particle in a periodically expanded conical tube. *Physical Review E*, 88, 054101.
- Burada, P. S. (2008). *Entropic transport in confined media*. Augsburg, Germany: Universität Augsburg.
- Burada, P. S., Hänggi, P., Marchesoni, F., Schmid, G., y Talkner, P. (2009). Diffusion in Confined Geometries. *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 10 (1), 45-54. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200800526>
- Dagdug, L., y Pineda, I. (2012). Projection of two-dimensional diffusion in a curved midline and narrow varying width channel onto the longitudinal dimension. *Journal of Chemical Physics*, 137 (2), 024107. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4733394>
- Derrida, B. (1983). Velocity and Diffusion Constant of a Periodic One-Dimensional Hopping Model. *Journal of Statistical Physics*, 31 (3), 433-450.
- Forte, G. (2013). *Diffusive processes in systems with geometrical constraints: from lattice models to continuous channels*. Rome, Italy: Sapienza University of Rome.
- Jacobs, M. H. (1967). *Diffusion Processes*. New York: Springer-Verlag.
- Kalinay, P. (2014a). Effective diffusion coefficient in 2D periodic channels. *Journal of Chemical Physics*, 141, 144101.
- Kalinay, P. (2014b). Generalized method calculating the effective diffusion coefficient in periodic channels. *Journal of Chemical Physics*, 141 (144101).
- Kalinay, P., y Percus, J. K. (2005). Projection of two-dimensional diffusion in a narrow channel onto the longitudinal dimension. *Journal of Chemical Physics*, 122 (20), 204701. doi: 10.1063/1.1899150
- Kalnin, J. R., y Berezhkovskii, A. M. (2013). Note: On the relation between Lifson-Jackson and Derrida formulas for effective diffusion coefficient. *Journal of Chemical Physics*, 139 (19), 196101. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4832035>
- Lifson, S., y Jackson, J. L. (1962). On the Self-Diffusion of Ions in a Polyelectrolyte Solution. *Journal of Chemical Physics*, 36, 2410-2414. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1732899>
- Martens, S. (2012). *Transport of Brownian particles in confined geometries*. Berlin, Germany: Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I Humboldt-Universität zu Berlin.
- Nelson, P. (2004). *Biological physics: energy, information, life*. New York: W. H. Freeman and Co.
- Reguera, D., y Rubí, J. M. (2001). Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Physical Review E*, 64, 061106. doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.64.061106>
- Vázquez, M. V., Berezhkovskii, A. M., y Dagdug, L. (2008). Diffusion in linear porous media with periodic entropy barriers: A tube formed by contacting spheres. *Journal of Chemical Physics*, 129, 046101. doi: 10.1063/1.2955447
- Zwanzig, R. (1983). Effective diffusion coefficient for a Brownian particle in a two-dimensional periodic channel. *Physica A*, 117 (1), 277-280. doi: 10.1016/0378-4371(83)90037-7
- Zwanzig, R. (1992). Diffusion Past an entropy Barrier. *Journal of Physical chemistry*, 96 (10), 3926-3930.