

Dinámica Estocástica de Giroscopios Moleculares en Fluidos Viscosos

Daniel Gutiérrez-Garibay y Humberto Híjar

Resumen—Los giroscopios moleculares son sistemas microscópicos con aplicaciones potenciales en la medición de viscosidad y flujo y en la detección de compuestos químicos. En este trabajo se aborda el problema de describir la dinámica de un rotor molecular en un fluido viscoso a partir de un modelo estocástico, planteado como un conjunto de ecuaciones de Langevin acopladas para sus grados de libertad internos. Este sistema se resuelve bajo una aproximación lineal, lo que permite hacer una predicción acerca de la dependencia de las funciones de correlación de las variables internas del rotor con la temperatura, la viscosidad y la energía de interacción entre sus componentes. Los resultados se verifican mediante simulaciones basadas en el método de Dinámica Browniana.

I. INTRODUCCIÓN

En años recientes, la síntesis y el análisis de un conjunto de moléculas conocidas como *giroscopios moleculares* (GMs) ha llamado la atención en diversos campos de la investigación que incluyen la física, la química y las nanociencias [1].

De forma genérica, se acostumbra definir un GM como cualquier estructura química que consiste de dos partes que pueden rotar fácilmente una con respecto a la otra en una rotación continua de 360° o más, es común identificar a las partes del giroscopio tomando como referencia su momento de inercia, siendo la de mayor momento de inercia el *estátor* y la de menor momento de inercia el *rotor*. La rotación del rotor con respecto al estátor puede considerarse unidimensional, en el sentido de que involucra cambios de un sólo ángulo.

Dentro de la enorme gama de moléculas que actúan como GMs, un papel relevante lo juegan aquellos conocidos como GMs fluorescentes, debido a las aplicaciones que estos podrían tener en el futuro cercano.

Los GMs fluorescentes se caracterizan por poseer estados excitados que pueden relajar a niveles energéticos más bajos mediante dos mecanismos alternativos, siendo estos la rotación del rotor con respecto al estátor o la emisión de luz por parte del giroscopio.

Cuando el mecanismo de rotación se inhibe por el entorno que rodea a un conjunto de GMs, estos emitirán más radiación y le darán a la muestra una apariencia más luminosa. Por el contrario, al favorecer al mecanismo de rotación, los GMs emitirán menos luz y la muestra se oscurecerá.

Una propiedad física que puede modificar los mecanismos de relajación de los estados excitados de los GMs fluorescentes

es la viscosidad local del medio en el que estos están disueltos. En un fluido con alto coeficiente viscoso, las rotaciones del rotor disminuirán favoreciendo la relajación por emisión de luz y dando a la muestra una apariencia luminosa. Así entonces los GMs fluorescentes podrán utilizarse como viscosímetros [2], [3].

En la literatura reciente, se han reportado resultados experimentales en los que diversos GMs se han utilizado para estimar algunas propiedades de transporte de ciertos fluidos. En particular, los giroscopios conocidos como DCVJ y CCVJ-TEG, pueden ser utilizados como viscosímetros. Las mediciones de la viscosidad obtenidas mediante el uso de estos giroscopios presentan una alta resolución espacial y temporal [4], [5].

Como posibles aplicaciones futuras de estas técnicas se pueden prever diversas en el campo de la salud. Esto se debe principalmente, a que cambios en la viscosidad de biofluidos que contienen proteínas, *i.e.*, plasma sanguíneo y fluido intersticial, se encuentran ligados a diferentes enfermedades, las cuales están asociadas mayormente con alteraciones en los niveles de proteínas. Ejemplos incluyen infecciones e infartos [6], hipertensión [7], diabetes [8], arterioesclerosis [9] y el envejecimiento [10], así como la elevada viscosidad del plasma que es uno de los efectos adversos de fumar [11].

Recientemente se ha encontrado que variaciones en la viscosidad de fluidos celulares están ligadas también a la enfermedad de Alzheimer y al mal de Parkinson [12], [13], [14], [15].

Debido a su alta sensibilidad y capacidad para realizar mediciones en espacios reducidos, pudiendo ser estos incluso de tamaño micrométrico, este tipo de sensores moleculares representan alternativas ideales para los métodos tradicionales de medición de la viscosidad basados en el uso de reómetros. Además, el uso de GMs brindaría la posibilidad de realizar mediciones *in situ* y en tiempo real.

A pesar de todas estas aplicaciones potenciales, hoy en día existe una brecha importante que separa, por un lado, la síntesis y el modelado de los GMs y, por otro, su posible uso instrumental. Desde este punto de vista, el contar con modelos físicos que permitan predecir la dinámica de GMs sometidos a diversas perturbaciones externas podría ser de enorme utilidad en el diseño de este tipo de sistemas. El objetivo del presente trabajo es, precisamente, proponer un modelo que permite analizar la dinámica de un GM inmerso en un fluido en equilibrio. El modelo considerará la energía estructural del GM, la viscosidad y el ruido térmico del fluido en el que está inmerso, a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales estocásticas de Langevin [16]. El modelo permite calcular la función de correlación de la variable angular

Daniel Gutiérrez-Garibay pertenece a la Maestría en Ciencias Área Cibertrónica de la Facultad de Ingeniería (Email: dgg@lasallistas.org.mx).

El proyecto fue asesorado por Humberto Híjar

Los autores agradecen a la Facultad de Ingeniería por apoyo económico dentro del proyecto NEC-04/15

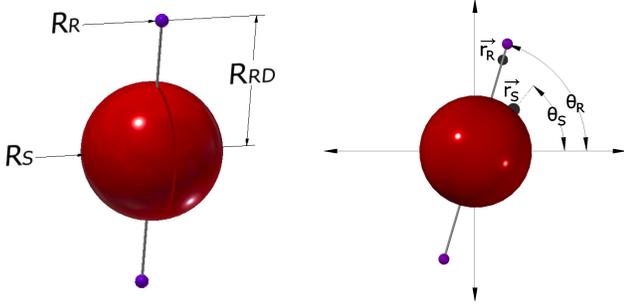


Figura 1. Dos vistas del modelo mecánico de un GM con un estátor esférico de radio R_S y un rotor en la forma de una mancuerna rígida con extremos esféricos de radio R_R . Los vectores \vec{r}_S y \vec{r}_R , representan posiciones en el estátor y rotor, respectivamente, que pueden interactuar mediante un potencial atractivo.

relevante del GM y cuantificar sus cambios en función de los parámetros antes mencionados. El sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas, también fue resuelto mediante un método numérico de Dinámica Browniana (DB) [17].

II. MODELO Y ECUACIONES BÁSICAS

Como una primera aproximación a un modelo completo de un GM, se considerará la estructura mostrada en la figura 1. En ella se aprecia que el estátor (S) consiste de dos semiesferas de radio R_S y masa $M_S/2$. Las semiesferas están unidas por un eje que soporta al rotor (R), una mancuerna de longitud $2R_{RD}$, con esferas de radio R_R y masa M_R en cada uno de sus extremos. Con el propósito de modelar la energía estructural observada en GMs reales, se considerará que en R y S existen puntos, \vec{r}_S y \vec{r}_R , respectivamente, que interactúan a través de un potencial, $\Phi(\|\vec{r}_S - \vec{r}_R\|)$, que tiene un mínimo local en $\vec{r}_S - \vec{r}_R = 0$, (ver figura 1). El GM está inmerso en un fluido con viscosidad η y, por simplicidad, se supondrá que puede moverse únicamente en el plano $x-z$, que es el que contiene a la mancuerna.

Para este sistema, la dinámica puede ser descrita en términos de la ley de conservación del momento angular, $\dot{\vec{L}}_R = \vec{\Gamma}_R$, $\dot{\vec{L}}_S = \vec{\Gamma}_S$, donde \vec{L}_R , \vec{L}_S , $\vec{\Gamma}_R$ y $\vec{\Gamma}_S$ son, respectivamente, los momentos angulares de R y S y las torcas totales actuando sobre ellos. En las expresiones anteriores, al igual que a lo largo del manuscrito, las derivadas con respecto al tiempo, t , se indicarán mediante puntos sobre las funciones correspondientes. Debido a la restricción de movimiento en el plano $x-z$, \vec{L}_R y \vec{L}_S sólo tendrán componente y , siendo su magnitud

$$L_R = I_R \dot{\theta}_R, \quad L_S = I_S \dot{\theta}_S \quad (1)$$

en donde θ_R y θ_S son los ángulos formados por los puntos \vec{r}_R y \vec{r}_S con el eje z , mientras que $I_R = 2M_R R_{RD}^2$ e $I_S = 2M_S R_S^2/3$, son los momentos de inercia de R y S, respectivamente.

Al igual que los momentos angulares, las torcas estarán dirigidas a lo largo del eje y . Éstas se expresarán como la suma de tres contribuciones: una torca disipativa, $\vec{\Gamma}_{R(S)}^{dis}$, una

torca debida a la fuerza interna entre R y S, $\vec{\Gamma}_{R(S)}^{int}$, y una torca estocástica originada por la naturaleza microscópica del sistema, $\vec{\tau}_{R(S)}$. Para el proceso disipativo se supondrá una relación lineal con la velocidad angular de R y S, *i.e.*

$$\Gamma_R^{dis} = -\gamma_R \dot{\theta}_R \quad \text{y} \quad \Gamma_S^{dis} = -\gamma_S \dot{\theta}_S, \quad (2)$$

donde los coeficientes de fricción en cada caso están dados por $\gamma_R = 12\pi\eta R_R R_{RD}^2$ y $\gamma_S = 8\pi\eta R_S^3$.

Para la torca interna se supondrá que es válido expandir el potencial Φ en potencias de la distancia $\|\vec{r}_S - \vec{r}_R\|$. Esto conduce, según se demuestra en el apéndice A, a

$$\Gamma_R^{int} = -\Lambda \sin[2(\theta_R - \theta_S)], \quad (3)$$

en donde Λ representa la intensidad efectiva de la torca entre R y S. La ecuación (3) se complementa con $\Gamma_S = -\Gamma_R$.

No obstante, para la descripción analítica de la dinámica del GM, se utilizará el potencial

$$\Gamma_R^{int} = -2\Lambda(\theta_R - \theta_S), \quad (4)$$

que es, de hecho, una versión linealizada de la ecuación (3). El potencial dado por la ecuación (4) será una buena aproximación al dado por la ecuación (3) siempre y cuando θ_R y θ_S sean muy cercanos. Esta situación puede esperarse en el límite cuando la interacción efectiva, Λ , es grande en comparación con la energía térmica del giroscopio.

Por lo que respecta a las torcas estocásticas se supondrá que obedecen un proceso gaussiano-markoviano (ruido blanco), centrado en cero, cuya varianza está dada por los teoremas de fluctuación-disipación

$$\langle \tau_R(t) \tau_R(t') \rangle = 2\gamma_R k_B T \delta(t - t'), \quad (5)$$

$$\langle \tau_S(t) \tau_S(t') \rangle = 2\gamma_S k_B T \delta(t - t'), \quad (6)$$

en donde los paréntesis $\langle \dots \rangle$ indican un promedio de equilibrio y k_B es la constante de Boltzmann.

El conjunto de condiciones anteriores conduce al siguiente sistema de ecuaciones estocásticas para las variables angulares del giroscopio las cuales, por conveniencia, se escribirán en términos de los ángulos $\theta_1 = \theta_R - \theta_S$ y $\theta_2 = (I_R \theta_R + I_S \theta_S) / (I_R + I_S)$,

$$\ddot{\theta}_1 = -\beta_{11} \dot{\theta}_1 - \beta_{12} \dot{\theta}_2 - \omega^2 \theta_1 + q_1(t), \quad (7)$$

$$\ddot{\theta}_2 = -\beta_{21} \dot{\theta}_1 - \beta_{22} \dot{\theta}_2 + q_2(t), \quad (8)$$

donde los diferentes coeficientes han sido definidos como

$$\omega^2 = 2 \left(\frac{1}{R_R} + \frac{1}{R_S} \right) \Lambda, \quad \beta_{11} = \frac{\gamma_R}{I_R}, \quad \beta_{12} = \frac{\gamma_S}{I_S},$$

$$\beta_{21} = \frac{\gamma_R I_S}{(I_R + I_S)^2} + \frac{\gamma_S I_R}{(I_R + I_S)^2} \quad \text{y} \quad \beta_{22} = \frac{\gamma_R}{I_R + I_S} + \frac{\gamma_S}{I_R + I_S}.$$

Finalmente, las fuerzas estocásticas $q_1(t)$ y $q_2(t)$, que aparecen en las ecuaciones (7) y (8) se han definido como

$$q_1(t) = \frac{1}{I_R} \tau_R(t) - \frac{1}{I_S} \tau_S(t) \quad (9)$$

y

$$q_2(t) = \frac{1}{I_R + I_S} (\tau_R(t) + \tau_S(t)), \quad (10)$$

respectivamente.

En lo restante se analizará únicamente el comportamiento de la función $\theta_1(t)$ debido a que ella, al ser la diferencia de los ángulos θ_R y θ_S , representa los cambios en la estructura interna del GM y, en consecuencia, es la que puede proporcionar información sobre la emisión de luz por parte del mismo.

III. SOLUCIÓN FORMAL Y FUNCIONES DE CORRELACIÓN

El conjunto de ecuaciones diferenciales estocásticas (7) y (8) puede resolverse a favor de la función $\theta_1(t)$, mediante técnicas usuales para ecuaciones diferenciales lineales, *e.g.* el método de la transformada de Laplace, el cual conduce a la expresión

$$\begin{aligned} \theta_1(t) &= f_1(t)\theta_1(0) + g_1(t)\dot{\theta}_1(0) + h_1(t)\dot{\theta}_2(0) \\ &+ \int_0^t d\xi g_1(t-\xi)q_1(\xi) \\ &+ \int_0^t d\xi h_1(t-\xi)q_2(\xi), \end{aligned} \quad (11)$$

en la cual $\theta_1(0)$, $\dot{\theta}_1(0)$ y $\dot{\theta}_2(0)$ son ángulos y velocidades angulares iniciales. Debido a que las ecuaciones (7) y (8) equivalen a un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden, la forma explícita de $\theta_1(t)$ es relativamente extensa. Con el fin de simplificar su presentación, en la ecuación (11) se han introducido las funciones $f_1(t)$, $g_1(t)$ y $h_1(t)$ que están definidas como

$$f_1(t) = Ae^{s_1(t)} + Be^{s_2(t)} + Ce^{s_3(t)}, \quad (12)$$

$$g_1(t) = De^{s_1(t)} + Ee^{s_2(t)} + Fe^{s_3(t)}, \quad (13)$$

y

$$h_1(t) = Ge^{s_1(t)} + He^{s_2(t)} + Ie^{s_3(t)}, \quad (14)$$

donde s_1 , s_2 y s_3 son los modos de relajación característicos del sistema, los cuales están dados por las raíces del polinomio cúbico

$$s^3 + s^2(\beta_{11} + \beta_{22}) + s(\omega^2 + \beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}\beta_{21}) + \omega^2\beta_{22} = 0. \quad (15)$$

Por simplicidad de la argumentación, la forma explícita de s_1 , s_2 y s_3 se presenta en las ecuaciones (25)-(27) del apéndice B. De igual manera, los coeficientes A , B , \dots , I en las ecuaciones (12)-(14) se dan de forma explícita en las ecuaciones (32)-(40) del apéndice B.

Debido al carácter lineal de las ecuaciones (7) y (8), $\theta_1(t)$ heredará la propiedad gaussiana del ruido térmico. Por lo tanto, en el límite estacionario θ_1 se distribuirá de acuerdo con una función de probabilidad normal centrada en cero.

En este trabajo el interés se centrará en estudiar la dinámica estocástica de $\theta_1(t)$ a través de su función de autocorrelación, definida como

$$C(\mathcal{T}) = \langle \theta_1(t + \mathcal{T})\theta_1(t) \rangle, \quad (16)$$

en donde \mathcal{T} es un intervalo de tiempo positivo.

Las función $C(\mathcal{T})$ es una medida de la tendencia que tiene $\theta_1(t)$ a permanecer relacionada consigo misma por un periodo de tiempo \mathcal{T} . En consecuencia, $C(\mathcal{T})$ cuantifica la ocurrencia de fluctuaciones del ángulo θ_1 alrededor de su valor promedio.

La extensión de $C(\mathcal{T})$ puede considerarse una estimación del tiempo promedio de subsistencia de una fluctuación estructural del GM.

La forma explícita de $C(\mathcal{T})$ se obtiene al multiplicar la solución formal para θ_1 , ecuación (11), consigo misma pero evaluada en dos tiempos distintos. Posteriormente, se promedia el producto resultante haciendo uso de la definición de las funciones $q_1(t)$ y $q_2(t)$ y de los teoremas de fluctuación disipación, ecuaciones (5) y (6). Finalmente, debe considerarse también el promedio sobre las condiciones iniciales $\theta_1(0)$, $\theta_2(0)$, $\dot{\theta}_1(0)$, $\dot{\theta}_2(0)$. Este proceso laborioso, que no se expone en detalle aquí pero puede consultarse por separado [18], conduce a la expresión

$$C(\mathcal{T}) = 2k_B T [C_1 e^{s_1 \mathcal{T}} + C_2 e^{s_2 \mathcal{T}} + C_3 e^{s_3 \mathcal{T}}], \quad (17)$$

en donde las cantidades C_1 , C_2 y C_3 dependen de los parámetros dinámicos del GM y se han introducido para simplificar la forma del resultado. Por comodidad, la forma explícita de los coeficientes C_1 , C_2 y C_3 se presenta en el apéndice B.

La ecuación (17) permite apreciar que la correlación estructural del GM decrecerá en el tiempo de acuerdo con los valores de los modos característicos del sistema. Para el caso en el que es válida la aproximación lineal, ecuación (4), es de esperarse la dinámica sea subamortiguada debido a que tal condición se satisface para valores grandes de Λ , que juega el papel de la constante de restitución en el sistema linealizado.

En lo siguiente será conveniente introducir la función de correlación normalizada con respecto a su valor máximo,

$$c(\mathcal{T}) = \frac{C(\mathcal{T})}{C(0)} = \frac{[C_1 e^{s_1 \mathcal{T}} + C_2 e^{s_2 \mathcal{T}} + C_3 e^{s_3 \mathcal{T}}]}{C_1 + C_2 + C_3}. \quad (18)$$

Más adelante se ilustrará la forma que adquiere la función $c(\mathcal{T})$ cuando los parámetros del GM toman valores específicos. Mediante el uso de las simulaciones de DB que serán descritas en la sección IV se demostrará que el modelo puede, en efecto, reproducir el comportamiento estocástico de estas estructuras micrométricas.

IV. MÉTODO NUMÉRICO

Las propiedades dinámicas del modelo descrito por las ecuaciones (7) y (8) fueron exploradas también mediante el método de simulación de DB. Con este fin, las ecuaciones (7) y (8) se reescribieron como un conjunto equivalente de cuatro ecuaciones diferenciales de primer orden para las variables θ_1 , θ_2 , $\dot{\theta}_1$ y $\dot{\theta}_2$. Posteriormente, se implementó un algoritmo de Runge-Kutta de cuarto rango para resolver el sistema resultante utilizando un paso en el tiempo de tamaño Δt . Las fuerzas estocásticas τ_R y τ_S fueron muestreadas a cada paso de la simulación, generándose a partir de un método de aceptación y rechazo que producía distribuciones gaussianas centradas en cero, con desviaciones estándar,

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{2\gamma_R k_B T}{I_R^2 \Delta t}} \quad \text{y} \quad \sigma_S = \sqrt{\frac{2\gamma_S k_B T}{I_S^2 \Delta t}}, \quad (19)$$

respectivamente. Una implementación numérica equivalente ha sido utilizada para estudiar exitosamente el movimiento de

motores moleculares operando bajo adaptaciones morfológicas [19], [20].

La validez del método numérico se verificó al mostrar que reproduce las distribuciones de equilibrio de las velocidades angulares $\dot{\theta}_1$ y $\dot{\theta}_2$ en ausencia de acoplamiento entre R y S. A lo largo de todas las pruebas numéricas se consideraron como unidades de masa, longitud y energía las cantidades $M_S = 1$, $R_S = 1$ y $k_B T = 1$, respectivamente. De acuerdo con lo anterior, los tiempos quedan descritos en términos de la unidad derivada $u_t = R_S \sqrt{M/(k_B T)}$. En lo que resta, los resultados se presentarán en las unidades de simulación definidas de esta forma.

Las soluciones del algoritmo de DB descrito en los párrafos anteriores son series en tiempo discreto, t_i , de las funciones $\theta_1(t_i)$ y $\theta_2(t_i)$, en donde $t_i = i\Delta t$, $i = 0, 1, 2, \dots, N$ y N es el número de pasos de simulación. Estas series se utilizaron para calcular numéricamente las funciones de autocorrelación de θ_1 , de acuerdo con el esquema usual de tiempo inicial móvil. Esto es, el valor de la correlación para dos estados separados por un intervalo de tiempo discreto $n\Delta t$, con $n \in \mathbb{Z}$, se aproximará mediante el promedio

$$\langle \theta_1(t_{i+n})\theta_1(t_i) \rangle \simeq \frac{1}{N-n+1} \sum_{j=0}^{N-n} \theta_1(t_{j+n})\theta_1(t_j). \quad (20)$$

V. RESULTADOS

En este trabajo se presentarán resultados obtenidos de acuerdo con la descripción anterior al utilizar los siguientes parámetros de la simulación, $\Delta t = 1 \times 10^{-4} u_t$, $R_{RD} = 2$, $R_R = 0.1$ y $M_R = 1$. En el caso de las variables de viscosidad e interacción, se asignaron los valores $\mu = 1, 2$, y $\Lambda = 1, 2, \dots, 10$.

Al GM se le permitió evolucionar durante 4×10^7 pasos de simulación, después de un periodo de termalización de 2×10^7 pasos. Para obtener resultados confiables para la autocorrelación se corrieron 200 experimentos con cada conjunto de parámetros y se promediaron sus salidas. Los resultados de los promedios se presentan en la figura 2 para valores de $\mu = 1$ y la figura 3 para valores de $\mu = 2$.

En las figuras 2 y 3 podemos ver que a valores grandes de Λ la correlación disminuye más rápido, por lo tanto, a mayor potencial de interacción el GM pasa menos tiempo en estados deformados.

Con el propósito de validar nuestro modelo, comparamos el resultado de las funciones de autocorrelación que se obtuvieron de las simulaciones numéricas contra el que se obtuvo de evaluar la ecuación (18) y las fórmulas del apéndice B, el resultado de la comparación se puede observar en la figura 4.

En estas gráficas se aprecia que el ajuste mejora conforme el valor de Λ aumenta, siendo pobre en el caso de valores de $\Lambda < 5$ y bueno para los valores de Λ restantes, esta diferencia se debe a que en el modelo de la ecuación (18) se utiliza el valor de Γ^{int} que se obtiene mediante de la ecuación (4) y para las simulaciones el valor se obtiene mediante la ecuación (3). Este efecto es importante porque pone de manifiesto que los cambios estructurales del GM inducidos por la agitación térmica pueden ser, en la realidad,

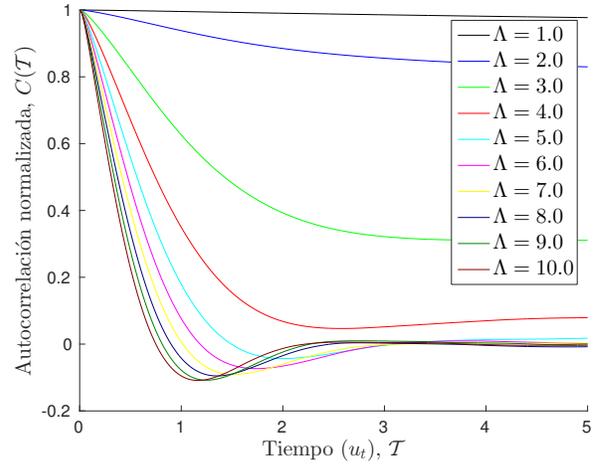


Figura 2. Función de autocorrelación $C(T)$ obtenida mediante la simulación numérica para $\mu = 1.0$ y Λ variable.

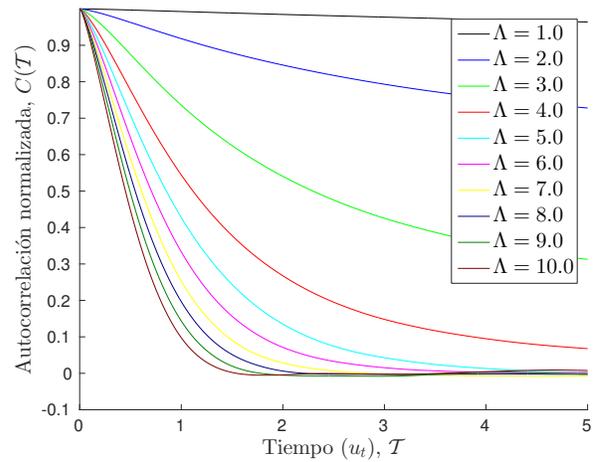


Figura 3. Lo mismo que en la 2 para $\mu = 2.0$.

mucho más significativos con respecto a los esperados por modelo. Una inspección de la información desplegada en las figuras 2 a 4 permite apreciar que cambios pequeños en la energía de interacción, $\Delta\Lambda \simeq 5k_B T$, pueden reducir el tiempo característico del decaimiento de la correlación $c(T)$ enormemente. Por lo tanto, el modelo presentado aquí puede tomarse como una primera aproximación a una herramienta de diseño de GMs que permitiría cuantificar la relación de la relajación estructural con sus parámetros internos y los del medio en el que se desenvuelve.

VI. CONCLUSIONES

La dinámica de un GM fue analizada a partir de un modelo estocástico lineal basado en ecuaciones de Langevin. El modelo contempla el acoplamiento entre las componentes estructurales del giroscopio, rotor y estátor, a través de una energía efectiva de interacción entre ellos. También se incorporan efectos inerciales, viscosos y térmicos.

A pesar de que el modelo está resuelto en la aproximación de un potencial de interacción armónico, el número de grados

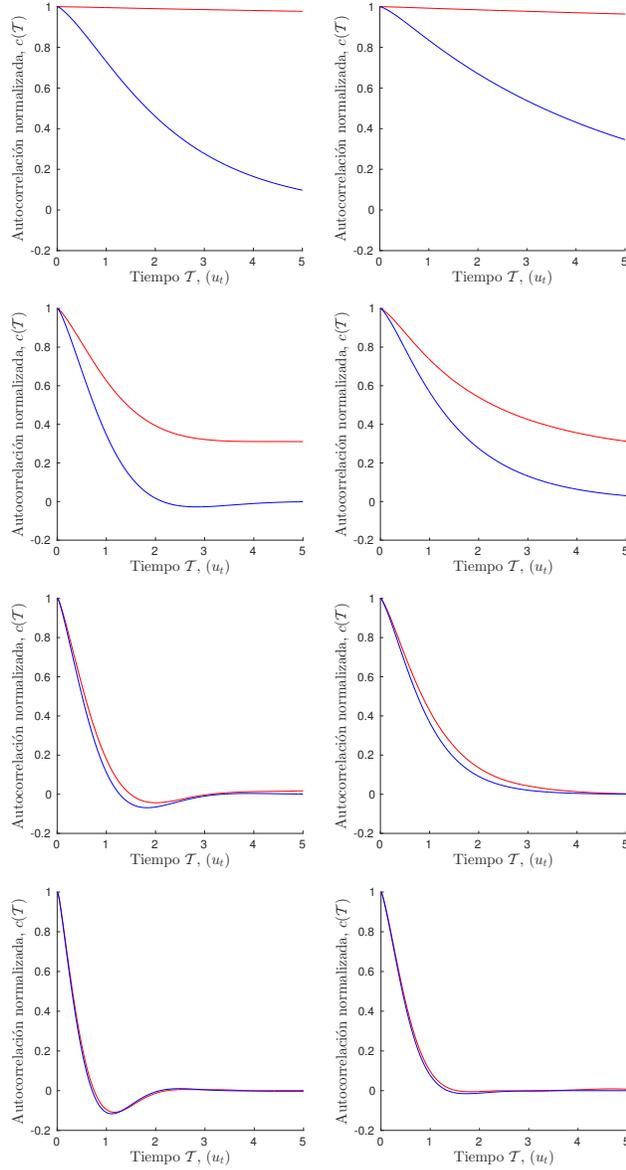


Figura 4. Comparación de la función de autocorrelación para valores de $\mu = 1, 2$ y $\Lambda = 1, 3, 5, 10$, obtenida mediante, Rojo: las simulación numérica. Azul: calculada mediante la ecuación (18).

de libertad considerados dificulta el dar expresiones cerradas compactas para las cantidades de interés. Aún así, este trabajo presenta la solución explícita para la función de autocorrelación de la variable de estado relevante para describir los cambios estructurales del GM. Se analizó la dependencia de esta función de correlación con respecto a la viscosidad del solvente y a la energía de interacción estructural. A este respecto fue posible demostrar que cambios relativos pequeños en la energía de restitución interna pueden producir modificaciones significativas del tiempo de relajación de las fluctuaciones estructurales.

En este trabajo se ha argumentado que estos resultados podrían utilizarse para cuantificar los cambios en la emisión de luz por GMs inmersos en ambientes con diferentes viscosidades. No obstante la relación precisa entre ambos

fenómenos requiere de una investigación más exhaustiva, la cual se encuentra en progreso y será reportada en el futuro cercano.

APÉNDICE

A. Cálculo de la torca de interacción

Con el propósito de calcular $\vec{\Gamma}_R^{\text{int}}$, se parte de la definición del momento de la fuerza interna ejercida sobre el rotor

$$\vec{M}_R = \vec{r}_R \times \vec{F}_{SR}, \quad (21)$$

donde \vec{F}_{SR} es la fuerza por la acción de S sobre R. Dado que esta última apunta en la dirección del vector $\vec{r}_S - \vec{r}_R$ y depende sólo de la distancia entre estos puntos, la ecuación (21) puede escribirse en la forma general

$$\vec{M}_R = f(r_R^2 + r_S^2 - 2r_R r_S \cos(\theta_R - \theta_S)) \vec{r}_S \times \vec{r}_R, \quad (22)$$

siendo f una función con unidades de fuerza sobre distancia.

Al notar que por la definición del modelo $r_R > r_S$ y expandir la función f hasta la primera corrección en términos del parámetro r_S/r_R , se obtiene

$$\vec{M}_R = -2gr_R r_S \cos(\theta_R - \theta_S) \vec{r}_S \times \vec{r}_R, \quad (23)$$

donde

$$g = \left. \frac{df(z)}{dz} \right|_{z=r^2}.$$

Finalmente, el considerar solamente la magnitud de la torca dada por la ecuación (23),

$$M_R = -2gr_R^2 r_S^2 \cos(\theta_R - \theta_S) \sin(\theta_R - \theta_S), \quad (24)$$

e identificar $gr_R^2 r_S^2$ con 2Λ , se obtiene la ecuación (3).

B. Coeficientes de las soluciones explícitas

Las expresiones explícitas de los coeficientes que aparecen en la solución formal y las funciones de correlación del ángulo θ_1 se definen a continuación. Primeramente, las raíces de la ecuación (15) pueden escribirse en términos de las cantidades $\text{Tr}(\beta) = \beta_{11} + \beta_{22}$ y $\det(\beta) = \beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}\beta_{21}$, como

$$s_1 = -\frac{1}{3}\text{Tr}(\beta) + W_1 - \frac{p}{3W_1} \quad (25)$$

$$s_2 = -\frac{1}{3}\text{Tr}(\beta) + \omega W_1 - \frac{\omega^2 p}{3W_1} \quad (26)$$

$$s_3 = -\frac{1}{3}\text{Tr}(\beta) + \omega^2 W_1 - \frac{\omega p}{3W_1} \quad (27)$$

con p , ω y W_1 dadas por

$$p = \frac{3(\omega^2 + \det(\beta)) - \text{Tr}^2(\beta)}{3} \quad (28)$$

$$\omega = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (29)$$

$$W_1 = \frac{q}{2} - \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3}. \quad (30)$$

En las expresiones anteriores

$$q = -\frac{2\text{Tr}^3(\beta) + 9\text{Tr}(\beta)(\omega^2 + \det(\beta)) - 27\omega^2\beta_{22}}{27}. \quad (31)$$

Por otra parte, los coeficientes A, B, \dots, I que aparecen en las ecuaciones (12)-(14), son abreviaturas para las cantidades

$$A = \frac{(s_1 - z_1)(s_1 - z_2)}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)}, \quad (32)$$

$$B = \frac{(s_2 - z_1)(s_2 - z_2)}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)}, \quad (33)$$

$$C = \frac{(s_3 - z_1)(s_3 - z_2)}{(s_3 - s_1)(s_3 - s_2)}, \quad (34)$$

$$D = \frac{s_1 - \beta_{11}}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)}, \quad (35)$$

$$E = \frac{s_2 - \beta_{11}}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)}, \quad (36)$$

$$F = \frac{s_3 - \beta_{11}}{(s_3 - s_1)(s_3 - s_2)}, \quad (37)$$

$$G = \frac{1}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)}, \quad (38)$$

$$H = \frac{1}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)}, \quad (39)$$

y

$$I = \frac{1}{(s_3 - s_1)(s_3 - s_2)}. \quad (40)$$

En las ecuaciones (32)-(34), z_1 y z_2 son las dos raíces de $z^2 + z\text{Tr}(\beta) + \det(\beta) = 0$.

Finalmente, en términos de D, E , etc., la constante C_1 que aparecen en la ecuación (17) tienen la forma

$$C_1 = \frac{\bar{C}_1}{2s_1(s_1 + s_2)(s_1 + s_3)}, \quad (41)$$

siendo

$$\begin{aligned} \bar{C}_1 = & (\beta_{11} - s_1) \left[-D \left(\frac{\gamma_R}{I_R^2} + \frac{\gamma_S}{I_S^2} \right) + \frac{G\beta_{12}}{I_T} \left(\frac{\gamma_R}{I_R} - \frac{\gamma_S}{I_S} \right) \right] \\ & + \frac{D\beta_{12}}{I} \left(\frac{\gamma_R}{I_R^2} - \frac{\gamma_S}{I_S^2} \right) - \frac{G\beta_{12}^2}{I_T^2} (\gamma_R + \gamma_S). \quad (42) \end{aligned}$$

En la ecuación (42) $I_T = I_R + I_S$ denota el momento de inercia total del GM. Ecuaciones análogas a (41) y (42) aplican para los coeficientes C_2 y C_3 . Para obtener C_2 puede utilizarse (41) permutando cíclicamente los símbolos s_1, s_2 y s_3 en ella, así como la ecuación (42) reemplazando s_1 por s_2 , D por E y G por H . Para C_3 se sigue el mismo procedimiento permutando s_1, s_2 y s_3 y sustituyendo D por F y G por I .

REFERENCIAS

- [1] G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, and J. Mich, "Artificial molecular rotors," *Chemical Review*, vol. 105, pp. 1281–1376, 2005.
- [2] F. Zhou, J. Shao, Y. Yang, J. Zhao, H. Guo, X. Li, S. Ji, and Z. Zhang, "Molecular rotors as fluorescent viscosity sensors: Molecular design, polarity sensitivity, dipole moments changes, screening solvents, and deactivation channel of the excited states," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2011, no. 25, pp. 4773–4787, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201100606>
- [3] M. Koenig, B. Storti, R. Bizzarri, D. M. Guldi, G. Brancato, and G. Bottari, "A fluorescent molecular rotor showing vapochromism, aggregation-induced emission, and environmental sensing in living cells," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 3018–3027, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC03541D>
- [4] W. J. Akers and M. A. Haidekker, "Precision assessment of biofluid viscosity measurements using molecular rotors," *Journal of Biomechanical Engineering*, vol. 127, pp. 450–454, 2005.
- [5] M. A. Haidekker and E. A. Theodorakis, "Environment-sensitive behavior of fluorescent molecular rotors," *Journal of Biological Engineering*, vol. 4, p. 11, 2010.
- [6] J. Harkness, "The viscosity of human blood plasma; its measurement in health and disease," *Biorheology*, vol. 8, no. 3, p. 171, 1971.
- [7] R. L. Letcher, S. Chien, T. G. Pickering, J. Sealey, and J. Laragh, "Direct relationship between blood pressure and blood viscosity in normal and hypertensive subjects: Role of fibrinogen and concentration," *The American Journal of Medicine*, vol. 70, no. 6, pp. 1195–1202, 1981.
- [8] D. E. McMillan, "Further observations on serum viscosity changes in diabetes mellitus," *Metabolism*, vol. 31, no. 3, pp. 274–278, 1982.
- [9] C. Otto, M. M. Ritter, W. O. Richter, R. Minkenber, and P. Schwandt, "Hemorrhheologic abnormalities in defined primary dyslipoproteinemias with both high and low atherosclerotic risks," *Metabolism*, vol. 50, no. 2, pp. 166–170, 2001.
- [10] P. F. Roe and J. Harkness, "Plasma viscosity in the elderly," *Gerontology*, vol. 17, no. 3, pp. 168–172, 1975.
- [11] E. Ernst, A. Matria, C. Schmölzl, and I. Magyarosy, "Dose-effect relationship between smoking and blood rheology," *British journal of haematology*, vol. 65, no. 4, pp. 485–487, 1987.
- [12] K. Luby-Phelps, "Cytoarchitecture and physical properties of cytoplasm: volume, viscosity, diffusion, intracellular surface area." *Int. Rev. Cytol.*, vol. 192, p. 189–221, 2000.
- [13] M. Stutts, C. Canessa, J. Olsen, M. Hamrick, J. Cohn, B. Rossier, and R. Boucher, "Cftr as a camp-dependent regulator of sodium channels," *Science*, vol. 269, no. 5225, pp. 847–850, 1995. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/269/5225/847>
- [14] A. Aleardi, G. Benard, O. Augereau, M. Malgat, J. C. Talbot, J. P. Mazat, T. Letellier, J. Dachary-Prigent, G. C. Solaini, and R. Rossigno, "Gradual alteration of mitochondrial structure and function by beta-amyloids: Importance of membrane viscosity changes, energy deprivation, reactive oxygen species production, and cytochrome c release," *Journal of Bioenergetics and Biomembranes.*, vol. 37, pp. 207–225, 2005.
- [15] M. Lindgren, K. Sörgjerd, and P. Hammarström, "Detection and characterization of aggregates, prefibrillar amyloidogenic oligomers, and protofibrils using fluorescence spectroscopy," *Biophysical Journal*, vol. 88, no. 6, p. 4200–4212, 2005.
- [16] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation: With Applications To Stochastic Problems In Physics, Chemistry And Electrical Engineering (2nd Edition)*. World Scientific, Mar. 2004, google-Books-ID: NhnJCgAAQBAJ.
- [17] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation. Methods of Solution and Applications*, 2nd ed. Berlin: Springer, 1989.
- [18] D. Gutiérrez-Garibay, *Estudio anltico y computacional de rotores moleculares bajo flujo*. Universidad La Salle: Tesis de Maestría, 2018 (en preparación).
- [19] F. Ambía and H. Híjar, "Langevin model for a brownian system with directed motion," *JPCS*, vol. 738, p. 012037, 2016.
- [20] —, "Stochastic dynamics of a brownian motor based on morphological changes," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 63, pp. 314–327, 2017.