

Capítulo 2

Marco Teórico

Desde tiempos anteriores a nuestra era, el hombre se percató del movimiento aleatorio de partículas pequeñas y despertó en ello un gran interés. El primer registro que se tiene de observaciones de este movimiento se remonta al año 60 A.C., cuando Lucrecio escribió que el movimiento de las pequeñas partículas que se ven cuando abrimos las cortinas de una habitación oscura durante el día se debía al movimiento de los átomos. Aunque en realidad este movimiento se debe mas bien a corrientes de aire, el movimiento de las partículas microscópicas de polvo si se debe a la dinámica Browniana. En este capítulo se desarrollan dos teorías que aunque sus principios son diferentes, ambas llegan a la misma ecuación que describe al movimiento Browniano de las partículas. Además se describe una posible aplicación de este movimiento.

En la segunda sección se desarrolla la electromecánica de partículas. La electromecánica hace uso de tres ciencias (electromagnetismo, ingeniería eléctrica y mecánica) y las combina para crear una ciencia que describe a los fenómenos que las involucran. En esta sección se tratan desde aspectos básicos como el dipolo eléctrico hasta conceptos mas avanzados como momentos dipolares y dielectroforesis.

2.1. Movimiento Browniano

En 1827 Robert Brown observó que al tener partículas microscópicas suspendidas en un fluido, éstas se movían de forma aleatoria en todo momento. Este movimiento se llamó *Movimiento Browniano* en su honor. Él pudo comprobar que este movimiento no se debía a la acción de seres vivos. Posteriormente se mostró que en realidad estos movimientos eran parte de los efectos del movimiento molecular.

Una buena analogía es la de una pelota gigante en un estadio de football. Si observamos desde muy arriba a un estadio de football, no podremos diferenciar a una persona de otra. Si en el estadio comienza a moverse una pelota gigante de tal forma que la gente la mueva de un lugar a otro con pequeños golpes, nosotros desde lo alto veríamos como se mueve sin saber que origina el movimiento. La trayectoria de la pelota será totalmente aleatoria y estará descrita por la suma de todas esas fuerzas pequeñísimas. Lo mismo sucede con una partícula en un fluido; las moléculas del fluido ejercen fuerzas aleatorias sobre la partícula suspendida y entre todas logran moverla.

Existen muchas formas de tratar al movimiento Browniano, siendo las más famosas la *ecuación de Einstein para el desplazamiento cuadrado medio* y la *ecuación de Langevin*.

2.1.1. Ecuación de Einstein para el Desplazamiento Cuadrado Medio

En 1949 Einstein describió en sus *notas autobiográficas* lo que él consideraba la prueba de la existencia de los átomos. A partir de la estadística de Maxwell-Boltzman, él concluyó que partículas muy pequeñas pero visibles microscópicamente suspendidas en un líquido exhibirían movimientos aleatorios[9]. Una de las claves de su teoría fue el reconocer que una suspensión de estas partículas en un líquido es análogo a una

solución de moléculas en un solvente lo cual presenta una presión osmótica. Dado el concepto de osmosis, Einstein se enfocó en el problema de los movimientos de partículas como una combinación de difusión y dinámica en equilibrio. Si tomamos a c como la concentración, podemos escribir la ecuación de difusión como

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \quad (2.1)$$

donde D es la constante de difusión. La presión osmótica Π esta dada por

$$\Pi V = nRT \quad (2.2)$$

donde V es el volumen, n el número de moles de partículas suspendidas, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Einstein asumió la existencia de una fuerza resistiva F actuando individualmente sobre cada partícula, la cual dependía sólo de la posición y no del tiempo. Esta fuerza esta dada por la *Ley de Stokes* para el movimiento de una esfera en un medio viscoso. La fuerza debida a la presión osmótica actúa en la dirección opuesta logrando un equilibrio dinámico. A partir de esto, Einstein calculó que la constante de difusión era[9]

$$D = (RT/N)/(6\pi\eta r) \quad (2.3)$$

donde N es el número de Avogadro, η es la viscosidad del líquido y r es el radio de las partículas. Integrando la Ecuación 2.1 sobre varios intervalos de tiempo τ y sacando el promedio Einstein encontró otra expresión para D en términos del desplazamiento cuadrado medio $\langle x^2 \rangle$

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2\tau} \quad (2.4)$$

Combinando las Ecuaciones 2.3 y 2.4 obtenemos la expresión para el número de Avogadro

$$N = \left(\frac{1}{\langle x^2 \rangle} \right) \left(\frac{RT}{3\pi\eta r} \right) \tau \quad (2.5)$$

Tres años después de que Einstein llegara a esta expresión, Langevin llegó al mismo resultado pero aplicando la segunda ley de Newton a cada partícula y promediando los desplazamientos cuadrados para muchos tiempos de observaciones.

2.1.2. Ecuación de Langevin

Langevin asumió que cada partícula suspendida estaba afectada por dos fuerzas. La primera fuerza F era el *bombardeo molecular*, la cual ocasiona al movimiento Browniano y la segunda era una fuerza resistiva proporcional a la velocidad v de la partícula. Esta fuerza es δv , donde δ es el coeficiente de amortiguamiento relacionado a la viscosidad. La ecuación de movimiento en una dimensión es entonces

$$m \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right) + \delta \left(\frac{dx}{dt} \right) + F = 0 \quad (2.6)$$

Multiplicando la Ecuación 2.6 por x obtenemos

$$\left(\frac{m}{2} \right) \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{\delta}{2} \right) \frac{d(x^2)}{dt} + Fx = 0 \quad (2.7)$$

Si consideramos un número grande de partículas, la fuerza total sobre una de ellas debida a las colisiones de las otras en promedio dará cero pues todas ellas son aleatorias, osea $F = 0$. También de la ley de equipartición de la energía tenemos que el valor promedio de energía cinética para una partícula con un grado de libertad es

$$\left(\frac{m}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{RT}{2N} \quad (2.8)$$

Si tomamos a α como el valor medio de $d(x^2)/dt$, podemos reescribir la Ecuación 2.7 como

$$\left(\frac{m}{2} \right) \frac{d\alpha}{dt} - \frac{RT}{N} + \left(\frac{\delta\alpha}{2} \right) = 0 \quad (2.9)$$

Integrando obtenemos

$$\alpha = \frac{2RT}{N\delta} + Ae^{-t\delta/m} \quad (2.10)$$

donde A es una constante de integración. Para situaciones donde regularmente se ocupa esta ecuación, el valor de m/δ está alrededor de $10^{-5}s^{-1}$ por lo que el segundo término tiende a cero para τ grandes y por lo tanto se puede despreciar por lo que la Ecuación 2.10 se convierte en

$$\alpha = \frac{2RT}{N\delta} \quad (2.11)$$

Ya que alfa es el valor medio del cambio de x^2 , podemos integrar sobre el tiempo de observación τ para obtener el desplazamiento medio cuadrado

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT\tau}{3\pi N r \eta} \quad (2.12)$$

donde se ha sustituido δ por $6\pi r \eta$ según la ley de Stokes. La Ecuación 2.12 no es más que la ecuación de Einstein (Ecuación 2.5) y hemos visto cómo a partir de dos principios totalmente distintos llegamos al mismo resultado.

2.1.3. Motores Brownianos

Los motores Brownianos son sistemas fuera del equilibrio que rectifican las fluctuaciones térmicas para lograr un movimiento direccional usando asimetría temporal o espacial. En general para lograr esta rectificación, las partículas son sometidas a un potencial periódico espacialmente asimétrico que se enciende y apaga en intervalos de tiempo no necesariamente regulares. A este tipo de potenciales se les llama *Flashing Ratchets*[10].

En el 2002, Reimann y Hänggi publicaron una serie de características que deben cumplir los motores Brownianos:

1. El ruido térmico juega el papel central para lograr el transporte. Sin el movimiento Browniano durante la fase de “apagado” no habría ningún flujo neto de partículas.
2. La simetría debe romperse ya sea espacial o temporalmente.

3. Exceptuando a la fuerza externa, la suma de las fuerza promedian cero.
4. El balance detallado se rompe, es decir, el sistema se mantiene lejos del equilibrio pagando el precio de tener que suministrar energía.
5. El uso de periodicidad ya sea espacial o temporal es típica en los motores Brownianos y es requerida para una definición limpia de lo que constituye el trabajo o transporte en un sistema Browniano.

Para el sistema mostrado en la Figura 2.1, las partículas estan sujetas a un potencial periódico espacialmente asimétrico. La ecuación de movimiento para dichas partículas es

$$m\ddot{x}(t) = -V'(x(t)) - \delta\dot{x}(t) + \xi(t) \quad (2.13)$$

donde $V(x)$ describe al potencial del ratchet, $\xi(t)$ es ruido blanco con forma de una gaussiana con media cero y delta-correlacionada describiendo las fluctuaciones impuestas sobre la partícula por la interacción con un baño térmico a la temperatura de equilibrio T . El término $\delta\dot{x}$, donde δ es el coeficiente de arrastre, describe la fuerza de fricción que experimenta la partícula al moverse con respecto a su ambiente. Usualmente el potencial $V(x)$ es periódico espacialmente con un periodo L tal que $V(x) = V(x + L)$.

Comunmente $m/\delta \ll 1$ y entonces se puede despreciar el primer término de la Ecuación 2.13. Cuando esto sucede se dice que se está en el *límite sobreamortiguado* y tenemos entonces que

$$\delta\dot{x}(t) = -V'(x(t)) + \xi(t) \quad (2.14)$$

Se puede observar que si el potencial del ratchet es simétrico, sin importar el tipo de simetría, la probabilidad para una partícula de hacer una transición activada térmicamente de x a $(x + \Delta x)$ es igual a la probabilidad de dar un paso en reversa de x a

$(x - \Delta x)$. Obviamente esto no produciría un transporte neto de partículas. Para convertir un sistema como los descritos en las Ecuaciones 2.13 y 2.14 en un motor Browniano, es necesario llevar al sistema lejos del equilibrio térmico. Una forma de hacer esto es introducir una dependencia temporal al potencial, digase $V(x, t) = \Theta(t)V(x(t))$. En el caso más simple, $\Theta(t)$ puede ser una función escalón en la que su valor es 1 en la etapa “on” y 0 en la etapa “off”.

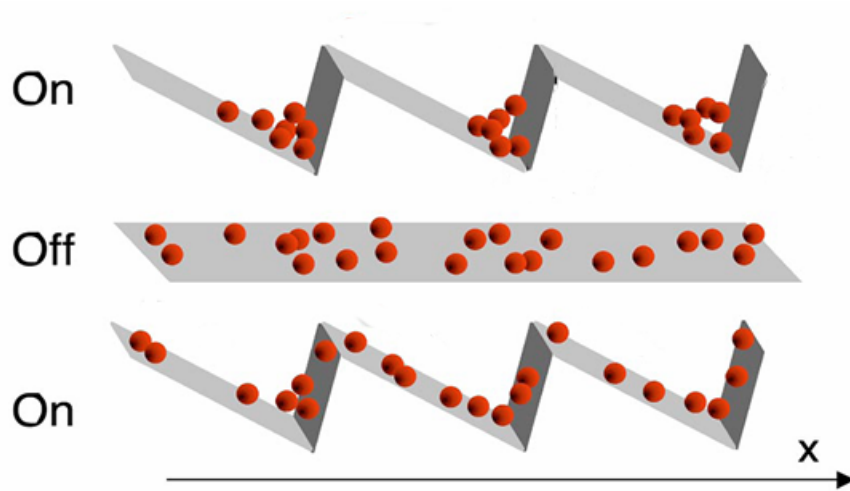


Figura 2.1: Esquema de un *flashing ratchet* en sus etapas *on* y *off*

Vale la pena resaltar la importancia de la disipación en el modelo. Sin el término de fricción en la Ecuación 2.13 y en la presencia del término inicial, después de uno o dos periodos las partículas tendrían suficiente energía cinética para moverse continuamente en promedio. La fricción disipa la energía cinética en calor, evitando este movimiento continuo. En la Figura 2.2 se observa una simulación del desplazamiento neto de las partículas en un motor Browniano.

La distribución de probabilidad para una partícula de desplazarse por movimiento Browniano a la posición x desde el cero en un tiempo t_{off} es[12]

$$P(x; t_{off}) = \frac{\exp[-x^2/4Dt_{off}]}{\sqrt{4\pi Dt_{off}}} \quad (2.15)$$

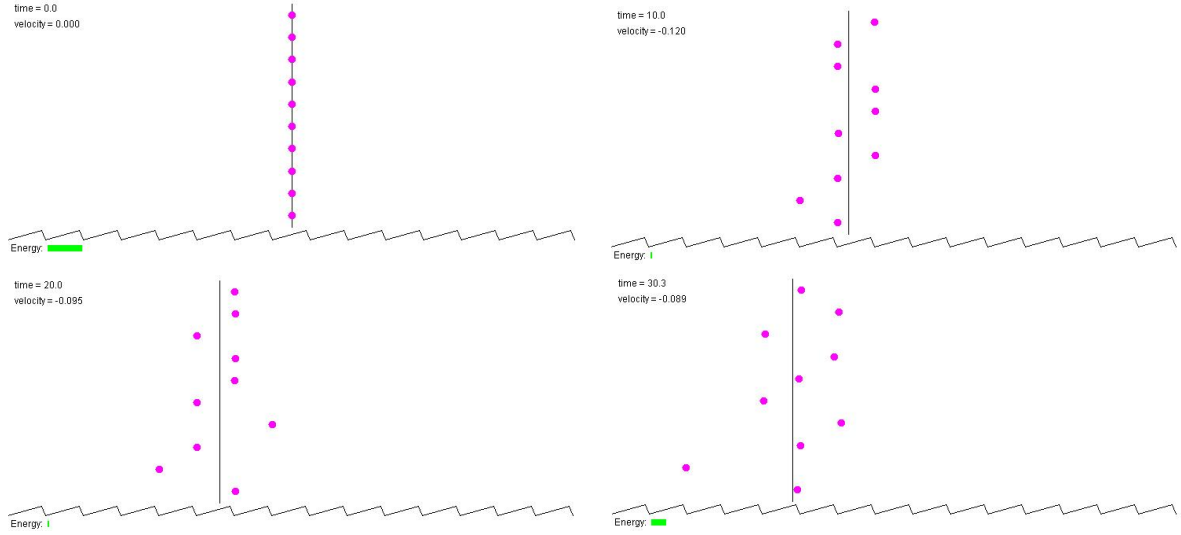


Figura 2.2: Simulación de un motor Browniano en intervalos de 10 segundos (0-30 s). El potencial se enciende y apaga en intervalos de tiempo ajustables en el programa. También es posible ajustar la energía térmica, altura y asimetría del potencial. En la primera imagen, todas las partículas se encuentran en la misma posición. En la última imagen todas las partículas se han desplazado; unas más que otras pero todas al menos un mínimo. Tomado de internet (Josef Elmer)[11]

Para calcular la probabilidad p_f de que una partícula avance de un mínimo de potencial al siguiente, hay que integrar la Ecuación 2.15 desde r_{ef} hasta infinito:

$$p_f = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{r_{ef}^2 / 4Dt_{off}} \right) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{t_f / 2t_{off}} \right) \quad (2.16)$$

donde r_{ef} es la distancia que tiene que recorrer la partícula desde su posición justo antes de encender el potencial hasta la posición del mínimo más cercano, $t_f = r_{ef}^2 / 2D$ es el tiempo requerido para difundirse una distancia igual al lado corto de r_{ef} del pozo de atrapamiento. La Ecuación 2.16 puede ser aproximada por [13]

$$p_f = \frac{1}{2} \exp(-t_f / t_{off}) \quad (2.17)$$

Análogamente podemos calcular la probabilidad de que la partícula de un paso hacia atrás

$$p_b = \frac{1}{2} \exp(-t_b / t_{off}) \quad (2.18)$$

donde $t_b = r_{eb}^2/2D$ es el tiempo que le toma a la partícula en retroceder al mínimo anterior y r_{eb} es la distancia al mínimo anterior. Como $t_b > t_f$, la probabilidad de ir hacia atrás decae mas rápido que la probabilidad de ir hacia adelante. Es por eso que en promedio se obtiene un flujo direccional de las partículas. Esto se observa en la gráfica de probabilidades contra tiempo de apagado t_{off} de la Figura 2.3, donde la línea continua corresponde a la probabilidad de que avance p_f y la línea punteada corresponde a la probabilidad de que retroceda p_b .

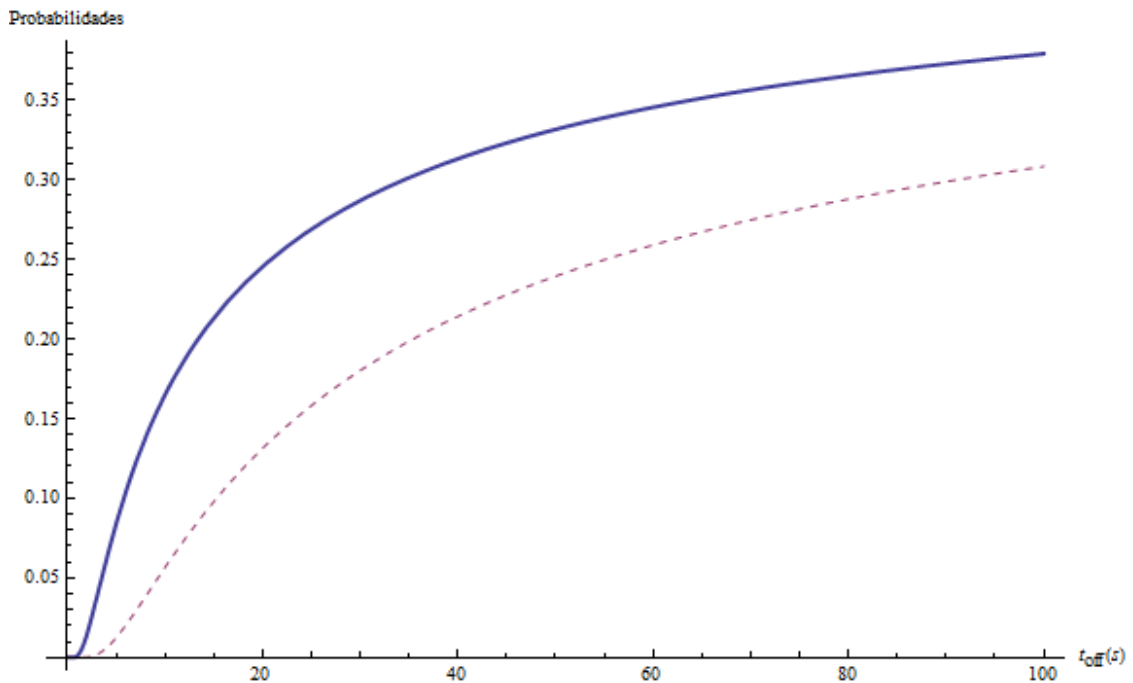


Figura 2.3: Probabilidades de avance (p_f línea continua) y retroceso (p_b línea punteada)

2.2. Electromecánica de Partículas

Por *dielectroforesis* entendemos al movimiento de una partícula dieléctrica inducido por la interacción entre un campo eléctrico no uniforme y el dipolo eléctrico inducido de la partícula. En esta sección se expone la teoría que describe este fenómeno.

2.2.1. Dipolo Eléctrico

Un material dieléctrico es aquel en el que todas las cargas están unidas a átomos o moléculas específicas. Todo lo que pueden hacer es moverse un poco en la vecindad del átomo o la molécula. Estos desplazamientos no son tan drásticos como en los conductores, sin embargo no dejan de ser interesantes ya que, bajo ciertas condiciones, producen cambios importantes en el comportamiento de los materiales dieléctricos.

Cuando se coloca un átomo en un campo eléctrico \vec{E} , la parte positiva (el núcleo) y la negativa (los electrones) se ven influenciadas y tienden a tener un desplazamiento. El núcleo es empujado en la dirección del campo y los electrones en la dirección contraria. Si el campo \vec{E} es lo suficientemente fuerte, ambas partes pueden separarse y se dice que el átomo ha sido ionizado. Sin embargo, si el campo es débil, se alcanza un estado de equilibrio en el que el núcleo queda un poco desplazado con respecto al centro de la nube electrónica. Entonces se ha inducido un dipolo en el átomo. En general el momento dipolar es proporcional al campo eléctrico[4]

$$p = \alpha \vec{E} \quad (2.19)$$

donde α es la constante de polarizabilidad atómica.

Al introducirse un material dieléctrico en un campo \vec{E} , los átomos que lo componen forman pequeños dipolos. La suma de todos estos provocan que el material, como un todo, tenga una polarización neta y se dice que está *polarizado*.

Esta polarización es proporcional al campo según la siguiente ecuación

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.20)$$

donde \vec{P} es la polarización, ϵ_0 es la permitividad del vacío y χ_e es la susceptibilidad eléctrica del medio.

2.2.2. Fuerzas Sobre un Dipolo

Un dipolo consiste en una carga $+q$ y una carga $-q$ separadas por un vector \vec{d} . Si colocamos a un dipolo en un campo eléctrico \vec{E} , la fuerza total ejercida será

$$\vec{F} = q\vec{E}(\vec{r} + \vec{d}) - q\vec{E}(\vec{r}) \quad (2.21)$$

donde \vec{r} es la posición de la carga $-q$. El desplazamiento que sufren las cargas en un átomo o molécula es muy pequeño, por lo que supondremos que \vec{d} es lo suficientemente pequeña y podemos expandir el campo \vec{E} en *series de Taylor vectorial*, i.e.

$$\vec{E}(\vec{r} + \vec{d}) = \vec{E}(\vec{r}) + (\vec{d} \cdot \nabla)\vec{E}(\vec{r}) + \dots \quad (2.22)$$

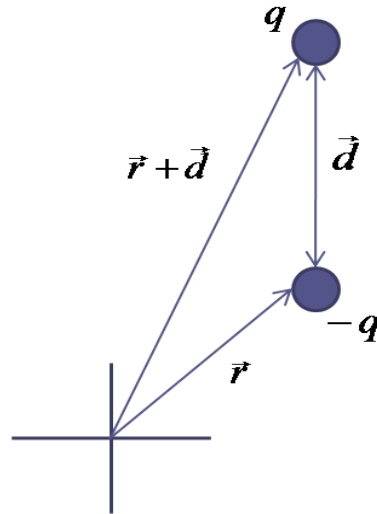


Figura 2.4: Fuerzas sobre un dipolo

Si usamos la Expansión 2.22 en la Ecuación 2.21, obtenemos

$$\vec{F} = (q\vec{d} \cdot \nabla)\vec{E} + \dots \quad (2.23)$$

En el límite cuando $|\vec{d}| \rightarrow 0$, llegamos a la expresión para un dipolo infinitesimal

$$\vec{F}_{dip} = (\vec{p} \cdot \nabla)\vec{E} \quad (2.24)$$

De la Ecuación 2.24 podemos ver que no se ejercerá ninguna fuerza al menos que se tenga un campo eléctrico no uniforme. Esta aproximación se conoce como *aproximación dielectroforética*[5].

2.2.3. Momento Dipolar de una Esfera Dieléctrica en un Medio Dieléctrico

Imaginemos una esfera de radio R y permitividad ϵ_2 sumergida en un fluido de permitividad ϵ_1 en donde existe un campo eléctrico uniforme de magnitud E_0 en la dirección z . Este campo polariza la partícula produciendo un momento dipolar efectivo \vec{p}_{ef} en ella que estará alineado con el campo. Esto es equivalente a colocar un dipolo puntual en el mismo líquido en la posición del centro de la partícula original. El potencial electrostático para dicho dipolo puntual con momento \vec{p}_{ef} es [5]

$$\Phi_{dipolo} = \frac{\vec{p}_{ef} \cos \theta}{4\pi\epsilon_1 r^2} \quad (2.25)$$

donde θ y r son el ángulo polar y la posición radial en coordenadas esféricas respectivamente.

Debido a la uniformidad del campo eléctrico, se satisface la *Ecuación de Laplace* en todos lados. Las soluciones para el potencial dentro y fuera de la esfera son:[14]

$$\Phi_1(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{A \cos \theta}{r^2}, r > R \quad (2.26a)$$

$$\Phi_2(r, \theta) = -Br \cos \theta, r < R \quad (2.26b)$$

donde A y B son coeficientes desconocidos. El primer término en la Ecuación 2.26a se refiere a la contribución del campo eléctrico externo E_0 en la posición r , mientras que el segundo término de la Ecuación 2.26a es el potencial debido al dipolo inducido en la partícula. El término de la Ecuación 2.26b se refiere al campo total en el interior de la

partícula. Para determinar A y B hay que aplicar las condiciones de frontera en $r = R$. La primera condición es que el potencial debe de ser continuo

$$\Phi_1(r = R, \theta) = \Phi_2(r = R, \theta). \quad (2.27)$$

La segunda condición es que la componente normal del vector de desplazamiento de flujo debe ser continuo

$$\epsilon_1 E_{r1}(r = R, \theta) = \epsilon_2 E_{r2}(r = R, \theta) \quad (2.28)$$

donde $E_{r1} = -\partial\Phi_1/\partial r$ y $E_{r2} = -\partial\Phi_2/\partial r$. Resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las Ecuaciones 2.26, 2.27 y 2.28 obtenemos los valores de A y B

$$A = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} R^3 E_0 \quad y \quad B = \frac{3\epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} E_0 \quad (2.29)$$

Si comparamos el segundo término de la Ecuación 2.26a con la Ecuación 2.25, podemos ver que el momento dipolar efectivo p_{ef} es

$$p_{ef} = 4\pi\epsilon_1 A = 4\pi\epsilon_1 K R^3 E_0 \quad (2.30)$$

donde K se conoce como la *Función de Clausius-Mossotti* y es una medición de que tan efectiva es la polarización de una partícula esférica en función de ϵ_1 y ϵ_2 .

$$K(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (2.31)$$

2.2.4. Fuerza Sobre una Esfera Dieléctrica Debida a un Campo Eléctrico AC

Hasta ahora hemos supuesto que el campo eléctrico es uniforme y constante. Si ahora queremos agregar una dependencia en el tiempo, i.e. $\vec{E}(t) = Re[\vec{E}_0 exp(j\omega t)]$ donde ω es

la frecuencia angular del campo, basta con suponer al momento de resolver el sistema de ecuaciones que A y B son complejos. Al final obtenemos que

$$\underline{p}_{ef} = 4\pi\epsilon_1 \underline{K} R^3 \vec{E}_0 \quad (2.32)$$

donde

$$\underline{K}(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (2.33)$$

es la versión compleja de la función de Claussius-Mossotti. Además [2], $\underline{\epsilon}_1 = \epsilon_1 - j\frac{\sigma_1}{\omega}$ y $\underline{\epsilon}_2 = \epsilon_2 - j\frac{\sigma_2}{\omega}$, donde σ_i es la conductividad del i-ésimo material.

Ya que sabemos el momento dipolar efectivo, podemos calcular la fuerza que se ejerce sobre la partícula. La Ecuación 2.24 toma la siguiente forma dependiente del tiempo

$$\vec{F}_{dip}(t) = (\vec{p}_{ef} \cdot \nabla) \vec{E}(t) \quad (2.34)$$

Si estamos interesados en saber el promedio sobre el tiempo de la fuerza, debemos sustituir la Ecuación 2.32 en la Ecuación 2.34 y sacar el promedio para obtener

$$\langle \vec{F}_{dip}(t) \rangle = 2\pi\epsilon_1 R^3 \text{Re}[\underline{K}(\omega)] \nabla E_{rms}^2 \quad (2.35)$$

donde E_{rms} es la raíz media al cuadrado de la magnitud del campo eléctrico AC aplicado. Por lo tanto la parte real de la función compleja de Clausius-Mossotti determina la dependencia en la frecuencia como se puede ver en la Figura 2.5.

Si examinamos la Ecuación 2.35 podemos rescatar los siguientes puntos importantes:

1. La \vec{F}_{dip} es proporcional al volumen de la partícula.
2. La \vec{F}_{dip} es proporcional a la permitividad del medio ϵ_1 en el que se encuentra suspendida la partícula.
3. La dirección del vector de la \vec{F}_{dip} se encuentra a lo largo del gradiente de la intensidad del campo eléctrico ∇E_0^2 .

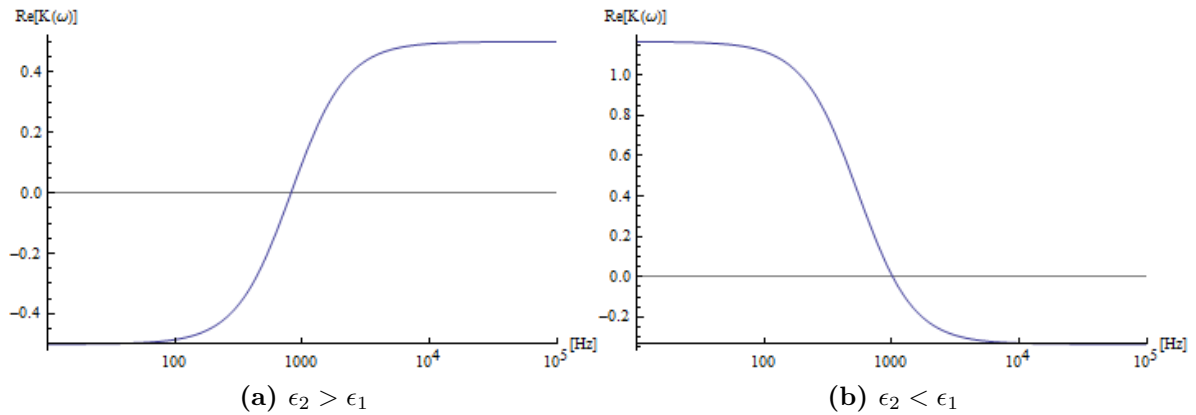


Figura 2.5: Fuerza DEP positiva y negativa. (a) $\epsilon_1/\epsilon_0 = 2,5$, $\epsilon_2/\epsilon_0 = 10$, $\sigma_1 = 4 \times 10^{-8}$, $\sigma_2 = 10^{-8}$;
 (b) $\epsilon_1/\epsilon_0 = 10$, $\epsilon_2/\epsilon_0 = 1$, $\sigma_1 = 10^{-8}$, $\sigma_2 = 10^{-7}$

4. La $F_{dip}^{\vec{}}$ depende en magnitud y signo de la función de Clausius-Mossotti.

2.2.5. Dielectroforesis

Dielectroforesis se refiere a la fuerza ejercida en una partícula dieléctrica por un campo eléctrico no uniforme. En 1951 H. A. Pohl realizó experimentos con partículas plásticas suspendidas en líquidos dieléctricos y observó que al aplicarles un campo eléctrico no uniforme existía un desplazamiento. La palabra dielectroforesis proviene del griego *phoresis* que significa fuerza y de la palabra *dieléctrico*. En su definición [5] el resaltó los siguientes puntos:

- Las partículas experimentan fuerza dielectroforetica sólo cuando el campo eléctrico es no uniforme.
- La Fuerza DEP no depende de la polaridad del campo eléctrico y se observa tanto con DC como con AC.
- Las partículas son atraídas a las regiones de máximo gradiente de intensidad del campo eléctrico si la permitividad de ellas es mayor a la del medio, i.e. $\epsilon_2 > \epsilon_1$.

- Las partículas son repelidas de las regiones de máximo gradiente de intensidad de campo si $\epsilon_2 < \epsilon_1$.
- DEP es mejor observada con partículas de tamaño entre 1 y 1000 μm .