

Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y Computación.

TESIS  
CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

---

**MODELOS DE CAMINATAS ALEATORIAS  
PARA PROCESOS DE TRANSPORTE**

Natalia C. Bustos

---

DIRECTOR  
Miguel A. Ré



Esta obra está bajo una licencia Creative Commons  
Reconocimiento-NoCommercial-CompartirIgual 4.0 Internacional



*A Margarita*



# Agradecimientos

A mi madre que no solo me dio la vida, sino su más valioso tesoro: el camino de la inocente alegría. Difícil recorrido que transito en su recuerdo. A mis amados sobrinos: Wanda, Ludmila, Muriel, Lautaro, Ezequiel, Azul, Milagros y el superhéroe Bautista. La justificación más bella de mi vida. No la única, si la más importante.

A mis hermanos Gabriel, Carina y en especial a María José.

A mi hermana de la vida Normita y a su Familia.

A Ariel Rober, por ayudarme a crear posibilidades donde no las había.

A mi Papin.

A Lele.

A Celia.

Al bello recuerdo de Rober y Beba: Gracias por su apoyo incondicional.

Al Dr Miguel A. Ré, por ser mucho más que un director de Tesis.

A la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba, y al sistema educativo Argentino. Sin la gratuidad, difícilmente podría haber alcanzado esta meta.

Gracias!



# Resumen

En esta tesis se estudian en forma analítica distintos procesos de transporte difusivo mediante la técnica de caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW). La difusión es el mecanismo más básico de transporte de materia y se observa en diversos problemas dentro de la Física, la Química, la Biología y la Ecología. La migración de moléculas a través de proteínas como la mioglobina, las reacciones químicas o la búsqueda de una presa por sus depredadores, son algunos ejemplos de mecanismos de transporte. Para los modelos de difusión estudiados se utilizarán los fundamentos teóricos desarrollados por Montroll y Weiss. En particular, para los procesos de atrapamiento (tiempo del primer pasaje o reacción), se utilizará una extensión de estos trabajos denominada **Técnica de inhomogeneidad local**. A partir de estos desarrollos teóricos se estudian los procesos de captura o atrapamiento de una partícula difusiva en dos contextos: la transmisión en medios fluctuantes y la reacción mediada por difusión. El modelo para medios fluctuantes se plantea como una MCTRW (CTRW multiestado) en un red de Bravais cuya región está limitada por barreras que fluctúan entre dos estados: un estado abierto **a** o activo y un estado cerrado **b** o inactivo. En cada extremo de la red se incluye una barrera fluctuante y se calcula la probabilidad de que una partícula que ingresa por un extremo abandone la misma por el extremo opuesto, denominándose a esta cantidad probabilidad de transmisión. Se analiza además, la dependencia de la ganancia en transmisión de la distribución de probabilidades para el desplazamiento de la partícula, la relación entre las tasas de transmisión y fluctuación, y la longitud de la región. Por otra parte, los procesos de reacción mediados por difusión se plantean como procesos de captura o atrapamiento de una partícula por una trampa, representada simbólicamente por el proceso genérico  $A + T \rightarrow T$ . Se estudian distintas dinámicas tanto para la partículas difusivas  $A$ , como para la trampa  $T$ . Se analiza como estas dinámicas afectan a cantidades de interés tales como la probabilidad de reacción, la concentración de partículas, la probabilidad de supervivencia y la distancia al vecino más próximo.

**Palabras claves:** Caminatas Aleatorias de Tiempo Continuo, Difusión, Transmisión, Reacción, Modelos de atrapamiento.

**PACS:**

05.40.-a Fluctuation phenomena, random processes, noise, and Brownian motion.

02.50.Ey Stochastic processes

# Abstract

In this thesis, various diffusive transport processes are studied analytically by using the Continuous Time Random Walk (CTRW) technique. Diffusion is the most basic mechanism of matter transport and it is found as the origin of different processes in various problems within Physics, Chemistry, Biology and Ecology. Molecules migration through proteins such as myoglobin, chemical reactions or the search of a prey by its predator are some examples of transport mechanisms. For diffusion models studied here, theoretical foundations of stochastic processes developed by Montroll and Weiss are used, in particular for trapping process (first passage time or reaction), the **local inhomogeneity** technique is used. On the basis of these theoretical developments, we have studied trapping processes of a diffusing particle in two contexts: transmission in fluctuating media and diffusion mediated-reaction. Fluctuating media models are proposed as a MCTRW (Multistate CTRW) on a Bravais lattice whose region is limited by fluctuating barriers between two states: an **a** open or active state and a **b** closed or inactive state. At each end of the lattice a fluctuating barrier is included and the probability that a particle entering on one end may leave the region at the other end is calculated. This amount is the transmission probability. Transmission gain as a displacement probability function, the relationship between fluctuation and transition ratio and region length dependency are analyzed. On the other hand, diffusion mediated reaction processes are propounded as trapping processes through a trap, represented symbolically by a generic  $A + T \rightarrow T$  process. Various dynamics are studied for both the diffusive particles  $A$  and the trap  $T$ . We have analyzed how these dynamics affect some quantities of interest such as reaction probability, particles concentration, survival probability and distance to the nearest neighbor.

**Keywords:** Continuous Time Random Walk, Diffusion, Transmission, Reaction, Trapping models.

**PACS:**

05.40.-a Fluctuation phenomena, random processes, noise, and Brownian motion.

02.50.Ey Stochastic processes



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>5</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>13</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>17</b>
<b>2. Caminatas Aleatorias en Redes</b>	<b>21</b>
2.1. Caminatas aleatorias en redes infinitas . . . . .	22
2.1.1. Distribución de tiempo de pausa y homogeneidad temporal . . . . .	22
2.1.2. Caminatas aleatorias a través de relaciones de recurrencia . . . . .	25
2.1.3. Caminatas aleatorias a través de la función de Green . . . . .	28
2.1.4. Ejemplo de aplicación: Caminanta aleatoria unidimensional con saltos a primeros vecinos . . . . .	31
2.2. Caminatas aleatorias multiestado . . . . .	33
2.2.1. Resolución mediante relaciones de recurrencia . . . . .	33
<b>3. Procesos de Absorción</b>	<b>37</b>
3.1. El tiempo del primer pasaje . . . . .	38
3.1.1. El caso sincronizado. . . . .	39
3.2. Resolución del problema inhomogéneo . . . . .	40
3.3. Sitio trampa como inhomogeneidad local . . . . .	42
3.3.1. Ejemplo de aplicación: Probabilidad de absorción en presencia de una trampa fija imperfecta . . . . .	45
<b>4. Difusión en Medios Fluctuantes</b>	<b>47</b>
4.1. Aspectos generales del problema . . . . .	47
4.2. Descripción del modelo . . . . .	49
4.3. CTRW en ausencia de fluctuaciones . . . . .	50
4.4. Problema multiestado homogéneo . . . . .	53
4.5. Transmisión con barreras fluctuantes . . . . .	55
4.6. Conclusiones del capítulo . . . . .	60

<b>5. Modelo Generalizado de Reacción</b>	<b>63</b>
5.1. Aspecto general del problema . . . . .	63
5.2. Descripción del modelo . . . . .	65
5.2.1. Caminata aleatoria de dos partículas para proceso se- parable y desplazamiento generalizado . . . . .	65
5.3. El proceso de reacción . . . . .	68
5.4. Evolución de un conjunto de partículas . . . . .	72
5.4.1. Descripción desde la trampa . . . . .	74
5.4.2. Distancia al vecino más próximo . . . . .	75
5.5. RW unidimensional de dos partículas . . . . .	76
5.6. Conclusiones del capítulo . . . . .	81
<b>6. Atrapamiento Dinámico</b>	<b>83</b>
6.1. Aspectos generales del problema . . . . .	83
6.2. Descripción del modelo . . . . .	85
6.2.1. Caminata Aleatoria de dos partículas móviles . . . . .	85
6.2.2. Tiempo de reacción . . . . .	86
6.2.3. Tiempo del primer encuentro . . . . .	87
6.3. Dinámica de habilitación . . . . .	90
6.4. Tiempo del n-ésimo encuentro . . . . .	91
6.5. Densidad de probabilidad de absorción . . . . .	92
6.6. Evolución de un conjunto de partículas . . . . .	94
6.7. RW unidimensional con dinámica de habilitación . . . . .	96
6.8. Conclusiones del capítulo . . . . .	102
<b>7. Caminata Aleatoria Evanescente</b>	<b>105</b>
7.1. Aspecto general de problema . . . . .	105
7.2. Descripción del modelo . . . . .	106
7.3. Trampa local en caminata aleatoria evanescente . . . . .	108
7.3.1. Probabilidad de supervivencia y tasa de reacción . . . . .	110
7.4. RW unidimensional evanescente . . . . .	110
7.5. Conclusiones del capítulo . . . . .	114
<b>8. Conclusiones</b>	<b>117</b>
<b>A.</b>	<b>121</b>
A.1. Transformadas . . . . .	121
A.1.1. Transformada de Fourier . . . . .	121
A.1.2. Transformada de Laplace . . . . .	123
<b>B.</b>	<b>125</b>
B.1. Relación de conmutación . . . . .	125
B.2. Solución del problema homogéneo . . . . .	126

B.3. Método de inhomogeneidad local generalizado a dos sitios de red . . . . .	127
B.4. Problema homogéneo multiestado . . . . .	128
B.5. Inhomogeneidad local para proceso multiestado . . . . .	129
B.6. Resolución de la relación de recurrencia . . . . .	130
B.7. Calculo de las integrales auxiliares . . . . .	132
B.7.1. Proceso de reacción . . . . .	132
B.7.2. Tiempo del primer encuentro . . . . .	133



# Índice de figuras

2.1. Esquema de CTRW unidimensional con saltos a primeros vecinos . . . . .	31
3.1. Esquema de CTRW unidimensional para el problema de absorción de una partícula por una trampa fija perfecta . . . . .	45
4.1. Esquema del modelo unidimensional para la difusión en medios fluctuantes . . . . .	49
4.2. Modelo de transmisión en ausencia de cambio de estado de las barreras . . . . .	52
4.3. Probabilidad de transmisión $E_f$ versus el sesgo $p_d$ . . . . .	58
4.4. Ganancia en la probabilidad de transmisión para el sistema de barreras fluctuantes en ausencia de sesgo . . . . .	58
4.5. Ganancia en transmisión $E_f/E_0$ . . . . .	59
4.6. Ganancia en transmisión en función de la longitud de la red . . . . .	60
5.1. Modelo de RW unidimensional con salto a primeros vecinos de dos partículas móviles. . . . .	76
5.2. Esquema de CTRW de dos partículas con posibilidad de reacción . . . . .	78
5.3. Concentración de partículas $A$ en presencia de una trampa móvil versus la posición relativa de la trampa . . . . .	79
5.4. Probabilidad para la distancia al vecino más próximo . . . . .	80
6.1. Modelo de CTRW de dos partículas para el modelo de habilitación. . . . .	97
6.2. Modelo de habilitación cuando se incluye la posibilidad de reacción. . . . .	98
6.3. Concentración de partículas de la especie mayoritaria en función de la distancia, descrita desde el sistema laboratorio . . . . .	100
6.4. Concentración de partículas de la especie mayoritaria en función de la distancia, descrita desde el sistema solidario a la trampa . . . . .	101

6.5.	Concentración de partículas de la especie mayoritaria en función de la distancia. . . . .	101
6.6.	Probabilidad para la distancia al vecino más próximo . . . . .	102
7.1.	Modelo de CTRW evanescente (ECTR <sub>W</sub> ) unidimensional . . . . .	111
7.2.	Modelo de CTRW evanescente (ECTR <sub>W</sub> ) unidimensional en presencia de una trampa fija . . . . .	112
7.3.	Tasa de reacción como función del tiempo versus $\lambda t$ . . . . .	113
7.4.	Fracción de especie minoritaria $F(t)$ versus $\lambda t$ . . . . .	114

# Capítulo 1

## Introducción

Muchos sistemas reales pueden ser representados como conjuntos de unidades dinámicas capaces de dar lugar a formas de comportamientos colectivos cualitativamente diferentes de la dinámica individual. Este tipo de comportamiento define a los llamados sistemas complejos. En la naturaleza existe un sin número de ejemplos de sistemas complejos que abarcan desde reacciones químicas y procesos biológicos a procesos sociales y/o culturales. Todos estos sistemas poseen la característica de ser sistemas compuestos de muchas partes dando lugar a propiedades emergentes: propiedades genéricas independientemente de los detalles específicos de cada sistema o de la base material del mismo. De esta manera, es posible identificar propiedades dinámicas similares entre el sistema nervioso, una sociedad de insectos, la bolsa de valores o el comportamiento de masas [1, 2, 3, 4, 5] a pesar de la aparente disparidad entre ellos. La descripción mecánica de un sistema complejo implica tener en cuenta un gran número de grados de libertad. La mecánica estadística es una herramienta muy útil para describir tales procesos. La idea básica de la mecánica estadística es que el sistema puede ser reemplazado por un ensamble o un subconjunto de este, caracterizado por las mismas ecuaciones de movimiento, pero cada uno con diferentes estados microscópicos. Es decir, la mecánica estadística relaciona las propiedades microscópicas con las propiedades macroscópicas, reemplazando el sistema por un ensamble que a nivel mesoscópico puede ser descrito a través de ecuaciones estocásticas. La mecánica estadística provee ecuaciones de movimiento para dichos sistemas mediante la ecuación maestra tanto en el continuo a través de las ecuaciones de Fokker-Plank como en el discreto [6, 7]. Dentro de los procesos estocásticos [6, 8, 9], los procesos Markovianos tienen un rol importante debido a su simplicidad. Una característica importante de estos procesos, es que su evolución resulta determinada unívocamente por su estado a un tiempo anterior y no está afectado por los estados previos; es decir las propiedades estadísticas del futuro están determinadas por el presente, independientemente del pasado [10]. El movimiento Browniano [6] es un ejemplo

de proceso markoviano. Claramente, la propiedad de Markov es solo una aproximación a los fenómenos que ocurren en la naturaleza, dependiendo por ejemplo de la escala de tiempo [6]. La evolución de un proceso estocástico puede describirse a partir de las ecuaciones que determinan la evolución de la densidad de probabilidad. El esquema de caminatas aleatorias constituye un planteo alternativo para la descripción de la evolución temporal de un proceso estocástico. La definición más simple de una caminata aleatoria es que es la suma de un número dado de variables aleatorias [11]. Una clasificación usual en la literatura para las caminatas aleatorias se determina considerando la variable temporal: los procesos de tiempo discreto se asocian a caminatas aleatorias discretas, mientras que los procesos de tiempo continuo a caminatas aleatorias de tiempo continuo. Por otra parte, podemos diferenciar las caminatas aleatorias en redes o en el espacio continuo considerando el espacio en que evoluciona la probabilidad. Modelos tales como el transporte de moléculas a través de membranas plasmáticas o problemas de captura de solutos por un reactivo se inscriben en los denominados procesos de transporte difusivos [12], y pueden ser descritos mediante modelos de caminatas aleatorias. Estos tipos de procesos fueron inicialmente estudiados por Smoluchowski [13] en 1917 en el continuo, analizando la reacción de captura en sitios fijos de una red denominados trampas. Montroll y Weiss [14] tomaron y desarrollaron esta idea en el espacio discreto, estudiando el transporte de partículas en medios desordenados, introduciendo de esta manera el concepto de caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW). Una posibilidad de interés surge de considerar las caminatas aleatorias multiestado (MCTRW) en donde la partícula puede asumir en cada sitio de red uno de varios estados internos, teniendo de esta manera la posibilidad de transiciones entre sitios de red y/o entre estados internos.

En esta Tesis se propone contribuir al desarrollo de modelos de caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) para procesos de transporte. La justificación de utilizar métodos estocásticos para la descripción de modelos de transporte difusivo se encuentra en la complicada dinámica de evolución de los procesos. La elección de una descripción en redes permite, en gran parte, un mejor análisis de los modelos principalmente a tiempos cortos. Magnitudes tales como la tasa de reacción dependiente del tiempo, obtenidas a partir de modelos continuos, no coinciden con los resultados experimentales a tiempos cortos (comparados con los tiempos característicos del proceso de difusión) [15], dando una mejor aproximación los modelos en redes. La causa posible de esta discrepancia en el comportamiento a tiempos cortos puede encontrarse en la suposición, común a los modelos en el espacio continuo, de un volumen nulo para la zona de reacción [16, 17]. Los comportamientos a tiempos largos predicho por ambas aproximaciones son esencialmente coincidentes. La probabilidad para el tiempo del primer retorno a un sitio de red introducido por Polya [18], el cual determina la probabilidad para

que un caminante regrese a su punto de partida luego de un cierto tiempo, no tiene un análogo tan claro en el continuo [11], siendo por lo tanto otra fundamentación para la elección de trabajar en redes.

En el **Capítulo 2** se realiza una recopilación teórica de resultados presentes en la literatura de las caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) [11, 14, 19]. En este capítulo se introducen conceptos y propiedades básicas en una notación unificada. En el **Capítulo 3** se presenta la probabilidad del tiempo del primer pasaje asociando esta cantidad al problema de absorción de una partícula por una trampa. Se introduce la técnica de inhomogeneidad local [20, 21, 22, 23] para el cálculo de distintas magnitudes de interés tales como la probabilidad de absorción de una partícula por una trampa. En ambos capítulos se presentan ejemplos de aplicación para la comparación con resultados posteriores. En el **Capítulo 4** se desarrolla un modelo de CTRW para una partícula en una región finita limitada por barreras que fluctúan. Este modelo será descrito a partir de la fundamentación teórica de las caminatas aleatoria de tiempo continuo multiestado (MCTRW). La fluctuación de la barrera se produce entre un estado cerrado que impide el paso de la partícula, devolviéndola a la región de procedencia, y un estado abierto que permite el paso de la partícula. La difusión del oxígeno en las cavidades internas de la mioglobina<sup>1</sup> constituye un ejemplo de posible aplicación del modelo en estudio. Se analiza en este capítulo, la dependencia de la ganancia en transmisión en función del sesgo de la distribución de probabilidad para el desplazamiento de la partícula y la relación entre las tasas de transmisión, fluctuación y longitud de la región. Los capítulos subsiguientes describen modelos de CTRW para procesos de reacción mediados por difusión para una partícula  $A$  (especie mayoritaria) que reacciona con una trampa  $T$  (especie minoritaria). Estos modelos corresponden a modelos denominados de captura o atrapamiento simbolizados por el proceso genérico  $A + T \rightarrow T$ . Un parámetro de interés en el estudio de estos procesos es el tiempo que transcurre entre el inicio del proceso y el tiempo en que ocurre la reacción. Cada capítulo abordará diferentes problemas, tanto en la dinámica de desplazamiento, como en el proceso de atrapamiento. El estudio de reacción limitada por difusión ha sido motivo de estudio desde el trabajo pionero de Smoluchowski. La consideración de un tiempo finito para la reacción (tiempo de reacción no nulo), permite tratar situaciones en que las partículas pueden separarse sin que la reacción se produzca. Como ejemplo podemos citar la extensión al modelo de Glarum [24] para la relajación dieléctrica mediada por difusión de defectos propuesta por Condat [25]. En el **Capítulo 5** se presenta una descripción de las CTRW para modelos de reacción mediada

---

<sup>1</sup>La mioglobina es una hemoproteína muscular constituida por una cadena polipéptida de 153 residuos y por un grupo hemo que contiene un átomo de hierro, cuya función es almacenar y transportar oxígeno.

por difusión cuando ambas especies son móviles. Se propone un modelo para proceso separable y desplazamientos generalizados, realizando de esta manera una generalización de los resultados presentes en la literatura. En el **Capítulo 6** se desarrolla un modelo con dinámica de habilitación para la reacción como un modelo de MCTRW cuando ambas especies son móviles. En este modelo la trampa posee estados internos asociados a estados activos e inactivos de la trampa. Se obtienen en ambos capítulos expresiones analíticas exactas en la representación de Fourier-Laplace para la densidad de probabilidad de absorción, la tasa de reacción global y local, la evolución del conjunto de partículas y la distancia al vecino más próximo. Se ilustran los resultados obtenidos a partir de un modelo unidimensional con sesgo. Todas las cantidades de interés han sido calculadas a partir de una integral auxiliar, permitiendo de esta manera introducir distintas estructuras de desplazamiento en los modelos. El **Capítulo 7** presenta un modelo de caminata aleatoria de tiempo continuo evanescente (ECTRW). Aquí la partícula tiene asociada cierta probabilidad de evanescencia, es decir, puede desaparecer durante su desplazamiento sobre la red. Se calcula en la representación de Laplace, la densidad de probabilidad de absorción, la tasa de reacción y la probabilidad de supervivencia de la especie mayoritaria.

Todos los valores incluidos en las gráficas en la representación temporal fueron calculados numéricamente mediante el algoritmo LAPIN [26] para el cómputo de la transformada inversa de Laplace, mientras que la inversión en Fourier se efectuó mediante integración numérica usando el método Simpson [27].

## Capítulo 2

# Caminatas Aleatorias en Redes

En este capítulo se presentan algunos resultados de las caminatas aleatorias (RW: Random Walks). Se presentará la notación a utilizar en el recorrido de este trabajo, definiendo las magnitudes principales, las relaciones que estas satisfacen y algunas abreviaturas de uso frecuente. Los resultados constituyen una recopilación de trabajos presentes en la literatura especializada [19, 28], expresada en una notación unificada. Por supuesto la recopilación realizada no pretende abarcar completamente el vasto campo de las caminatas aleatorias, por el contrario se ha restringido a las situaciones de interés para las discusiones presentada en los capítulos siguientes. En particular no se harán consideraciones referidas a las RW de tiempo discreto, sino que los resultados se presentarán para el caso de RW de tiempo continuo (CTRW: Continuous Time Random Walks). El caso CTRW significa que los cambios de posición en la red que efectúa la partícula se produce en instantes determinados de tiempo, representada por una variable continua<sup>1</sup>. Esencialmente describiremos las RW como procesos en los que una partícula se encuentra localizada en algún sitio de red. La técnica de RW nos permite estudiar, en un sentido probabilístico, la evolución de la posición de la partícula en el tiempo. Los conceptos de partícula y red no deben tomarse en sentido estricto, sino que por el contrario corresponden a una descripción genérica de un proceso. Así por ejemplo la partícula puede corresponder a un ligando en el interior de una proteína [29, 30], un depredador en búsqueda de alimento [31, 32], un ión en un electrolito [33], etc. La posición corresponderá al sitio o cavidades al que se fija el ligando a la proteína, al desplazamiento realizado por el depredador o al lugar que ocupa el ión, respectivamente.

---

<sup>1</sup>El "tiempo de vuelo" de una partícula se supone despreciable frente al tiempo de estadía en un sitio de red.

## 2.1. Caminatas aleatorias en redes infinitas

En esta sección se estudia el problema de una CTRW monoestado en una red infinita. Las CTRW consideradas en esta sección serán en general invariantes ante traslaciones. Todas las magnitudes de interés serán definidas siguiendo los desarrollos propuestos en [19].

La evolución temporal de la posición de una partícula en una red es un proceso estocástico que puede ser caracterizado por la probabilidad  $P(\mathbf{x}, t)$  definida por

**Definición 2.1:**  $P(\mathbf{x}; t)$  es la probabilidad de encontrar a la partícula en la posición  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$ .

En esta magnitud está incluida la condición inicial del proceso. Ambas magnitudes están relacionadas a través de la siguiente relación

$$P(\mathbf{x}; t) = \sum_{\mathbf{x}_0} P(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)P(\mathbf{x}_0; t = 0) \quad (2.1.1)$$

donde

**Definición 2.2:**  $P(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  es la probabilidad condicional de encontrar a la partícula en la posición  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$ , suponiendo que estuvo en el sitio de red  $\mathbf{x}_0$  al tiempo  $t = 0$ <sup>2</sup>.

Para resolver el problema de CTRW en una red infinita homogénea, se determinará  $P(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  mediante el empleo de relaciones de recurrencia. Para este fin se introduce la densidad de probabilidad condicional para el tiempo de arribo  $R(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  definida como

**Definición 2.3:**  $R(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)dt$  es la probabilidad condicional de que la partícula llegue al sitio  $\mathbf{x}$  entre  $t$  y  $t + dt$ , suponiendo que partió del sitio  $\mathbf{x}_0$  al tiempo  $t = 0$ .

Al referirnos a densidades de probabilidad temporal, se usará indistintamente la expresión ocurrencia al tiempo  $t$  para el evento considerado, aún cuando el significado estricto de la expresión corresponde a la ocurrencia del evento se produzca entre  $t$  y  $t + dt$ .

### 2.1.1. Distribución de tiempo de pausa y homogeneidad temporal

Supongamos una partícula que efectúa una RW en una red de Bravais y consideremos el proceso estocástico correspondiente a los tiempos

---

<sup>2</sup>Por simplicidad se establece la notación  $(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  cuando  $t = 0$

de transición entre sitios de la red. El proceso estará caracterizado por una distribución de tiempo de pausa (WTD: Waiting-Time Density) denotada por  $\psi(t)$  y definida de la siguiente forma

**Definición (2.4):**  $\psi(t)dt$  es la probabilidad condicional de que se produzca una transición entre  $t$  y  $t + dt$  suponiendo que la transición anterior se produjo en  $t = 0$ .

La WTD es una función definida positiva y normalizada tal que cumple

$$\int_0^{\infty} dt \psi(t) = 1 \quad (2.1.2)$$

Es decir que se producirá una transición en algún instante de tiempo con probabilidad uno (Certeza).

Asociada a la WTD definimos la probabilidad de no transición o permanencia un tiempo mayor a  $t$ , denominada probabilidad de supervivencia (SP: Sojourn Probability).

$$\Psi(t) = 1 - \int_0^t dt' \psi(t') \quad (2.1.3)$$

y definida como

**Definición (2.5):**  $\Psi(t)$  es la probabilidad condicional de que no se produzca una transición antes del instante  $t$  desde la última transición ocurrida en  $t = 0$ .

Expresada en otros términos,  $\Psi(t)$  corresponde a la probabilidad de que el tiempo de estadía supere el valor de  $t$ .

Para el caso particular de procesos de Poisson, la densidad de probabilidad de tiempo de pausa está dada por

$$\psi(t) = \lambda e^{-\lambda t} \quad (2.1.4)$$

donde  $\lambda = 1/ \langle t \rangle$  es la tasa de transición entre sitios y  $\langle t \rangle$  es el tiempo medio de permanencia en el sitio de red. La ecuación (2.1.4) es la probabilidad de que no se haya producido la transición desde  $t = 0$  hasta el instante  $t$ , multiplicada por la probabilidad por unidad de tiempo,  $1/ \langle t \rangle$ , de que se produzca una transición al tiempo  $t$ . Por otra parte, la **Definición 2.5**, para el ejemplo considerado, toma la forma  $\Psi(t) = e^{-\lambda t}$ .

Notemos que la  $\Psi(t)$  [34] adopta una forma simple en la representación de Laplace  $\mathcal{L}$ <sup>3</sup>

$$\Psi^L(u) = \frac{1}{u} [1 - \psi^L(u)] \quad (2.1.5)$$

---

<sup>3</sup>Ver Apéndice A

donde el supraíndice  $L$  denota la transformada de Laplace.

Notar que hemos supuesto que el primer momento de la WTD existe y que está definido de la manera usual como

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty dt' t' \psi(t') < \infty. \quad (2.1.6)$$

Si el sistema se encuentra en un estado estacionario, el origen de los tiempos puede elegirse arbitrariamente, es decir, la última transición de la partícula puede ocurrir en algún tiempo después de  $t = 0$ . Para incorporar esta posibilidad a la teoría, la primera transición caracterizada por la WTD  $h(t)$ , se obtiene promediando la WTD  $\psi(t)$  sobre todos los tiempos  $t'$  diferentes entre el tiempo de origen y la última transición

$$h(t) = \frac{\int_0^\infty dt' \psi(t+t')}{\int_0^\infty dt \int_0^\infty dt' \psi(t+t')} \quad (2.1.7)$$

En la expresión (2.1.7) se ha supuesto una densidad de probabilidad uniforme para  $t'$  y el denominador asegura la normalización. Podemos expresar  $h(t)$  alternativamente como

$$h(t) = \frac{\Psi(t)}{\langle t \rangle} \quad (2.1.8)$$

usando las relaciones (2.1.3) y (2.1.6).

Para el caso particular del proceso de Poisson podemos observar que  $h(t) = \psi(t)$ , como se espera por su carácter markoviano. Notemos que aún cuando el proceso no sea estacionario  $h(t) = \psi(t)$ , si  $\psi(t)$  tiene forma exponencial [14], aunque para el caso más general ambas cantidades serán diferentes. Por otra parte, la elección correcta para  $h(t)$  dependerá de las condiciones iniciales del proceso a modelar. En Prato y Pury [35] puede verse una discusión muy interesante sobre el problema del primer salto.

En forma similar, podemos definir una probabilidad de no transición para el primer paso

**Definición (2.6):**  $Y(t)$  es la probabilidad de que no se produzca un transición hasta el tiempo  $t$  desde el comienzo del proceso.

Esta magnitud está determinada por

$$Y(t) = 1 - \int_0^t dt' h(t') \quad (2.1.9)$$

La importancia de la distinción de la WTD para la primera transición en el estudio de las CTRW fue señalada por Tunaley [36] y se describe a continuación.

### 2.1.2. Caminatas aleatorias a través de relaciones de recurrencia

La teoría de las CTRW de una partícula en una red con una WTD general fue desarrollada por Montroll y Weiss [14] y extendida por Tunaley [36], quien señaló la importancia de la distinción de la WTD para la primera transición en el estudio de las CTRW. En esta sección presentaremos la resolución del problema calculando  $P(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  mediante el uso de relaciones de recurrencia. Si bien para el tratamiento del problema se utiliza por simplicidad un modelo separable, los resultados obtenidos pueden ser generalizados incluyendo probabilidad de transición no separable.

Las transiciones de una partícula estarán caracterizadas por una función  $\psi(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}')$  definida por

**Definición (2.7):**  $\psi(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}')$  es la probabilidad de que se produzca una transición de  $\mathbf{x}'$  a  $\mathbf{x}$  entre  $t$  y  $t + dt$ , suponiendo que  $t = 0$  corresponde al instante en que se produjo la última transición que condujo a la partícula al sitio  $\mathbf{x}'$ .

Como antes, la probabilidad está normalizada como

$$\sum_{\mathbf{x}} \int_0^{\infty} dt' \psi(\mathbf{x}; t'|\mathbf{x}') = 1 \quad (2.1.10)$$

**Definición (2.8):**  $\Psi(\mathbf{x}; t)$  es la probabilidad de que el tiempo de permanencia de la partícula en el sitio  $\mathbf{x}$  supere el valor de  $t$  desde su llegada en  $t = 0$ .

Esta magnitud está relacionada a la función  $\psi(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}')$  mediante la ecuación

$$\Psi(\mathbf{x}; t) = 1 - \sum_{\mathbf{x}'} \int_0^t dt' \psi(\mathbf{x}'; t'|\mathbf{x}) \quad (2.1.11)$$

que puede interpretarse notando que el segundo término corresponde a la probabilidad de que la partícula haya abandonado el sitio  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$  (donde  $t = 0$  corresponde al instante de arribo al sitio  $\mathbf{x}'$ ).

Si suponemos invariancia traslacional en la CTRW, entonces

$$\psi(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') = \psi(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t) \quad (2.1.12)$$

Para este caso

$$\sum_{\mathbf{x}'} \psi(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t) = \psi(t) \quad (2.1.13)$$

correspondiendo  $\psi(t)$  a la probabilidad condicional por  $t$  y marginal por  $\mathbf{x}$ .

Podemos notar que, dada la hipótesis de invariancia traslacional, la relación (2.1.13) no depende del sitio  $\mathbf{x}'$  en que se encuentra la partícula. Se concluye además de esta relación, que la probabilidad de permanencia (2.1.11) en el sitio  $\mathbf{x}$  no depende del sitio en consideración en el caso de invariancia traslacional y coincide con la relación (2.1.3).

En lo que sigue supondremos también un esquema de CTRW separable, es decir

$$\psi(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t) = p(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\psi(t) \quad (2.1.14)$$

donde  $p(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  es la probabilidad de efectuar una transición de  $\mathbf{x}$  a  $\mathbf{x}'$  (en el instante determinado por  $\psi(t)$ ). En particular, para procesos markovianos obtenemos:

$$\psi(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t) = p(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\lambda e^{-\lambda t} \quad (2.1.15)$$

donde  $\lambda$  es la tasa de transición entre sitios.

En este caso la condición de normalización (2.1.10) implica la condición

$$\sum_{\mathbf{x}'} p(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = 1. \quad (2.1.16)$$

La magnitud de interés en este desarrollo es la evolución temporal de la posición de la partícula en la red,  $P(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$ . Para tal fin se introduce la siguiente densidad de probabilidad

**Definición (2.9):**  $R^n(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)dt$  corresponde a la probabilidad de que la partícula llegue al sitio  $\mathbf{x}$  entre  $t$  y  $t + dt$  en  $n$  pasos, supuesto que partió de  $\mathbf{x}_0$  en  $t = 0$ .

Para  $n \geq 2$ ,  $R^n(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  satisface la siguiente relación de recurrencia

$$R^n(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}'} \int_0^t dt' p(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\psi(t - t')R^{n-1}(\mathbf{x}'; t'|\mathbf{x}_0) \quad (2.1.17)$$

donde se supone que desde el segundo salto en adelante, la densidad de probabilidad de llegar a  $\mathbf{x}$  en el instante  $t$  está dada por el producto de la densidad de probabilidad de que el salto anterior haya llevado a la partícula al sitio  $\mathbf{x}'$  en el instante de tiempo  $t'$  por la densidad de probabilidad que se produzca un salto de  $\mathbf{x}'$  a  $\mathbf{x}$  en el instante  $t \geq t'$ , sumando sobre todo  $\mathbf{x}'$  e integrando sobre todos los valores posibles  $t'$ . El caso  $n = 1$  debe tratarse

en forma separada conforme a lo discutido anteriormente sobre la primera transición. Para este caso tenemos

$$R^{(1)}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = p(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)h(t) \quad (2.1.18)$$

donde  $h(t)$  es la densidad de probabilidad para la primera transición definida en el punto anterior manteniéndose la hipótesis de CTRW separable para el primer salto.

Sumando sobre todos los valores de  $n$  obtenemos la densidad de probabilidad de arribo a  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$

$$R(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \sum_{n=1}^{\infty} R^n(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) \quad (2.1.19)$$

usando la relación de recurrencia (2.1.17) y (2.1.18) resulta finalmente

$$R(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}'} \int_0^t dt' p(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi(t - t') R(\mathbf{x}'; t'|\mathbf{x}_0) + p(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)h(t) \quad (2.1.20)$$

En la representación de Fourier-Laplace ( $\mathcal{FL}$ ) la solución de la ecuación (2.1.20) puede expresarse como<sup>4</sup>

$$\widehat{R}^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) = \widehat{p}(\mathbf{k})\psi^L(u)\widehat{R}^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) + e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0}\widehat{p}(\mathbf{k})h^L(u) \quad (2.1.21)$$

o de manera más compacta

$$\widehat{R}^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0} \frac{\widehat{p}(\mathbf{k})h^L(u)}{1 - \widehat{p}(\mathbf{k})\psi^L(u)} \quad (2.1.22)$$

La evolución temporal de la probabilidad condicional para la posición de la partícula en el sitio de red  $\mathbf{x}$ ,  $P(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$ , está dada por

$$P(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \int_0^t dt' \Psi(t - t') R(\mathbf{x}; t'|\mathbf{x}_0) + Y(t)\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \quad (2.1.23)$$

la cual se determina a partir del producto de la densidad  $R(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  de arribar a  $\mathbf{x}$  en  $t'$ , por la probabilidad de que no ocurra otra transición entre  $t'$  y  $t > t'$  (probabilidad de permanencia en el sitio  $\mathbf{x}$ ). Además, deben sumarse aquellas realizaciones del proceso en las que no se produzcan transiciones hasta el tiempo  $t$  desde el comienzo del proceso ( $t = 0$ ) descriptas por  $Y(t)$ .

---

<sup>4</sup>Ver Apéndice A

Finalmente en la representación de  $\mathcal{FL}$  la ecuación (2.1.23) queda expresada como

$$\widehat{P}^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0) = \Psi^L(u) \widehat{R}^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0) + e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0} Y^L(u) \quad (2.1.24)$$

A partir de las ecuaciones (2.1.5) y (2.1.9) podemos reescribir la ecuación (2.1.24) de la siguiente manera

$$\widehat{P}^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0}}{u} \left[ \frac{1 - \psi^L(u)}{1 - \widehat{p}(\mathbf{k})h^L(u)} \widehat{p}(\mathbf{k})h(u) + 1 - h^L(u) \right] \quad (2.1.25)$$

la cual fue obtenida originalmente por Tunaley [36].

La función  $\widehat{p}(\mathbf{k})$  suele denominarse función estructura o función característica. En el caso de transiciones a primeros vecinos en redes cúbicas simples [19], la función característica está dada por

$$\widehat{p}(\mathbf{k}) = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^d \cos(ak_i) \quad (2.1.26)$$

con  $a$  el parámetro de red,  $k_i$  la proyección del vector  $\mathbf{k}$  en la dirección  $i$  y  $d$  la dimensión de la red. Tenemos de esta forma que  $\widehat{p}(\mathbf{k})$  refleja la estructura de la red recíproca.

### 2.1.3. Caminatas aleatorias a través de la función de Green

Consideremos nuevamente lo visto en el apartado 2.1.2 agregando en este caso la hipótesis de que, para la descripción del proceso, elegimos el instante  $t = 0$  en coincidencia con la transición que llevó a la partícula al sitio  $\mathbf{x}_0$ . Nos referimos a esta situación como sincronización con el primer salto. Es decir, el instante  $t = 0$  coincide con una transición, la cual llevó a la partícula al sitio  $\mathbf{x}_0$ . Nos concentraremos ahora, en la descripción de la densidad de probabilidad para el primer salto  $h(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0)$ . Para esto, se proponen dos alternativas para la definición de la densidad de probabilidad para el primer salto:

- **Alternativa I:** Se considera como primer salto al siguiente a  $t = 0$ , es decir

$$h(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0; t) = \psi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0; t) \quad (2.1.27)$$

Entonces suponiendo las hipótesis usuales de red homogénea y proceso separable, la solución de  $R(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0; t)$  y  $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0; t)$  están dadas, respectivamente en Fourier-Laplace  $\mathcal{FL}$ , por

$$\widehat{R}_S^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0} \frac{\widehat{p}(\mathbf{k})\psi^L(u)}{1 - \widehat{p}(\mathbf{k})\psi^L(u)} \quad (2.1.28)$$

$$\widehat{P}_S^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0} \frac{\Psi^L(u)}{1 - \widehat{p}(\mathbf{k})\psi^L(u)}$$

donde el subíndice  $S$  refiere a la opción dada por la ecuación (2.1.27).

• Alternativa **II**: Se considera como primer salto al que se produce en  $t = 0$ , es decir

$$h(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0; t) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta(t - 0^+) \quad (2.1.29)$$

la cual expresa la certeza que el primer salto se produce en  $t = 0$  al sitio  $\mathbf{x}_0$ .

La relación de recurrencia (2.1.20) toma en este caso la forma

$$G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}'} \int_0^t dt' p(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi(t-t') G(\mathbf{x}'; t'|\mathbf{x}_0) + \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta(t-0^+) \quad (2.1.30)$$

donde se ha redefinido la notación de la **Definición (2.3)** por  $G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  para el caso sincronizado dado por la relación (2.1.29).

Definimos a continuación el operador

$$\theta^0(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; u) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} - \psi^L(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; u) \quad (2.1.31)$$

en términos de este operador se expresa la ecuación (2.1.30) en la representación de Laplace como

$$\sum_{\mathbf{x}'} \theta^0(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; u) G^L(\mathbf{x}'; u|\mathbf{x}_0) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \quad (2.1.32)$$

Podemos notar que la diferencia entre las densidades de probabilidad  $G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  y  $R_S(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  radica en el evento considerado como la primera transición: el arribo de la partícula al sitio  $\mathbf{x}_0$  para la cantidad  $G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  o el siguiente salto para la cantidad  $R_S(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$ . La ecuación (2.1.30) queda expresada, en la representación de Fourier-Laplace, de la siguiente manera

$$\widehat{G}^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0}}{1 - \widehat{p}(\mathbf{k})\psi^L(u)} \quad (2.1.33)$$

donde se ha usado la siguiente relación de conmutación<sup>5</sup>:

$$\sum_{\mathbf{x}'} \psi(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') \star G(\mathbf{x}'; t|\mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}'} G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') \star \psi(\mathbf{x}'; t|\mathbf{x}_0) \quad (2.1.34)$$

---

<sup>5</sup>Ver Apéndice B, sección B.1.

mientras que el símbolo  $\star$  representa el producto de convolución temporal entre dos funciones<sup>6</sup>.

A partir de la cantidad  $G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  se calcula la probabilidad condicional  $P_G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  de la **Definición (2.1)** siguiendo un razonamiento similar al que condujo a la ecuación (2.1.23).

$$P_G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \int_0^t dt' \Psi(t-t') G(\mathbf{x}; t'|\mathbf{x}_0) \quad (2.1.35)$$

La inclusión del subíndice  $G$  indica que el cálculo se realizó a partir de la densidad  $G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$ . Notar que la ecuación (2.1.35) no incluye el último término de la ecuación (2.1.23) ya que aquellas realizaciones en que las partículas permanecen en el sitio  $\mathbf{x}_0$  desde el comienzo del proceso hasta el tiempo  $t$  han sido consideradas al definir  $G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$ .

Pasando a la representación  $\mathcal{FL}$  y sustituyendo en la ecuación (2.1.30) se obtiene

$$\widehat{P}_G^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0} \frac{\Psi^L(u)}{1 - \widehat{p}(\mathbf{k})\psi^L(u)} \quad (2.1.36)$$

Podemos notar que al comparar la ecuación (2.1.36) con la ecuación (2.1.28), con ambos métodos se obtiene el mismo resultado para la probabilidad condicional de desplazamiento. Esto era de esperar, ya que solo se planteó un método alternativo para la resolución del mismo problema. Por otro lado, debemos notar la diferencia entre las cantidades  $\widehat{R}_S^L(\mathbf{k}; u)$  y  $\widehat{G}^L(\mathbf{k}; u)$ . Esta diferencia, consecuencia directa de sus definiciones, se debe al problema del salto en  $t = 0$ . En efecto, comparando las ecuaciones (2.1.28) y (2.1.33) respectivamente podemos establecer la relación

$$\widehat{R}_S^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) = \widehat{G}^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0) - e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0} \quad (2.1.37)$$

Luego, realizando un cambio de representación obtenemos

$$R_S(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) - \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta(t - 0^+) \quad (2.1.38)$$

quedando de esta manera en evidencia la diferencia mencionada.

Por otra podemos extender la relación de ambas funciones a la situación más general

$$R(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \int_0^t dt' \sum_{\mathbf{x}'} p(\mathbf{x} - \mathbf{x}') G(\mathbf{x}'; t-t'|\mathbf{x}_0) h(t') \quad (2.1.39)$$

Podemos por lo tanto considerar a  $G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  como la **función de Green** del problema de la CTRW en una red homogénea infinita.

<sup>6</sup>El producto de convolución temporal entre dos funciones se define como  $f(t) \star g(t) = \int_0^t dt' f(t-t')g(t')$ .

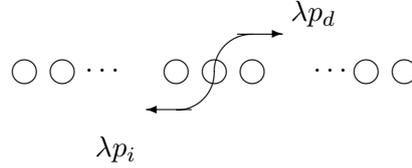


Figura 2.1: Esquema de CTRW unidimensional con saltos a primeros vecinos. La tasa de transiciones hacia la derecha esta dada por  $\lambda p_d$ , mientras que la tasa de transición en sentido opuesto, está dada por  $\lambda p_i$ .

Por último, si denotamos por  $P_0(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0)$  a la solución obtenida en la ecuación (2.1.25), podemos relacionar esta solución con la obtenida para  $P_G(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0)$  de la siguiente manera

$$P_0(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0) = \int_0^t dt' \sum_{\mathbf{x}'} P_G(\mathbf{x}; t - t' | \mathbf{x}') p(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_0) h(t') + Y(t) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \quad (2.1.40)$$

la cual establece que la probabilidad de encontrar la partícula en el sitio  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$  está dada por la probabilidad de alcanzar el sitio  $\mathbf{x}'$  entre  $t'$  y  $t' + dt'$  en el primer salto, multiplicada por la probabilidad condicional de encontrar la partícula en el sitio  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$ , supuesto que llegó al sitio  $\mathbf{x}'$  en  $t'$ , sumadas las realizaciones en las que el caminante no abandonó su posición inicial.

De esta manera se ha relacionado, a través de la ecuación (2.1.39) y la ecuación (2.1.40), la solución del problema general en que  $h \neq \psi$  con las soluciones del problema sincronizado bajo la descripción dada por la relación (2.1.29) para el primer salto. Se verá más adelante que estas relaciones aparecen en la descripción de otras densidades de probabilidad en la teoría de RW, como por ejemplo, en la densidad de probabilidad del tiempo del primer pasaje a ser definida en el siguiente capítulo.

#### 2.1.4. Ejemplo de aplicación: Caminanta aleatoria unidimensional con saltos a primeros vecinos

Consideramos a continuación un ejemplo de aplicación. Supongamos una CTRW unidimensional en una red infinita homogénea, como se esquematiza en la figura (2.1), caracterizada por una dinámica de saltos markoviana

expresada en general por la relación (2.1.15). Supongamos además un problema de salto a primeros vecinos determinado por

$$p(x - x') = [p_d \delta_{x, x'+1} + p_i \delta_{x, x'-1}] \quad (2.1.41)$$

donde  $p_j$  ( $j = d, i$ ) es la probabilidad de transición hacia un sitio vecino de red.

Dado el carácter markoviano supuesto, la WTD está dada por la ecuación (2.1.4), es decir  $\psi(t) = \lambda e^{-\lambda t}$ . La función de Green para una RW unidimensional con saltos a primeros vecinos está dada por la ecuación (2.1.30). Para el caso particular considerado, la función de Green queda expresada de la siguiente manera

$$G_0(x; t|x_0) = \sum_{x'} \psi_0(x; t|x') \star G_0(x'; t|x_0) + \delta_{x, x_0} \delta(t - 0^+) \quad (2.1.42)$$

donde

$$\psi_0(x; t|x') = \lambda e^{-\lambda t} [p_d \delta_{x, x'+1} + p_i \delta_{x, x'-1}] \quad (2.1.43)$$

La ecuación (2.1.42) puede ser resuelta realizando la transformada de Laplace en la variable temporal y la transformada de Fourier en la coordenada de la red. Luego de este procedimiento, y pasando al espacio directo, obtenemos la solución en la representación de Laplace<sup>7</sup>

$$G_0^L(x; u|x_0) = \frac{1}{2R_p \psi_0^L(u) R^L(u)} \frac{\xi^L(u)^{|x-x_0|}}{R_c^{x-x_0}} \quad (2.1.44)$$

donde

$$\begin{aligned} R_p &= \sqrt{p_d p_i} & R_c &= \sqrt{\frac{p_i}{p_d}} \\ \psi_0^L(u) &= \frac{\lambda}{u + \lambda} & R^L(u) &= \sqrt{\left(\frac{1}{2R_p \psi_0^L(u)}\right)^2 - 1} \\ \xi^L(u) &= \frac{1}{2R_p \psi_0^L(u)} - R^L(u) \end{aligned} \quad (2.1.45)$$

La ecuación (2.1.44) es la solución de la función de Green homogénea monoestado para la CTRW con dinámica markoviana y saltos a primeros vecinos.

<sup>7</sup>Para mayor detalle ver Apéndice B, sección B.2.

## 2.2. Caminatas aleatorias multiestado

Concluimos este capítulo de presentación de las CTRW considerando una extensión al problema desarrollado en el apartado anterior, incluyendo la posibilidad de encontrar a la partícula en uno de varios estados internos posibles en cada sitio de red. En esta extensión del problema se supone que el número de estados internos en cada sitio de red es el mismo y será denotado por  $N$ . Denominaremos a este proceso estocástico una CTRW multiestado (MCTRW) [11, 19], que modela fenómenos tales como la búsqueda intermitente de un blanco [37]. En los **Capítulo 4** y **Capítulo 6** se incluyen dos desarrollos a partir de esta fundamentación teórica.

A continuación, extendemos la notación utilizada en la sección (2.1), incluyendo subíndices que representan el estado interno.

**Definición (2.10):**  $P_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  es la probabilidad condicional de encontrar la partícula en la posición  $\mathbf{x}$  con estado interno  $i$  al tiempo  $t$ , supuesto que estuvo en  $\mathbf{x}_0$  con estado interno  $i_0$  al tiempo  $t = 0$ .

Del mismo modo se extiende la definición de la densidad de probabilidad de arriba a un sitio y estado interno determinado.

**Definición (2.11):**  $R_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)dt$  es la probabilidad de que la partícula llegue a  $\mathbf{x}$  con estado interno  $i$  entre  $t$  y  $t + dt$ , suponiendo que partió de  $\mathbf{x}_0$  con estado interno  $i_0$  al tiempo  $t = 0$ .

A continuación se realiza la generalización del estudio efectuado en el punto (2.1.2) para la resolución de la MCTRW mediante relaciones de recurrencia.

### 2.2.1. Resolución mediante relaciones de recurrencia

Resolvemos el problema de la MCTRW extendiendo los resultados del punto 2.1.2 incluyendo en la descripción los estados internos que la partícula puede ocupar en cada sitio de red. En el tratamiento del problema mantenemos la suposición de red espacial homogénea infinita. Las transiciones de la partícula quedan caracterizados por una matriz densidad de salto  $\psi_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}')$  definida

**Definición (2.12):**  $\psi_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}')$  es la probabilidad que se produzca una transición al sitio  $\mathbf{x}$  con estado interno  $i$  entre  $t$  y  $t + dt$ , supuesto que estaba en el sitio  $\mathbf{x}'$  con estado interno  $i_0$  al tiempo  $t = 0$ .

Si consideramos el par  $(\mathbf{x}, i)$  como un estado vemos que el problema descrito por  $\psi_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}')$  se corresponde con una caminata aleatoria de

tiempo continuo en un espacio  $\Omega = \mathbf{x} \otimes i$ ,  $d + 1$  dimensional, producto directo del espacio de la red y el espacio de los estados internos.

La condición de normalización que debe satisfacer la función de salto es una generalización de la **Definición (2.8)** dada por

$$\sum_{\mathbf{x}, i} \int_0^{\infty} dt' \psi_{i, i_0}(\mathbf{x}; t' | \mathbf{x}') = 1 \quad (2.2.1)$$

Extendemos la generalización de la densidad de probabilidad para el primer salto dada por la ecuación (2.1.7), introduciendo los subíndices correspondientes a los estados internos, como  $h_{i, i_0}(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0)$ .

Definimos a continuación la probabilidad de supervivencia (o permanencia) en un sitio del espacio  $\Omega$  como

**Definición (2.13):**  $\Psi_i(\mathbf{x}; t)$  es la probabilidad que la partícula permanezca en la posición  $\mathbf{x}$  con estado interno  $i$  un tiempo mayor que  $t$  desde su llegada al estado  $(\mathbf{x}, i)$ .

La probabilidad  $\Psi_i(\mathbf{x}; t)$  puede determinarse mediante la densidad  $\psi_{i, i_0}(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}')$  a través de la relación

$$\Psi_i(\mathbf{x}; t) = 1 - \sum_{\mathbf{x}', i_0} \int_0^t dt' \psi_{i, i_0}(\mathbf{x}'; t' | \mathbf{x}) \quad (2.2.2)$$

con una interpretación similar a la ecuación (2.1.11): si notamos que el segundo término del segundo miembro corresponde a la probabilidad de que la partícula haya abandonado al tiempo  $t$  el estado  $(\mathbf{x}, i)$ , tenemos que (2.2.2) corresponde al evento complementario, es decir, la permanencia.

De manera similar, la SP para el estado inicial a partir de la densidad  $h_{i, i_0}(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}')$  está dado por

$$Y_i(\mathbf{x}; t) = 1 - \sum_{\mathbf{x}', i_0} \int_0^t dt' h_{i, i_0}(\mathbf{x}'; t' | \mathbf{x}) \quad (2.2.3)$$

Con las definiciones adoptadas obtenemos una relación de recurrencia para  $R_{i, i_0}(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0)$  como una generalización de la ecuación (2.1.20)

$$R_{i, i_0}(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}', j} \psi_{i, j}(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}') \star R_{j, i_0}(\mathbf{x}'; t | \mathbf{x}_0) + h_{i, i_0}(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0) \quad (2.2.4)$$

De la misma manera, podemos definir la función de Green del problema multiestado como

$$G_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}', j} \psi_{i,j}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') \star G_{j,i_0}(\mathbf{x}'; t|\mathbf{x}_0) + \delta_{i,i_0} \delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}_0} \delta(t - 0^+) \quad (2.2.5)$$

La probabilidad condicional  $P_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  dada por la **Definición 2.10** puede determinarse a partir de una generalización de la ecuación (2.1.23) que incluya los estados internos que puede ocupar la partícula. Se reconocen dos contribuciones a esta probabilidad condicional: la de las realizaciones en las que la partícula llega al estado  $(\mathbf{x}, i)$  en el espacio  $\Omega$  a un tiempo  $t' < t$  y permanece en el mismo hasta el tiempo  $t$  y las de aquellas realizaciones en las que la partícula permanece en su estado inicial desde el comienzo del proceso sin que se hayan producido transiciones. A partir de las ecuaciones (2.2.2) y (2.2.3), obtenemos finalmente

$$P_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \Psi_i(t) \star R_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) + Y_i(t) \delta_{i,i_0} \delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}_0} \quad (2.2.6)$$

mientras que en función de la hipótesis (2.1.29), la ecuación (2.2.6) estará dada por

$$P_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \Psi_i(t) \star G_{i,i_0}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) \quad (2.2.7)$$

Es importante notar que, como fue señalado por Spouge [38], el formalismo de MCTRW introduce un acoplamiento entre las dinámicas de difusión y los estados internos cuando algunas de éstos (o ambos) es no markoviano. El origen de este acoplamiento puede reconocerse en la suposición de regeneración del sistema [39] que introduce este formalismo. El acoplamiento desaparece si se supone una dinámica markoviana para ambos procesos. Por otra parte, en [40] se presenta un modelo de atrapamiento dinámico para una trampa fija perfecta sin requerir la regeneración cuando la partícula llega a la posición de la trampa, suponiendo un proceso de difusión en general no markoviano, aunque manteniendo la suposición de proceso markoviano para la dinámica de los estados internos.



## Capítulo 3

# Procesos de Absorción en Caminatas Aleatorias

Consideraremos en este capítulo el problema de la captura (o absorción) de una partícula, la cual realiza una RW en una red infinita, por una trampa ubicada en un sitio arbitrario  $\mathbf{x}_1$ . El problema del instante de captura de una partícula por una trampa se asocia frecuentemente al problema del tiempo del primer pasaje (FPT: First Passage Time) de la partícula por la posición de la trampa [28, 41]. La densidad de probabilidad (FPDT: FPT Density) correspondiente a esta magnitud se presenta en la sección 3.1. La FPT es una cantidad de gran interés en áreas de investigación de la Física, la Química y la Biología. Los ejemplos típicos de procesos estocásticos descritos por la densidad de tiempo del primer pasaje incluyen la desactivación fluorescente<sup>1</sup>(fluorescence quenching)[42] o modelos de neuronas de integración-disparo: cuando el nivel del voltaje fluctuante alcanza por primera vez un nivel específico, la neurona dispara [43].

A continuación se presenta el problema de captura considerando una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) en presencia de una inhomogeneidad local<sup>2</sup> [21, 22, 23], ubicada en la posición  $\mathbf{x}_1$ . Esta inhomogeneidad se introduce en el modelo de RW a través de la densidad de probabilidad para el tiempo de pausa dada por la **Definición (2.4)** especificando para el sitio  $\mathbf{x}_1$  una función distinta a la que describe los saltos desde los demás sitios de red, perdiendo de esta manera la RW la invariancia traslacional.

---

<sup>1</sup>La emisión de luz por una molécula fluorescente se detiene cuando ésta reacciona con un inhibidor

<sup>2</sup>La técnica de inhomogeneidad local es una generalización de los resultados obtenidos por Montroll y Weiss [14], propuesta por Budde [20].

### 3.1. El tiempo del primer pasaje

Se considera en esta sección el problema de determinar el instante del primer arribo a un sitio particular de la red en una CTRW. Este problema se denomina usualmente el problema del tiempo del primer pasaje (FPT). La solución a este problema se expresa a partir de la densidad de probabilidad FPTD, definida como

**Definición (3.1):**  $F(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)dt$  es la probabilidad de que la partícula alcance el sitio  $\mathbf{x}$  por primera vez, desde el comienzo del proceso, entre  $t$  y  $t + dt$  suponiendo que la partícula partió de  $\mathbf{x}_0$  al tiempo  $t = 0$ .

Para dar una expresión de  $F(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  partimos de la ecuación dada por Haus y Kehr [19] entre la FPTD y la probabilidad condicional de la **Definición (2.2)**, determinada por la ecuación

$$P_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \int_0^t dt' P_G(\mathbf{x}; t - t'|\mathbf{x})F(\mathbf{x}; t'|\mathbf{x}_0) + Y(t)\delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}_0} \quad (3.1.1)$$

donde las probabilidades condicionales  $P_G$  y  $P_0$  son las consideradas en el capítulo anterior, ecuaciones (2.1.35) y (2.1.40), respectivamente. Se reconoce en la ecuación (3.1.1) dos contribuciones a la probabilidad condicional de encontrar la partícula en el sitio  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$ . El primer término toma en cuenta aquellas realizaciones en las que la partícula arriba por primera vez al sitio  $\mathbf{x}$  en el instante  $t'$  y se encuentra en el mismo sitio luego de transcurrido un tiempo  $t - t'$ . El segundo término toma en cuenta la contribución de aquellas realizaciones en las que al tiempo  $t$  la partícula no ha abandonado aún el estado inicial, es decir, no se produjo ninguna transición hasta el tiempo  $t$ . Notamos que en el integrando aparece  $P_G(\mathbf{x}; t|\mathbf{x})$ , la probabilidad condicional para el caso sincronizado. Esto se debe a que hemos supuesto que el instante de arribo para la primera vista es precisamente  $t'$ .

Obtenemos, a continuación, la solución del problema de FPT en la representación de Laplace<sup>3</sup>

$$F^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = \frac{P_0^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) - Y^L(u)\delta_{\mathbf{x},\mathbf{x}_0}}{P_G^L(\mathbf{0}; u)} \quad (3.1.2)$$

o en forma equivalente, tomando en cuenta las ecuaciones (2.1.23) y (2.1.30), resulta

$$F^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = \frac{R^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0; u)}{G^L(\mathbf{0}; u)} \quad (3.1.3)$$

Tenemos así que, en general, la FPTD dependerá también de la condición asumida para el proceso a través de la densidad de probabilidad para el primer salto.

---

<sup>3</sup>Ver Apéndice A

### 3.1.1. El caso sincronizado.

Presentamos en este punto la solución que se obtiene para la FPTD al considerar el caso sincronizado para el primer salto. Conforme a lo discutido en el apartado 2.1.3 identificamos mediante esta expresión la situación en que al describir el proceso elegimos el instante inicial ( $t = 0$ ) en coincidencia con el instante en que se produce la transición al sitio  $\mathbf{x}_0$ , la posición inicial de la partícula. Notemos nuevamente que tenemos dos opciones para la definición de la densidad de probabilidad para el primer salto dependiendo de si consideramos como primer salto el que se produce en  $t = 0$  o el siguiente a este, expresado por las ecuaciones (2.1.27) y (2.1.29) respectivamente.

Supongamos ahora que incluimos en la descripción como primer el salto el dado por  $h(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \psi(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$ . Entonces conforme a (2.1.38), la ecuación (3.1.3) adopta la forma

$$F_S^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = \frac{G^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) - \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0}}{G^L(\mathbf{0}; u)} \quad (3.1.4)$$

Note que para el caso  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$  obtenemos

$$F_S^L(\mathbf{0}; u) = 1 - \frac{1}{G^L(\mathbf{0}; u)} \quad (3.1.5)$$

la probabilidad de retorno al origen en el problema de Polya<sup>4</sup> [18].

Supongamos que ahora incluimos en la descripción del problema el salto que lleva a la partícula a  $\mathbf{x}_0$  al tiempo  $t = 0$ . Esta descripción del proceso corresponde a  $h(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0; t) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta(t - 0^+)$  como densidad de probabilidad para el primer salto. Sustituyendo en la ecuación (3.1.3) obtenemos

$$F_G^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = \frac{G^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0)}{G^L(\mathbf{0}; u)} \quad (3.1.6)$$

donde los subíndices denotan nuevamente que la validez de las ecuaciones son para los casos particulares considerados.

Notar que la solución (3.1.6) corresponde a la fórmula de Siegert [44] para la FPTD.

En concordancia a lo discutido en el apartado 2.1.3 podemos describir la solución general al problema del FPT, expresando a la ecuación (3.1.2) a través de la función de Green para el problema de la CTRW en una red homogénea infinita, de la siguiente manera

---

<sup>4</sup>El problema descrito por Polya se refiere a la probabilidad de que un caminante que realiza una caminata aleatoria sobre una red retorne a su punto de origen. Polya demostró que si un caminante realiza una caminata aleatoria en una red unidimensional o bidimensional existe certeza que regresará al origen, mientras que para dimensiones superiores existe una probabilidad no nula de que el caminante no retorne al origen. Para mayores detalles consultar [11].

$$\begin{aligned}
F^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) &= \sum_{\mathbf{x}'} \frac{G^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}')}{G^L(\mathbf{0}; u)} p(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_0) h^L(u) \\
&= \sum_{\mathbf{x}'} F_G^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}') p(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_0) h^L(u)
\end{aligned} \tag{3.1.7}$$

Considerando de esta manera la función  $F_G$  como la función de Green para el problema del FPT.

### 3.2. Resolución del problema inhomogéneo

Se considera a continuación el problema de una CTRW en una red infinita homogénea salvo por una impureza o inhomogeneidad que se supone localizada en un punto arbitrario  $\mathbf{x}_1$  de la red. El problema a tratar es similar al planteado en la sección 2.1, salvo por la inclusión de la inhomogeneidad. El método de inhomogeneidad local [21, 22, 23] modifica la función de salto para incluir de esta manera la inhomogeneidad, es decir

$$\psi(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t) = \begin{cases} \psi_0(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t), & \text{si } \mathbf{x}' \neq \mathbf{x}_1, \\ \psi_1(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t), & \text{si } \mathbf{x}' = \mathbf{x}_1. \end{cases} \tag{3.2.1}$$

Mientras que densidad para el primer salto es, para este caso

$$h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t) = \begin{cases} h_0(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t), & \text{si } \mathbf{x}' \neq \mathbf{x}_1, \\ h_1(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; t), & \text{si } \mathbf{x}' = \mathbf{x}_1. \end{cases} \tag{3.2.2}$$

Podemos notar que, aunque el proceso no es homogéneo, la ecuación (2.1.20) sigue siendo válida si reemplazamos las funciones de salto por las definiciones (3.2.1) y (3.2.2). Note además que, aun cuando la invariancia traslacional no es válida debido a la inhomogeneidad introducida, las funciones de salto dependen de la diferencia entre la posición final e inicial.

En la representación de Laplace, la ecuación (2.1.20) queda expresada como

$$R_i^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}'} \psi^L(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; u) R_i^L(\mathbf{x}'; u|\mathbf{x}_0) + h^L(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0; u) \tag{3.2.3}$$

donde se ha incluido el subíndice para distinguir la solución inhomogénea de la ecuación (3.2.3) de la considerada en la sección 2.1 para el caso homogéneo. Notamos que  $R_i$  no es función de la diferencia entre la posición final e inicial debido a la inhomogeneidad del problema.

Para obtener una forma explícita de la solución a la ecuación (3.2.3) recurrimos al método de la función de Green desarrollada en el punto 2.1.3. A tal fin reescribimos dicha ecuación introduciendo el operador  $\theta^0$  definido en la relación (2.1.31)

$$\sum_{\mathbf{x}'} \theta^0(\mathbf{x} - \mathbf{x}'; u) R_i^L(\mathbf{x}'; u | \mathbf{x}_0) = [\psi_1^L(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1; u) - \psi_0^L(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1; u)] R_i^L(\mathbf{x}_1; u | \mathbf{x}_0) + h^L(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0; u) \quad (3.2.4)$$

Obtenemos a continuación

$$R_i^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) = R_1^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) + [\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_1} - \chi^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_1)] R_i^L(\mathbf{x}_1; u | \mathbf{x}_0) \quad (3.2.5)$$

donde se han definido las funciones auxiliares

$$\begin{aligned} R_1^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) &= \sum_{\mathbf{x}'} G_0^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}') h^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) \\ \chi^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_1) &= G_0^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_1) - \sum_{\mathbf{x}'} G_0^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}') \psi_1^L(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_1; u) \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

donde el subíndice en la función de Green  $G_0$  hace referencia al problema homogéneo.

Podemos notar que si en la ecuación (3.2.5) abandonamos la distinción entre el sitio  $\mathbf{x}_1$  y los restantes sitios de la red, la solución se reduce a la del problema homogéneo, como era de esperar. Por otra parte, la ecuación (3.2.5) define la densidad de probabilidad  $R_i^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0)$  en términos de su valor en el sitio  $\mathbf{x}_1$ . Por lo tanto, podemos obtener un valor para  $R_i^L(\mathbf{x}_1; u | \mathbf{x}_0)$  evaluando esta ecuación en  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$ , es decir

$$R_i^L(\mathbf{x}_1; u | \mathbf{x}_0) = \frac{R_1^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0; u)}{\chi^L(\mathbf{x}_1; u | \mathbf{x}_1)} \quad (3.2.7)$$

Sustituyendo este valor en (3.2.5)

$$R_i^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) = R_1^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) + \frac{[\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_1} - \chi^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_1)]}{\chi^L(\mathbf{x}_1; u | \mathbf{x}_1)} R_1^L(\mathbf{x}_1; u | \mathbf{x}_0) \quad (3.2.8)$$

que era lo que queríamos obtener.

Estamos interesados nuevamente en la probabilidad de arribo para el caso dado por (2.1.29). A partir de esta consideración la ecuación (3.2.3) queda expresada en el espacio de Laplace de la siguiente manera

$$G_i^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}'} \psi^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}') G_i^L(\mathbf{x}'; u | \mathbf{x}_0) + \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \quad (3.2.9)$$

donde  $G_i^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0)$  es la función de Green para el problema inhomogéneo.

Podemos notar que la diferencia entre esta ecuación y la relación de recursión (2.1.30) del problema homogéneo es debido a la contribución de  $\mathbf{x}' = \mathbf{x}_1$  en la suma del primer miembro del lado derecho de (3.2.9).

Siguiendo la referencia [45] expresamos la ecuación (3.2.9)

$$G_i^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = G_0^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) - \frac{G_0^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_1) - \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_1} - \sum_{\mathbf{x}'} G_0^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}') \psi_1^L(\mathbf{x}'; u|\mathbf{x}_1)}{G_0^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}_1) - \sum_{\mathbf{x}'} G_0^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}') \psi_1^L(\mathbf{x}'; u|\mathbf{x}_1)} - G_0^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}_0) \quad (3.2.10)$$

en función de la Función de Green del problema homogéneo y el sitio  $\mathbf{x}_1$ .

Para determinar la probabilidad condicional de encontrar a la partícula en el sitio de red  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$  se recurre a la ecuación (3.2.5), teniendo en cuenta que la SJP dependerá en principio del sitio de red en consideración debido a la introducción de la inhomogeneidad en el sitio  $\mathbf{x}_1$ . En la representación de Laplace la solución resulta

$$P_i^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = \Psi^L(\mathbf{x}; u) R_i^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) + Y^L(u) \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \quad (3.2.11)$$

Por último, el tratamiento de esta sección puede extenderse a sistemas con más de una inhomogeneidad local en un sistema de  $n$  ecuaciones con  $n$  incógnitas, siendo  $n$  el número de sitios inhomogéneos incluidos en la descripción del proceso. En el **Capítulo 4** se retomará este tema para el caso de dos sitios inhomogéneos.

### 3.3. Sitio trampa como inhomogeneidad local

En esta sección se considera el problema de absorción de una partícula por un sitio absorbente o trampa<sup>5</sup>. Para esto modelaremos al sitio trampa como una inhomogeneidad local y utilizaremos los resultados obtenidos en la sección 3.2. Supongamos que la partícula realiza una CTRW en una red homogénea salvo por una inhomogeneidad en el sitio  $\mathbf{x}_1$  asociada a la trampa. Supongamos que al arribar la partícula al sitio  $\mathbf{x}_1$  al tiempo  $t_1$ , esta puede ser atrapada pasando a un estado del que no está permitido el retorno<sup>6</sup> con probabilidad  $\psi_A(t - t_1)dt$ , o puede efectuar un salto al sitio  $\mathbf{x}$  con probabilidad  $\psi_1(\mathbf{x}, t - t_1|\mathbf{x}_1)dt$ . De esta manera la difusión de la partícula en presencia de la trampa difiere del problema homogéneo discutido en el

<sup>5</sup>En el recorrido de esta Tesis supondremos distintos comportamientos para la trampa asociados a las probabilidades de atrapamiento (Perfecta/ imperfecta), a la dinámica (Fija/ Móvil) o a los estados internos (Habilitación).

<sup>6</sup>Estado que será denominado Limbo [6].

**Capítulo 2** en la sustitución de  $\psi_0(\mathbf{x}, t - t_1 | \mathbf{x}_1)$  por  $\psi_1(\mathbf{x}, t - t_1 | \mathbf{x}_1)$  en el sitio trampa.

El atrapamiento de la partícula estará caracterizado por la probabilidad de que, en ausencia de difusión, la partícula reaccione con la trampa con una densidad de probabilidad  $\xi_r(t)$  definida como

**Definición(3.2):**  $\xi_r(t)dt$  es probabilidad de reacción en el sitio trampa entre  $t$  y  $t + dt$ , suponiendo que la partícula arriba a  $\mathbf{x}_1$  al tiempo  $t_1 < t$ .

Por otra parte

**Definición(3.3):**  $\psi_A(t)dt$  es la probabilidad de que se produzca la reacción entre  $t$  y  $t + dt$ , sin que la partícula difunda.

Es decir que la **Definición(3.3)** está dada por la probabilidad que la reacción ocurra entre  $t$  y  $t + dt$  mientras la partícula no realice una transición hasta después de un tiempo  $t$ .

La probabilidad de supervivencia en el sitio  $\mathbf{x}_1$  está dada por

$$\Psi_1(\mathbf{x}_1; t) = \int_t^\infty dt' [\psi_A + \sum_{x'} \psi_1(\mathbf{x}'; t' | \mathbf{x}_1)] \quad (3.3.1)$$

A continuación definimos

$$B(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_1) = \frac{\psi_1(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_1)}{\Psi(\mathbf{x}_1; t)} \quad (3.3.2)$$

$$\gamma(t) = \frac{\psi_A(t)}{\Psi(\mathbf{x}_1; t)}$$

como las probabilidades por unidad de tiempo de realizar un salto al sitio  $\mathbf{x}$  o realizar una transición al estado limbo, respectivamente.

Podemos notar que si la probabilidad de transición al limbo no esta permitida, es decir  $\gamma(t) = 0$ , la densidad de probabilidad de realizar un salto al sitio  $\mathbf{x}$  está dada por

$$\psi_0(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_1) = B(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_1) \exp -[\Lambda(\mathbf{x}_1; t)] \quad (3.3.3)$$

donde

$$\Lambda(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_1) = \int_0^t dt' \sum_x B(\mathbf{x}; t' | \mathbf{x}_1) \quad (3.3.4)$$

es decir, la WTD en el sitio  $\mathbf{x}_1$  para el problema homogéneo. De igual manera en ausencia de difusión,  $B(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1; t) = 0$ , la dinámica de reacción estará dada por

$$\xi_r(t) = \gamma(t) \exp[-\Xi(t)] \quad (3.3.5)$$

donde

$$\Xi(t) = \int_0^t dt' \gamma(t') \quad (3.3.6)$$

De esta manera podemos establecer las siguientes relaciones [45]

$$\begin{aligned} \Psi_1(\mathbf{x}_1; t) &= \Psi_0(\mathbf{x}_1; t) \exp[-\Xi(t)] \\ \psi_1(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_1) &= \psi_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_1) \exp[-\Xi(t)] \\ \psi_A(t) &= \gamma(t) \exp[-\Xi(t)] \Psi(\mathbf{x}_1; t) \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

Una cantidad importante a definir es la densidad de probabilidad de Absorción (APD) de la partícula por el sitio trampa definida como

**Definición(3.4):**  $A(t|\mathbf{x}_0)dt$  es la probabilidad que la partícula sea absorbida por una trampa ubicada en el sitio arbitrario  $\mathbf{x}_1$  entre  $t$  y  $t + dt$ , supuesto que partió de  $\mathbf{x}_0$  en  $t = 0$ .

Podemos expresar la APD en términos de la función de Green dada por la relación (3.2.9) de la siguiente manera

$$A(t|\mathbf{x}_0) = \int_0^t dt' \psi_A(t-t') G_t(\mathbf{x}_1; t'|\mathbf{x}_0) \quad (3.3.8)$$

$G_t$  es la función dada en (3.2.9), donde se ha realizado un cambio de notación para resaltar el proceso de atrapamiento. Podemos notar que para que la partícula sea atrapada por la trampa entre  $t$  y  $t + dt$  en el sitio  $\mathbf{x}_1$ , la partícula debió haberse encontrado en  $\mathbf{x}_1$  a un tiempo  $t' \leq t$  y producirse el atrapamiento al cabo de un tiempo  $t - t'$  antes que la partícula escape del sitio trampa. Tomando transformada de Laplace de la ecuación (3.3.8) y sustituyendo la ecuación (3.1.6) en la ecuación (3.2.10) obtenemos en Laplace

$$A^L(u|\mathbf{x}_0) = \psi_A^L(u) \frac{F_G^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}_0)}{1 - \sum_{\mathbf{x}'} F_G^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}') \psi_1^L(\mathbf{x}'; u|\mathbf{x}_0)} \quad (3.3.9)$$

Expresando de esta manera la densidad de probabilidad de Absorción en función de la densidad de probabilidad para el tiempo del primer pasaje ( $FPTD$ ) del problema homogéneo.

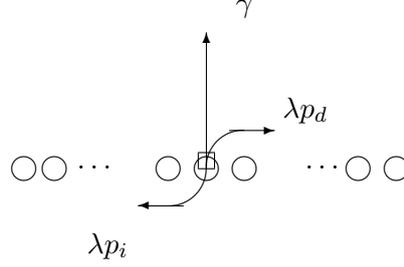


Figura 3.1: Esquema de CTRW para el problema de absorción de una partícula por una trampa fija imperfecta.

### 3.3.1. Ejemplo de aplicación: Probabilidad de absorción en presencia de una trampa fija imperfecta

Se considera el problema de absorción de una partícula por una trampa parcialmente absorbente o imperfecta ubicada en un sitio de red  $x_1$  que realiza una CTRW unidimensional, como se muestra en la figura (3.1). Supongamos además que el modelo asumido para la trampa supone una probabilidad de atrapamiento por unidad de tiempo  $\gamma$  constante. A partir de estas consideraciones las funciones de saltos dadas en (3.3.7) toman la forma

$$\begin{aligned}\Psi_1(\mathbf{x}_1; t) &= \Psi_0(\mathbf{x}_1; t)e^{-\gamma t} \\ \psi_1(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_1) &= \psi_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_1)e^{-\gamma t} \\ \psi_A(t) &= \gamma\Psi_0(\mathbf{x}_1; t)e^{-\gamma t}\end{aligned}\tag{3.3.10}$$

las cuales describen el modelo usual de trampa imperfecta propuesto por Condat [25] en redes. Notar que el caso límite ( $\gamma \rightarrow \infty$ )

$$\begin{aligned}\Psi_1(\mathbf{x}_1; t) &\rightarrow 0 \\ \psi_1(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_1) &\rightarrow 0 \\ \psi_A(t) &\rightarrow \delta(t - 0^+)\end{aligned}\tag{3.3.11}$$

correspondiente a una absorción inmediata de la partícula por la trampa en el sitio de red  $\mathbf{x}_1$ , denominándose usualmente trampa perfecta [45].

A partir de estas consideraciones la ecuación (3.3.8) queda expresada de la siguiente manera

$$A^L(x_0; u) = \gamma P_t(x_1; t|x_0)\tag{3.3.12}$$

Podemos notar que la absorción de una partícula que comienza su caminata en el sitio  $x_0$  es proporcional a la probabilidad de encontrarla en el sitio  $x_1$ , donde se ha utilizado la ecuación (3.2.11) con un cambio de notación para resaltar el problema de atrapamiento. Para este caso en particular, la ecuación (3.2.11) queda expresada en la representación de Laplace por

$$P_t(x_1; u|x_0) = \frac{1}{\gamma} \frac{1}{\left(1 + \frac{2Rp\lambda R^L(u)}{\gamma}\right)} \frac{\xi^L(u)^{|x_1-x_0|}}{R_c^{x_1-x_0}} \quad (3.3.13)$$

La densidad de probabilidad de Absorción para una trampa fija imperfecta estará dada, en el dominio de Laplace, por

$$A^L(x_0; u) = \frac{1}{\left(1 + \frac{2Rp\lambda R^L(u)}{\gamma}\right)} \frac{\xi^L(u)^{|x_1-x_0|}}{R_c^{x_1-x_0}} \quad (3.3.14)$$

donde se ha hecho uso de las definiciones dadas en 2.1.45. Notar que la absorción de la partícula por la trampa depende solo de la posición inicial de la partícula y el sitio de red donde está ubicada la trampa.

## Capítulo 4

# Difusión en Medios Fluctuantes

En este capítulo desarrollaremos un modelo de difusión entre obstáculos fluctuantes. El modelo puede plantearse como una caminata aleatoria de tiempo continuo multiestado (MCTRW) en una región finita limitada por barreras que fluctúan entre dos estados. El modelo general que describe este tipo de fenómeno fue desarrollado en el **Capítulo 2** (sección 2.2), el cual se caracteriza por ser un modelo de caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) con estados internos.

### 4.1. Aspectos generales del problema

Si al describir un problema de transporte desordenado, la partícula que difunde tiene además un grado de libertad que debe tenerse en consideración, es posible generalizar la teoría de CTRW a un sistema de estados internos [11, 19, 28, 46, 47]. La conducción iónica en polímeros [33], partículas que pueden estar en medios caracterizados por las fluctuaciones internas y sometidos a campos externos [48, 49, 50], la difusión de ligandos en presencia de compuertas o trampas dinámicas [23, 33, 38, 51, 52, 53, 54], la activación resonante en difusión a través de barreras de potencial intermitentes [50], la optimización de estrategias de búsqueda de blancos ocultos [54] son algunos ejemplos de procesos caracterizados por el desorden en el medio donde se lleva a cabo el transporte. El movimiento de partículas en estos medios se ha estudiado frecuentemente en una de las dos situaciones extremas: suponiendo que las fluctuaciones temporales son extremadamente rápidas cuando se las compara con los desplazamientos o por el contrario suponiendo que las fluctuaciones son extremadamente lentas comparada con éstos. Se han estudiado también procesos en la situación intermedia, es decir, procesos en la que las escalas temporales son comparables [50, 55], lo que ha dado

lugar al estudio del fenómeno de resonancia en sistemas fluctuantes [56]. La característica que comparten los fenómenos descritos, es que los medios donde se mueven las partículas no son estacionarios, sino que cambian con el tiempo. Cabe destacar que usualmente se supone que los estados internos y la difusión son estadísticamente independientes y están sujetas a dinámicas markovianas.

A continuación se presenta un cálculo exacto para la transmisión de una partícula a través de dos barreras fluctuantes. El modelo propuesto corresponde a una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) sobre una región finita limitada por dos barreras que fluctúan entre un estado cerrado que impide el paso de la partícula, devolviéndola a la región de procedencia, y un estado abierto que permite el paso de la partícula. Se calcula la probabilidad que una partícula que ingresa por un extremo abandone la misma por el extremo opuesto, denominándose a esta cantidad probabilidad de transmisión. Se analiza la dependencia de la ganancia en transmisión en función del sesgo de la distribución de probabilidades para el desplazamiento de la partícula. Se estudia también la relación existente entre las tasas de transmisión y fluctuación de las barreras y su dependencia con la longitud de la región en que se produce el desplazamiento. La comparación con la ganancia en un medio equivalente sin la presencia de sesgo permite determinar la influencia del mismo en la difusión en medios fluctuantes.

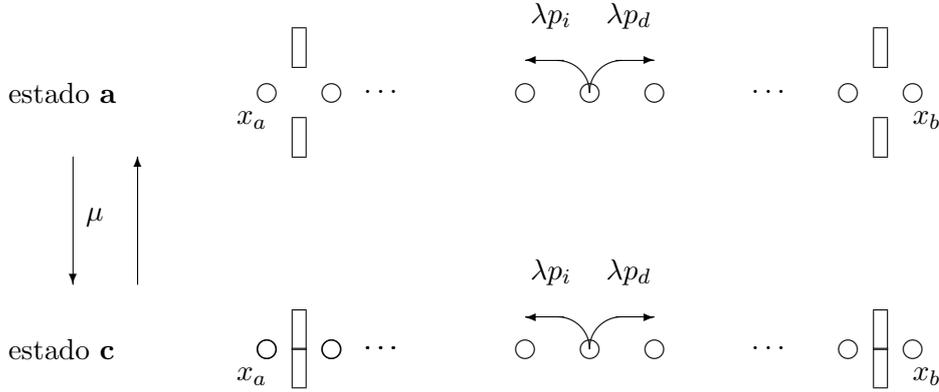


Figura 4.1: Esquema del modelo unidimensional formulado. La tasa de transiciones de la partícula en la red hacia la izquierda es  $p_i\lambda$  en tanto que la tasa de transiciones hacia la derecha es  $p_d\lambda$ . La tasa para los cambios de estado de las barreras es  $\mu$ . En el estado **a** (barreras abiertas) la partícula puede pasar al sitio trampa en  $x_a$ , considerándose finalizado el proceso sin transmisión. Similarmente, en el otro extremo la partícula puede pasar al sitio trampa  $x_b$ , considerándose finalizado el proceso habiéndose efectuado la transmisión. En el estado **c** (barreras cerradas) las trampas en  $x_a$  y  $x_b$  son inaccesibles y la partícula no puede abandonar la red.

## 4.2. Descripción del modelo

Se presenta un modelo de caminata aleatoria de tiempo continuo multies-tado (MCTRW) en presencia de un sesgo con doble atrapamiento dinámico [22] para la transmisión de una partícula Browniana a través de una región limitada por barreras fluctuantes. La MCTRW tiene lugar sobre una red unidimensional finita con trampas dinámicas en sus bordes, como se ilustra en la figura (4.1). Las trampas fluctúan entre un estado abierto o activo y un estado cerrado o inactivo, identificándose con los estados abierto y cerrado de las barreras respectivas. Cada sitio en la red se identifica por un número entero  $x$  con  $0 < x < n + 1$ , siendo  $n$  el número de sitios en la red. De esta manera una partícula que realiza una CTRW sobre la red no la puede abandonar cuando las barreras están cerradas, en tanto que cuando las barreras están abiertas la partícula puede ser atrapada en cualquiera de las trampas en los extremos. Para una partícula que comienza su trayectoria en  $x_0 = 1$  la transmisión a través de la región se asocia con el atrapamiento de la partícula por la trampa ubicada en  $x_b = n + 1$ . Por el contrario, si la partícula es atrapada por la trampa en  $x_a = 0$  no se produjo transmisión. Por lo tanto la magnitud a calcular para el proceso de transmisión es la probabilidad de que la partícula, que comenzó en  $x_0 = 1$  en el tiempo  $t = 0$ , sea atrapada en  $x_b = n + 1$  (sin haber pasado por  $x_a = 0$ ). Para la consideración del proceso de transmisión el estado inicial de la barrera en  $x_a$  debe ser abierto. La partícula realiza una (CTRW) con transiciones a primeros

vecinos dada por la probabilidad de salto  $\lambda$  constante con una densidad de probabilidad para el tiempo entre transiciones dada por

$$\psi_0(x; t|x') = [p_i\delta_{x,x'-1} + p_d\delta_{x,x'+1}] \lambda e^{-\lambda t} \quad (4.2.1)$$

con lo cual  $\psi_0(x; t|x')dt$  es la probabilidad de que la partícula concluya su estadía en el sitio  $x'$  luego de un tiempo  $t$  de permanencia mediante una transición  $x \rightarrow x'$ . La fluctuación de las barreras, también se supone descrita por una dinámica markoviana de primer orden simétrica con densidad de probabilidad para el tiempo de permanencia en un estado particular (cerrado o abierto)  $f(t) = \mu e^{-\mu t}$ . El parámetro  $\mu$  es la tasa de transiciones para el ruido dicotómico que describe el cambio de estado de las barreras. Note que la activación y desactivación de la trampa está controlado por el mismo parámetro  $\mu$ . La solución analítica encontrada corresponde a la situación en que las barreras cambian de estado sincronizadamente. Se supone además que los procesos de cambio de posición de la partícula y de cambio de estado de las barreras son estadísticamente independientes.

### 4.3. CTRW en ausencia de fluctuaciones

En esta sección se calcula la probabilidad de transmisión en ausencia de barreras, o en forma equivalente, se supone que las barreras permanecen siempre en el estado abierto. La figura (4.2) ilustra esquemáticamente el problema en consideración. El resultado a obtener permite valorar la influencia de las fluctuaciones de las barreras en la probabilidad de transmisión. Se considera en primer término el problema de una caminata aleatoria sesgada homogénea (en ausencia de barreras y trampas) con la densidad de la probabilidad para el tiempo de pausa dada por la relación (4.2.1).

Denotamos por  $G_0(x; t|x_0)$  a la función de Green del problema propuesto, es decir la densidad de probabilidad condicional para el tiempo de arribo de la partícula a la posición  $x$  en la red, supuesto que la misma comienza en  $t = 0$  su trayectoria en la posición  $x_0$ , la cual está dada por

$$G_0(x; t|x_0) = \sum_{x'} \psi_0(x; t|x') \star G_0(x'; t|x_0) + \delta_{x,x_0} \delta(t - 0^+) \quad (4.3.1)$$

el símbolo  $\star$  representa el producto de convolución temporal entre dos funciones<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>El producto de convolución temporal entre dos funciones se define como  $f(t) \star g(t) = \int_0^t dt' f(t-t')g(t')$ .

La relación de recurrencia en la ecuación (4.3.1) se resuelve calculando la transformada de Laplace en la variable temporal y la transformada de Fourier en la variable espacial, obteniéndose en la representación de Laplace<sup>2</sup>

$$G_0^L(x; u|x_0) = \frac{1}{2R_p\psi_0^L(u)R^L(u)} \frac{\xi^L(u)^{|x-x_0|}}{R_c^{x-x_0}} \quad (4.3.2)$$

donde

$$\psi_0^L(u) = \sum_{x'} \psi_0^L(x; u|x')$$

$$R_p = \sqrt{p_d p_i} \quad R_c = \sqrt{\frac{p_d}{p_i}} \quad (4.3.3)$$

$$R^L(u) = \sqrt{\left(\frac{1}{\psi_0^L(u)}\right)^2 - 1} \quad \xi^L(u) = \frac{1}{\psi_0^L(u)} - R^L(u)$$

Notar que la solución para la densidad de probabilidad para el tiempo de arriba dada por la relación (4.3.2) es idéntica a la obtenida en el ejemplo de aplicación del **Capítulo 2**, subsección 2.1.4. Esto era de esperar, ya que la suposición de barreras siempre abiertas y ausencia de trampas reduce el problema considerado al problema monoestado homogéneo.

Consideremos ahora el problema de transmisión en una caminata sesgada en ausencia de barreras, en el esquema propuesto en la figura (4.2). Este problema puede plantearse como una doble captura o atrapamiento: suponemos una partícula que comienza su CTRW en el sitio  $x_0$  y la presencia de dos trampas (siempre activas) en las posiciones  $x_a = 0$  y  $x_b = n + 1$ , respectivamente. Este problema equivale a suponer en el esquema general que las barreras no se cierran nunca. El comportamiento de las trampas es tal que cuando la partícula llega a la posición de algunas de ellas desaparece de la red, asumiendo de esta manera la presencia de trampas perfectas. El atrapamiento de la partícula en el sitio  $x_b = n + 1$  corresponde a la transmisión a través de la región de interés, en tanto que el atrapamiento en  $x_a = 0$  significa que la partícula no pudo atravesar la región volviendo a la zona de partida. Ambos eventos, el atrapamiento en  $x_a = 0$  y atrapamiento en  $x_b = n + 1$  son mutuamente excluyentes y por lo tanto la densidad de probabilidad para el tiempo de llegada a la posición  $x_b = n + 1$ , condicionado a que no haya visitado previamente el sitio  $x_a = 0$ , es la densidad de probabilidad de atrapamiento en  $x_b = n + 1$ . Denotamos por  $G_t(x; t|x_0)$  la densidad de probabilidad para el tiempo de llegada de la partícula a un sitio  $x$ ,  $0 < x < n + 1$ , suponiendo que la posición inicial  $x_0$  está en la misma región. El subíndice  $t$  indica que la densidad corresponde al problema de doble atrapamiento.

---

<sup>2</sup>Ver Apéndice A

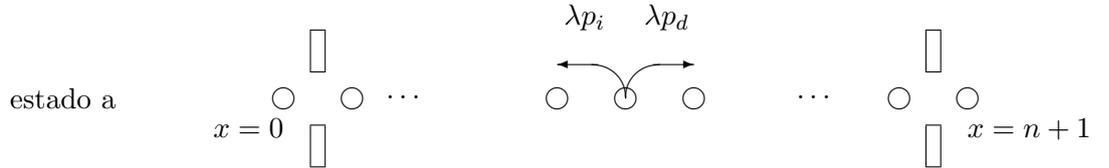


Figura 4.2: Modelo de transmisión en ausencia de cambios de estado de las barreras. Este problema resulta equivalente a suponer en la figura (4.1) las barreras permanecen abiertas para todo tiempo  $t$ .

Sea

$$\psi(x; t|x') = \begin{cases} \psi_0(x; t|x') & 0 < x' < n+1 \\ 0 & x' = 0 \text{ o } x' = n+1. \end{cases} \quad (4.3.4)$$

la densidad de probabilidad para el tiempo de transición del problema propuesto, donde  $\psi_0(x; t|x')$  es la función definida en la ecuación (4.2.1).

Podemos notar que la partícula desaparece de la red en los sitios trampas y por lo tanto no hay trayectorias que comiencen en dichos sitios. En los demás sitios suponemos que la densidad de probabilidad para el tiempo entre transiciones coincide con la del problema homogéneo.

La densidad de probabilidad para el tiempo de arribo a la posición  $x_b = n+1$  estará dada en el espacio de Laplace por <sup>3</sup>

$$G_t^L(n+1; u|x_0) = \frac{G_0^L(0; u|0)G_0^L(n+1; u|x_0) - G_0^L(n+1; u|x_0)G_0^L(0; u|x_0)}{G_0^L(0; u|x_0)G_0^L(n+1; u|n+1) - G_0^L(0; u|n+1)G_0^L(n+1; u|0)} \quad (4.3.5)$$

Reemplazando por la solución (4.3.2) obtenemos

$$G_t^L(n+1; u|x_0) = \frac{1 - \xi^L(u)^{2x_0}}{1 - \xi^L(u)^{2(n+1)}} \xi^L(u)^{n+1} \quad (4.3.6)$$

donde  $\xi^L(u)$  es la función definida en la ecuación (4.3.3).

<sup>3</sup>En el Apéndice B, sección B.3, se realiza una extensión de los resultados del método de inhomogeneidad local de la sección 3.2 para el caso particular de dos sitios de red:  $x_a$  y  $x_b$ .

Si evaluamos  $G_t^L(n+1; u|x_0)$  en  $x_0 = 1$ , obtenemos la densidad de probabilidad para el tiempo de transición sin barreras y el resultado en la ecuación (4.3.6) es su transformada de Laplace. Evaluando en  $u = 0$

$$G_t^L(n+1; u=0|x_0) = \int_0^\infty dt G_t(n+1; t|x_0) \quad (4.3.7)$$

obtenemos la probabilidad de transmisión, que denotamos por  $E_0$ .

La probabilidad de transmisión resulta

$$E_0 = \frac{1 - C}{1 - C^{n+1}} \quad (4.3.8)$$

donde

$$C = \frac{p_i}{p_d} \quad (4.3.9)$$

Con este valor deberá compararse la probabilidad de transmisión para el sistema con barreras fluctuantes, obteniéndose de esta manera, la ganancia en transmisión para medios fluctuantes. Esta cantidad nos indicará la influencia del sesgo y si el mismo favorece la transmisión.

#### 4.4. Problema multiestado homogéneo

Se presenta un modelo de MCTRW <sup>4</sup> sobre una red unidimensional infinita y homogénea. El problema a considerar en esta sección no incluye la presencia de barreras y trampas. Es decir, estudiaremos el problema homogéneo multiestado. Los resultados a obtener se utilizarán en la siguiente sección para expresar la probabilidad de transmisión a través de barreras fluctuantes en función de la función de Green del problema homogéneo multiestado.

Consideremos una CTRW en el espacio  $\Omega = x \otimes i$ , con  $x$  la posición de la partícula en la red e  $i$  un índice de estado interno<sup>5</sup>, caracterizado por la matriz de transición con elementos en la diagonal

$$H_{i,i}^0(x; t|x') = \psi_0(x; t|x') e^{-\mu t} \quad (4.4.1)$$

y elementos fuera de la diagonal

$$H_{i,j}^0(x; t|x') = \mu e^{-(\mu+\lambda)t} \delta_{x,x'} \quad (4.4.2)$$

donde  $\lambda$  y  $\mu$  fueron definidas en la sección 4.2.

Notar que en el esquema propuesto, correspondiente a una MCTRW, se han descartado las transiciones simultaneas de posición y estado interno por

<sup>4</sup>Ver **Capítulo 2**, sección 2.2

<sup>5</sup>En la sección siguiente el estado interno será asociado al estado de las barreras.

ser de segundo orden en  $dt$ <sup>6</sup>. Dada la suposición de dinámica markoviana para ambos procesos, esta matriz no presenta los problemas de regeneración del sistema [38], que surgen en la construcción de una matriz de transiciones más general.

Se introduce a continuación la densidad de probabilidad para el tiempo de llegada al sitio  $(x, i)$  para una partícula que comienza en  $t = 0$  en  $(x_0, i_0)$ , denotada como  $G_{i,i_0}^0(x; t|x_0)$ , la cual satisface la relación de recurrencia

$$G_{i,i_0}^0(x; t|x_0) = \delta_{x,x_0} \delta_{i,i_0} \delta(t - 0^+) + \sum_{x',j} H_{i,j}^0(x; t|x') \star G_{j,i_0}^0(x'; t|x_0) \quad (4.4.3)$$

La solución de la ecuación (4.4.3) en el dominio de Laplace será<sup>7</sup>

$$G_{i,i_0}^0(x; u|x_0) = \frac{1}{4R_p \lambda \phi_0^L(u)} \begin{pmatrix} g_+^L(u)(x; u|x_0) & g_-^L(u)(x; u|x_0) \\ g_-^L(u)(x; u|x_0) & g_+^L(u)(x; u|x_0) \end{pmatrix} \quad (4.4.4)$$

La cual corresponde a la solución de la función de Green del problema homogéneo multiestado. Aquí se utilizaron las siguientes definiciones

$$\begin{aligned} \phi_0^L(u) &= \frac{1}{u + \lambda + \mu} & g_{\pm}^L(x; u|x_0) &= R_c^{(x-x_0)} \left[ \frac{\xi^L(u)^{|x-x_0|}}{R^L(u)} \pm \frac{\xi_{\pm}^L(u)^{|x-x_0|}}{R_{\pm}^L(u)} \right] \\ R_+^L(u) &= \sqrt{\left( \frac{u + 2\mu + \lambda}{2R_p \lambda} \right)^2 - 1} & \xi_+^L(u) &= \frac{u + 2\mu + \lambda}{2R_p \lambda} - R_+^L(u) \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

donde  $\xi^L(u)$  y  $R^L(u)$  son los símbolos introducidos en la relación (4.3.3).

<sup>6</sup>La probabilidad de que una partícula en un sitio de red al tiempo  $t$  cambie de posición entre  $t$  y  $t+dt$  es  $\lambda dt$  (Asimilable a la probabilidad de falla [10]) en tanto que la probabilidad de que el sistema en un dado estado al tiempo  $t$  cambie su estado entre  $t$  y  $t + dt$  es  $\mu dt$ . Dado que el cambio de posición de la partícula y el cambio de estado interno se suponen eventos estadísticamente independientes la probabilidad de que ambos eventos ocurran simultáneamente es  $\lambda \mu dt^2$ .

<sup>7</sup>Para mayor detalle ver el Apéndice B, sección B.4.

## 4.5. Transmisión con barreras fluctuantes

En esta sección se considerará la probabilidad de transmisión a través de una región limitada por dos barreras fluctuantes mediante el modelo de CTRW multiestado desarrollado en el **Capítulo 2**. La caminata tiene lugar sobre una red unidimensional como se ilustra en la figura (4.1) y se discutió en la sección (4.2). La matriz de transición para un sitio regular de red es la descrita en (4.4.1) y (4.4.2). Para los sitios trampa la matriz de transiciones estará dada por

$$H_{c,c}^{(1)}(x; t|x_k) = \begin{cases} \delta_{x,x_{k+1}}\delta(t-0^+) & \text{si } x_k = 0 \\ \delta_{x,x_{k-1}}\delta(t-0^+) & \text{si } x_k = n+1, \end{cases} \quad k = a, b. \quad (4.5.1)$$

Podemos notar que la matriz de transiciones da una condición reflectante cuando las barreras están cerradas, mientras que para todo otro estado los elementos de matriz son nulos, ya que no hay trayectorias que comiencen en el sitio trampa.

Sea  $G_{i,i_0}^f(x; t|x_0)$  la densidad de probabilidad para el tiempo de arribo a la posición  $x$  de una partícula que comienza su caminata en  $x_0$  ( $0 < x_0 < n+1$ ) la cual satisface, en Laplace, la siguiente relación de recurrencia

$$G_{i,i_0}^f(x, u|x_0) = \sum_{x',j} H_{i,j}(x; u|x') G_{j,i_0}^t(x'; u|x_0) + \delta_{i,i_0} \delta_{x,x_0} \quad (4.5.2)$$

donde  $H_{i,j}(x; u|x')$  es la matriz de Hopping y el supraíndice indica que estamos estudiando el problema con barreras fluctuantes.

Mediante el método de inhomogeneidad local [21, 22, 23] podemos obtener el resultado de esta densidad <sup>8</sup>

$$G_{i,i_0}^f(x, u|x_0) = G_{i,i_0}^0(x, u|x_0) + [\mathbf{I}\delta_{x,x_a} - \chi_{i,i_0}(x_a, u|x_0)] G_{i,i_0}^f(x_a, u|x_0) + \\ + [\mathbf{I}\delta_{x,x_b} - \chi_{i,i_0}(x_b, u|x_0)] G_{i,i_0}^f(x_b, u|x_0) \quad (4.5.3)$$

en función de los sitios trampa  $x_a$  y  $x_b$ . Aquí se ha definido la siguiente matriz auxiliar

$$\chi_{i,j}(x; u|x') = G_{i,j}^0(x; u|x') - \sum_{l,x_i} G_{i,l}^0(x; u|x_i) H_{l,j}^{(1)}(x_i; u|x') \quad (4.5.4)$$

<sup>8</sup>Para mayor detalle ver Apéndice B, sección B.5.

A partir de la relación (4.5.3), la función de Green evaluada en el sitio trampa  $x_b = n + 1$ , en la representación de Laplace, está dada por

$$G_{i,i_0}^f(n+1, u|x_0) = \sum_l [V_\beta^{-1}]_{i,l} [G_\beta^L]_{l,j} \quad (4.5.5)$$

Esta cantidad corresponde al tiempo de atrapamiento en la trampa ubicada en  $x_b = n + 1$  y por lo tanto corresponde al tiempo de transmisión. Note que la notación fue simplificada para mayor legibilidad. En la ecuación (4.5.5) se han definido las siguientes matrices auxiliares

$$V_\beta = \chi^{-1}(n+1; u|0)\chi(n+1; u|n+1) - \chi^{-1}(0; u|0)\chi(0; u|n+1) \quad (4.5.6)$$

$$G_\beta = \chi^{-1}(n+1; u|0)G^0(n+1; u|x_0) - \chi^{-1}(0; u|0)G^0(0; u|x_0)$$

Nótese que aun cuando la estructura de la solución de la ecuación (4.5.5) es complicada, es un resultado exacto en la representación de Laplace. El elemento de matriz  $G_{a,a}^f(n+1; t|1)$  es la densidad de probabilidad para el tiempo de transmisión a través de la región limitada por las barreras fluctuantes. Tanto para el ingreso, como para el egreso de la región de interés, las barreras deben estar abiertas. Notamos que esta densidad no está normalizada ya que no todas las trayectorias que comienzan en  $x = 1$  finalizan en  $x = n + 1$ .

En efecto, la integral

$$\int_0^\infty dt G_{a,a}^f(n+1; t|1) = G_{a,a}^f(n+1; u=0|1)$$

es la probabilidad de transmisión dada por

$$E_f = R_c^n \frac{\Lambda^{l,m}(n) + \Omega(2)\mu_\beta^n}{\Lambda^{n,n+1}(0) + \Omega(2n+2)} \quad (4.5.7)$$

donde se ha denotado por  $E_f$  a la probabilidad de transmisión cuando se modela un CTRW multiestado en una región limitada por barreras fluctuantes.

Las relaciones auxiliares están dadas por

$$\begin{aligned}
\Lambda^{l,m}(n) &= (1 - \mu_\alpha^l \mu_\beta^l)(1 - \mu_\alpha^m \mu_\beta^m)\Delta(n) + (\mu_\alpha^l - \mu_\beta^l)(\mu_\alpha^m - \mu_\beta^m)\Delta^*(n) \\
\Delta(n) &= \mu_\alpha^n \delta_{\alpha,\beta} + \mu_\beta^n \delta_{\beta,\alpha} \quad \Delta(n)^* = R_c \mu_\alpha^n \mu_\beta^n \theta_{\alpha,\beta}^* + \frac{1}{R_c} \theta_{\alpha,\beta} \\
\Omega(r) &= \delta_{\alpha,\alpha}(1 - \mu_\alpha^{2n})(1 - \mu_\beta^r) \\
\delta_{i,j} &= (1 - R_c \mu_i) \left(1 - \frac{\mu_j}{R_c}\right) \\
\theta_{i,j} &= (1 - R_c \mu_i)(1 - R_c \mu_j) \quad \theta_{i,j}^* = \left(1 - \frac{\mu_i}{R_c}\right) \left(1 - \frac{\mu_j}{R_c}\right) \\
\mu_\alpha &= \frac{1}{2R_p} \left[2\frac{\mu}{\lambda} + 1 - 2\sqrt{\frac{\mu}{\lambda} \left(\frac{\mu}{\lambda} + 1\right) + \left(\frac{m}{2}\right)^2}\right]; \quad m = |p_i - p_d| \\
\mu_\beta &= \begin{cases} R_c, & \text{si } p_d < p_i \\ 1/R_c, & \text{si } p_d > p_i. \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.5.8}$$

La figura (4.3) muestra la probabilidad de transmisión dada por la ecuación (4.5.7) en función de la probabilidad de salto a la derecha  $p_d$  en el proceso difusivo para tres valores distintos de la tasa relativa de cambio de estado de las barreras,  $\frac{\mu}{\lambda}$ . Como es de esperar, la probabilidad de transmisión aumenta con el sesgo a la derecha. Se puede notar que no se observan diferencias significativas para los distintos valores de las tasas de fluctuaciones. La figura (4.4) muestra la ganancia en transmisión para el sistema de barreras fluctuantes, en ausencia de anisotropía (sesgo). Se observa que la presencia de las barreras aumenta la ganancia del sistema si se compara con un sistema sin barreras [57, 58]. En la figura (4.5) se compara la probabilidad de transmisión en presencia de las barreras con la probabilidad de transmisión en ausencia de las mismas, a través del coeficiente  $E_f/E_0$ , en función de  $p_d$ . Note que la máxima ganancia resulta para un valor de  $p_d = 0,5$ , es decir, en ausencia de sesgo. Puede apreciarse además una asimetría en los valores del cociente para valores  $p_d \neq 0,5$ . Esta asimetría es consecuencia de la condición inicial del problema en consideración: la partícula ingresa a la región por un extremo de la red ( $x = 0$  o extremo izquierdo de nuestro modelo) y la transmisión se produce cuando la partícula deja la red por el extremo opuesto ( $x = n + 1$  o extremo derecho en nuestro modelo).

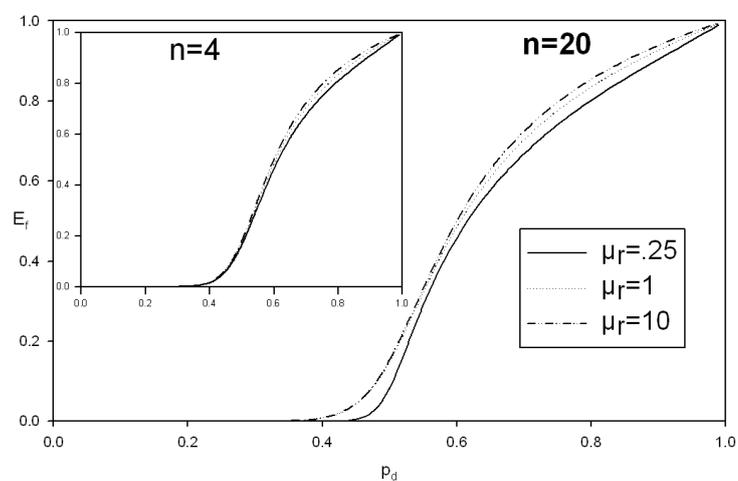


Figura 4.3: Probabilidad de transmisión  $E_f$  versus el sesgo  $p_d$  (probabilidad de salto a la derecha) para una red de 20 sitios. Se incluye la dependencia paramétrica con la tasa relativa de cambio de estado de las barreras,  $\mu_r = \mu/\lambda$ . En el inset se incluye un gráfico para un red de 4 sitios.

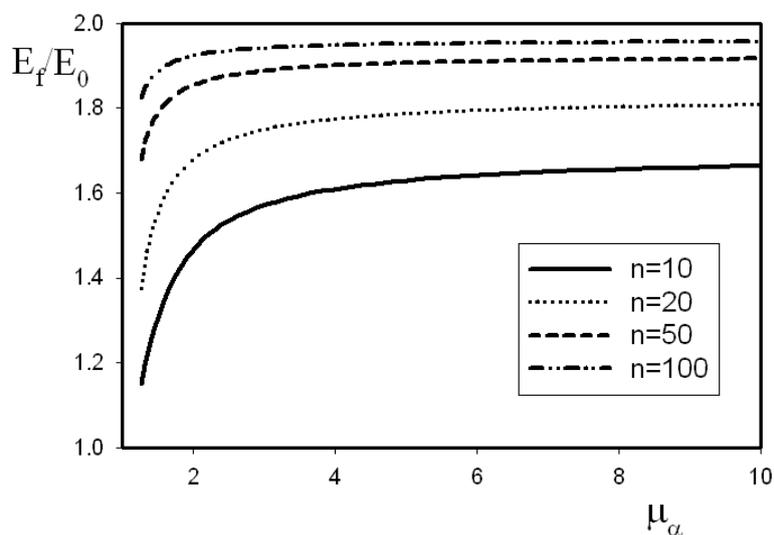


Figura 4.4: Ganancia en la probabilidad de transmisión para el sistema de barreras fluctuantes en ausencia de sesgo ( $p_d = 0,5$ ) [57, 58] en función del parámetro  $\mu_\alpha$ . Note el aumento de ganancia en transmisión para redes más largas.

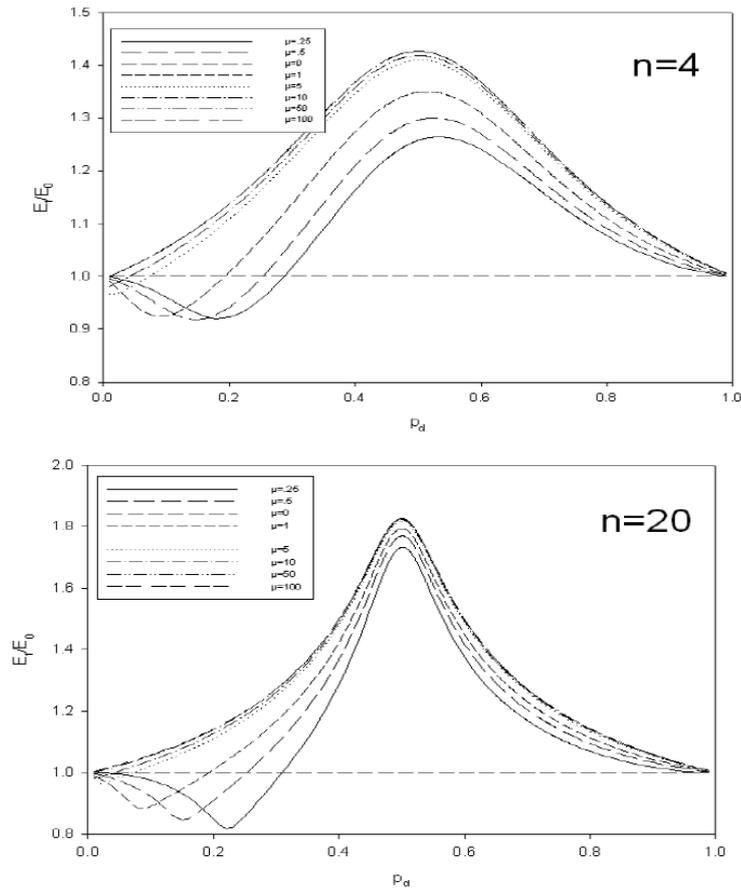


Figura 4.5: Ganancia en transmisión definida como  $E_f/E_0$ : cociente entre la probabilidad de transmisión en presencia de las barreras y la probabilidad de transmisión en ausencia de barreras en función del sesgo  $p_d$ . Como puede apreciarse la ganancia máxima se da en ausencia del sesgo. Para todos los casos se ha tomado  $\lambda = 1$ .

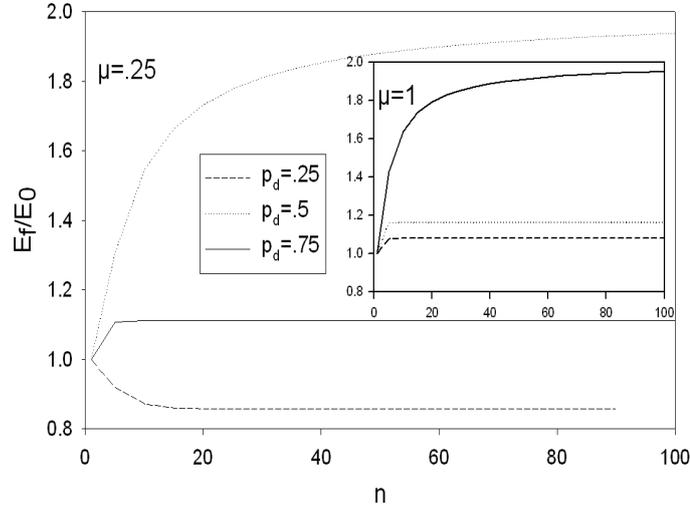


Figura 4.6: Ganancia en transmisión en función de la longitud de la red para dos valores distintos de la tasa relativa de fluctuaciones de las barreras  $\mu$ . Se observa que los valores de ganancia alcanzan un valor asintótico cuando la longitud aumenta.

Podemos notar que la presencia de las barreras resulta incluso contraproducente con una deriva moderada a la izquierda ( $p_d \leq 0,3$ ) para  $\mu \leq \lambda$ . Este efecto se hace más notable al aumentar la longitud de la red, como puede apreciarse al comparar los gráficos para  $n = 4$  y  $n = 20$ . Podemos interpretar este resultado notando que la partícula ingresa desde  $x = 0$  con la barrera abierta y, cuando  $\mu \leq \lambda$ , la probabilidad de las realizaciones con retorno inmediato no cambia significativamente. A su vez la probabilidad de transmisión se ve reducida ya que, en el tiempo que demoró la partícula en recorrer la red, la probabilidad de encontrar la barrera derecha cerrada habrá aumentado. Por último, en la figura (4.6) se presenta el gráfico de la ganancia en transmisión en función del número de sitios en la red para dos valores distintos de la tasa relativa de fluctuaciones. Encontramos aquí que la ganancia en transmisión alcanza un valor asintótico para redes largas.

## 4.6. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha presentado un modelo resoluble de forma analítica para el problema de la transmisión difusiva en un sistema con barreras fluctuantes con desplazamientos anisotrópicos. El modelo se ha desarrollado en base al formalismo de las caminatas aleatorias de tiempo continuo multies-

tado (MCTRW) propuesto por Weiss [11]. Se caracterizó el modelo a través de la densidad de tiempo de pausa para el desplazamiento de la partícula y las fluctuaciones de las barreras, las cuales se suponen sincronizadas. Ambas cantidades fueron descritas por una dinámica markoviana de primer orden, y se supuso que las fluctuaciones de las barreras y la difusión son eventos estadísticamente independientes. Si bien se han realizado simplificaciones al modelo, como dinámica markoviana y procesos separables, los resultados analíticos obtenidos son exactos en la representación de Laplace. Se ha obtenido en esta representación, la ganancia en transmisión para el modelo de barreras fluctuantes. Como puede apreciarse en la figura (4.5), el máximo valor de ganancia, dado por el coeficiente  $E_f/E_0$ , se da en ausencia del sesgo con  $p_d = 0,5$ . Esto nos provee información sobre la efectividad del sistema barrera-sesgo. Es decir, aun cuando la transmisión se ve claramente favorecida por el sesgo, la ganancia en transmisión nos muestra que ambos procesos solo serán efectivos para valores del sesgo alrededor de 0,5. Para el caso de deriva moderada a la izquierda, la ganancia en transmisión de la partícula se ve afectada siendo más notable para redes largas. Por último podemos notar que para el caso de redes largas, el sistema alcanza un valor de saturación, es decir aún aumentando la razón entre la fluctuación de las barreras y la tasa de desplazamiento para un sistema sin sesgo, la transmisión no varía significativamente.

Todos los valores incluidos en las gráficas en la representación temporal fueron calculados numéricamente mediante el algoritmo LAPIN [26] para el cómputo de la transformada inversa de Laplace.



## Capítulo 5

# Modelo Generalizado de Reacción Mediado por Difusión con Ambas Especies Móviles

En este capítulo desarrollaremos modelos de captura de dos especies móviles que al entrar en contacto, reaccionan. Esta reacción da como resultado la desaparición (con cierta probabilidad) de la partícula de una de las especies, permaneciendo inalterada la otra. Simbólicamente se suele representar a estos sistemas genéricamente como  $A + T \rightarrow T$ .

### 5.1. Aspecto general del problema

El esquema de los procesos de reacción mediados por difusión resulta particularmente útil para la formulación de modelos en áreas de la Física, la Química y mas recientemente, la Ecología [31, 32]. Unos de los primeros estudios que modela el proceso de reacción está basado en los trabajos de Smoluchowski [13], quien supuso que la difusión es un limitante de la reacción. Los procesos tales como las mezclas industriales a gran escala [59] y la reacción enzima-ligando [60] estan limitados por difusión. La cantidad de oxígeno en los glóbulos rojos en el suero sanguíneo, el cual está mayormente controlado por la tasa a la que el oxígeno puede alcanzar la pared celular y difundir dentro del interior de la célula [61], es otro ejemplo de reacción limitada por difusión. El modelo de Smoluchowski para la difusión de partículas en el continuo en presencia de una trampa fija supone una única esfera absorbente rodeadas por partículas difusivas con una concentración inicial dada. Por otra parte, propone que las concentración de la especie T (denominada especie minoritaria), es mucho menor que la especie A (denominada especie

mayoritaria). Esto permite analizar un modelo drásticamente simplificado donde la especie minoritaria se comporta estadísticamente en forma independiente pudiendo definir de esta manera la concentración de la especie mayoritaria. Desde el trabajo pionero de Smoluchowski, se han propuesto diferentes extensiones al modelo original para incluir la difusión en medios desordenados [62], o para dar una mejor descripción del comportamiento a corto plazo [15]. Los modelos de trampa imperfecta [17, 25, 63] introducen en la descripción un tiempo finito de reacción sustituyendo la condición de contorno absorbente original, suponiendo de esta manera que no todos los encuentros entre las partículas  $A$  y  $T$  dan lugar a una reacción. El modelo de Smoluchowski resulta por lo tanto, el caso límite de absorción infinita. Dos tratamientos tradicionales se han propuesto para los modelos de trampa imperfecta: el modelo de Collins y Kimball [17] basado en consideraciones del gradiente de concentración; y el modelo de Noyes [63] basado en la reactividad de un par aislado. Razi Naqvi et al [64, 65] realizaron una comparación entre ambos enfoques y una discusión sobre su validez. Por otra parte, en [16] se muestra que ambos enfoques son equivalentes realizando las aproximaciones adecuadas. Los modelos de reacciones de captura o atrapamiento ha sido estudiado en diversos fenómenos, tales como la desactivación fluorescente [42, 66] y la reacción de protones con radicales libres [66]. El modelo de Glarum [24] para la relajación dieléctrica mediada por difusión de defectos constituye otro ejemplo de aplicación. En la formulación más frecuente del problema de reacción mediado por difusión, se supone que la difusión de un conjunto de partículas, la especie denominada mayoritaria, está en presencia de una trampa, la especie denominada minoritaria, supuesta en una posición fija. Cuando se produce el encuentro de ambas partículas puede dar lugar a una reacción, en general con una probabilidad finita. En estos modelos se supone que el coeficiente de difusión de las partículas mayoritarias es igual a la suma de los coeficientes de difusión de ambas partículas. La suposición de difusión relativa ha sido estudiada a partir de los modelos usuales en el espacio continuo [66, 67, 68] y el discreto [69] a fin de considerar las movibilidades de ambas partículas separadamente.

A continuación se presenta un modelo para procesos de reacción controlado por difusión, para un modelo generalizado de caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) de dos partículas en una red homogénea. Se formula una generalización del modelo de trampa imperfecta en redes asumiendo que tanto la trampa  $T$  como las partículas  $A$  son móviles. Se mostrarán resultados analíticos en la representación de Fourier-Laplace para la probabilidad de reacción, la tasa de reacción local y global, y la evolución de la concentración de la especie mayoritaria, analizándose las propiedades estadísticas de la distancia entre la trampa y el vecino más próximo.

## 5.2. Descripción del modelo

En esta sección se modela una CTRW de dos partículas que difunden en una red infinita homogénea. Se describirá el desplazamiento tanto de la especie mayoritaria, como de la minoritaria en forma generalizada. Supondremos además, que la densidad de probabilidad en la **Definición (2.4)** cumple con la suposición 2.1.14, es decir supondremos un esquema de CTRW separable.

### 5.2.1. Caminata aleatoria de dos partículas para proceso separable y desplazamiento generalizado

Consideremos una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) de dos partículas que se mueven sobre una red infinita en un medio homogéneo. Las partículas serán identificadas por  $A$  y  $T$  respectivamente. La posición en la red de cada partícula está dada por un vector entero  $\mathbf{x}$  para la partícula  $A$  y un vector entero  $\mathbf{y}$  para la partícula  $T$  o trampa. Cada partícula realiza una RW generalizada, separable con razón de transición  $\lambda_A p_A(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  para una transición  $\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}$  y  $\lambda_T p_T(\mathbf{y} - \mathbf{y}')$  para una transición  $\mathbf{y}' \rightarrow \mathbf{y}$  respectivamente. Por otra parte, supongamos que el proceso difusivo de las partículas  $A$  y  $T$  son estadísticamente independientes, con lo cual la probabilidad de que la configuración<sup>1</sup> del sistema no cambie en un tiempo  $t$  estará dado, suponiendo una dinámica markoviana, por<sup>2</sup>

$$\Psi_0(t) = e^{-\lambda t} \quad (5.2.1)$$

donde  $\lambda = \lambda_A + \lambda_T$  es la suma de las tasas de transición.

De esta manera los coeficientes de difusión para un parámetro de red  $a$  son respectivamente<sup>3</sup>,  $D_A = a^2 \lambda_A$  y  $D_T = a^2 \lambda_T$ . A su vez la probabilidad para una transición desde la configuración  $(\mathbf{x}', \mathbf{y}')$  a la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  entre  $t$  y  $t + dt$  luego de un tiempo de permanencia  $t$  está dado por  $\psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') dt$ , cuya densidad resulta

$$\psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') = [\lambda_A \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}'} p_A(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \lambda_T \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} p_T(\mathbf{y} - \mathbf{y}')] e^{-\lambda t} \quad (5.2.2)$$

Notar que hemos despreciado transiciones simultáneas de ambas partículas por ser de segundo orden<sup>4</sup> en  $t$ .

<sup>1</sup>La posición del sistema conformado por las dos partículas  $A - T$  estará determinado por el par  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  que será denominado la **Configuración del Sistema**.

<sup>2</sup>**Definición 2.5.**

<sup>3</sup>Ver por ejemplo [19] página 270.

<sup>4</sup>La probabilidad de que la partícula  $A$  o la partícula  $T$  ubicadas en un sitio de red arbitrario al tiempo  $t$  cambien de posición entre  $t$  y  $t + dt$  es  $\lambda_A dt$  y  $\lambda_T dt$ , respectivamente (Asimilable a la probabilidad de falla [10]). Dado que el cambio de posición de ambas partículas se suponen eventos estadísticamente independientes la probabilidad de que ambos eventos ocurran simultáneamente es  $\lambda_A \lambda_T dt^2$ .

Sea  $G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)dt$  la probabilidad de que el sistema de dos partículas inicialmente en la configuración  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  alcance la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  entre  $t$  y  $t + dt$ . La densidad de probabilidad para el tiempo de transición a la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  debe satisfacer la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}_0} \delta(t - 0^+) + \\ &+ \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}', \mathbf{y}') \star G_0(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

Esta expresión es la función de Green para el problema de dos partículas difusivas para proceso separable y desplazamientos generalizados. Aquí el símbolo  $\star$  representa el producto de convolución temporal entre dos funciones<sup>5</sup>

La relación (5.2.3) tiene una forma compacta en la representación de Fourier-Lapace<sup>6</sup> ( $\mathcal{FL}$ )

$$\widehat{G}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T, u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k}_A \mathbf{x}_0} e^{i\mathbf{k}_T \mathbf{y}_0}}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)} \quad (5.2.4)$$

donde

$$\widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u) = \frac{\lambda_A \widehat{p}_A(\mathbf{k}_A) + \lambda_T \widehat{p}_T(\mathbf{k}_T)}{u + \lambda} \quad (5.2.5)$$

Conjuntamente, la probabilidad condicional de una dada configuración al tiempo  $t$  es

$$P_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \Psi_0(t) \star G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.2.6)$$

es decir,  $P_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  es la probabilidad de alcanzar la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  a un tiempo  $t' < t$  por la probabilidad de mantener dicha configuración hasta el tiempo  $t$ .

En la representación  $\mathcal{FL}$  obtenemos

$$\widehat{P}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{1}{u + \lambda} \widehat{G}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.2.7)$$

Por otra parte, la probabilidad marginal para la posición de la partícula  $A$  está dada por

---

<sup>5</sup>El producto de convolución temporal entre dos funciones se define como  $f(t) \star g(t) = \int_0^t dt' f(t-t')g(t')$ .

<sup>6</sup>Ver Apéndice A

$$P_A(\mathbf{x}; \mathbf{t} | \mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{y}, \mathbf{y}_0} P_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \mathbf{t} | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.2.8)$$

cuya representación en Fourier-Laplace está dada por

$$\widehat{P}_A^L(\mathbf{k}_A; \mathbf{u} | \mathbf{x}_0) = \Psi_A^L(u) \frac{e^{i\mathbf{k}_A \mathbf{x}_0}}{1 - \widehat{\psi}_A^L(\mathbf{k}_A; u)} \quad (5.2.9)$$

donde

$$\psi_A(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0) = \lambda_A p_A(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) e^{-\lambda_A t} \quad \Psi_A(t) = e^{-\lambda_A t}$$

son respectivamente, la densidad de probabilidad de transición y la probabilidad de permanencia para la partícula  $A$ .

Este resultado es consistente con la suposición de no interacción entre las partículas: la partícula  $A$  difunde con coeficiente de difusión  $D_A = a^2 \lambda_A$  sobre la red infinita, con parámetro de red  $a$ .

Un resultado similar se obtiene para la probabilidad marginal de la posición de la partícula  $T$

$$\widehat{P}_T^L(\mathbf{k}_T; \mathbf{u} | \mathbf{y}_0) = \Psi_T^L(u) \frac{e^{i\mathbf{k}_T \mathbf{y}_0}}{1 - \widehat{\psi}_T^L(\mathbf{k}_T; u)} \quad (5.2.10)$$

con

$$\psi_T(\mathbf{y}; t | \mathbf{y}_0) = \lambda_T p_T(\mathbf{y} - \mathbf{y}_0) e^{-\lambda_T t} \quad \Psi_T(t) = e^{-\lambda_T t}$$

Si tenemos una distribución inicial uniforme de partículas  $A$ ,  $c_0$ , en cada sitio de red, la concentración de partículas en el sitio  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$  está dada por

$$c_A(\mathbf{x}; t) = \sum_{\mathbf{x}_0} P_A(\mathbf{x}; \mathbf{t} | \mathbf{x}_0) c_0 \quad (5.2.11)$$

Reemplazando la relación (5.2.4) en (5.2.6) y luego en (5.2.11) obtenemos

$$\widehat{c}_A^L(\mathbf{k}; u) = (2\pi)^d \delta(\mathbf{k}) \frac{c_0}{u} \quad (5.2.12)$$

la concentración de partículas  $A$  en la representación de Fourier-Laplace  $\mathcal{FL}$ , con  $d$  la dimensión espacial. De esta manera podemos verificar que la distribución uniforme es la distribución de equilibrio para el sistema de partículas no interactuantes. En la sección 5.4 retomaremos esta cantidad, para determinar la evolución de un conjunto de partículas en presencia de una trampa móvil.

### 5.3. El proceso de reacción

Incluimos ahora en el modelo la posibilidad de la reacción  $A + T \rightarrow T$  cuando ambas partículas coinciden en un mismo sitio de red. En este caso las partículas pueden separarse cambiando de posición o pueden reaccionar con una tasa de reacción dependiente del tiempo  $\gamma(t)$ . Si suponemos que los procesos de reacción y difusión son estadísticamente independientes, la probabilidad de permanencia de las partículas en la misma posición está dada por <sup>7</sup>

$$\Psi_1(t) = \exp\left[-\lambda t - \int_0^t \gamma(t') dt'\right] \quad (5.3.1)$$

A su vez la densidad de probabilidad para el tiempo de cambio de configuración está dada por

$$\psi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') = \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') \Xi_r(t) \quad (5.3.2)$$

La densidad de probabilidad para el tiempo de reacción es

$$\psi_A(t) = \xi_r(t) e^{-\lambda t} \quad (5.3.3)$$

con

$$\Xi_r(t) = \exp\left[-\int_0^t \gamma(t') dt'\right] \quad (5.3.4)$$

y

$$\xi_r(t) = \gamma(t) \Xi_r(t) \quad (5.3.5)$$

Notar que  $\xi_r(t)$  y  $\psi_A(t)$  son las definiciones dadas en **Definición 3.2** y **Definición 3.3** respectivamente.

Al incluir la probabilidad de reacción se modifica la relación de recurrencia (5.2.3) de la densidad de probabilidad para el tiempo en que se alcanza la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ . A continuación se denota por  $G_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  a la función de Green para la difusión de las partículas cuando se incluye la reacción y satisface

$$G_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}_0} + \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') \star G_r(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.3.6)$$

---

<sup>7</sup>Ver **Capítulo 3**, sección 3.3.

donde

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}', \mathbf{y}') = \begin{cases} \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}', \mathbf{y}') & \mathbf{x}' \neq \mathbf{y}' \\ \psi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}', \mathbf{y}') & \mathbf{x}' = \mathbf{y}' \end{cases} \quad (5.3.7)$$

corresponde a la densidad del tiempo de pausa del proceso modelado.

Aplicando el método de inhomogeneidad local [21, 22, 23] y notando que

$$\psi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{x}') - \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{x}') = -\xi_r(u + \lambda)\psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{x}') \quad (5.3.8)$$

obtenemos<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} G_r^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= G_0^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \delta_{x,y}\xi_r^L(u + \lambda)G_r^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\ &\quad - \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \delta_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \xi_r^L(u + \lambda)G_0^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}')G_r^L(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (5.3.9)$$

la función de Green para el problema de reacción, en la representación de Laplace.

Sea la identidad

$$\delta_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} = \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} \exp[i(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \cdot (\varphi - \mathbf{k})] \quad (5.3.10)$$

dada para la delta de Kronecker [15], donde  $d$  es la dimensión espacial.

En función de la identidad (5.3.10), la ecuación (5.3.9) será reescrita, en Fourier- Laplace, de la siguiente manera

$$\begin{aligned} G_r^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= G_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \\ &\quad \xi_r^L(u + \lambda) \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{x}\varphi} e^{y(\mathbf{k} - \varphi)} G_r^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\ &\quad - \xi_r^L(u + \lambda) \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} e^{i(\mathbf{x}' - \mathbf{y}')(\varphi - \mathbf{k}_T)} G_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T, u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') G_r^L(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (5.3.11)$$

con  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_A + \mathbf{k}_T$ .

Finalmente haciendo uso de la relación (5.2.4) obtenemos de forma más compacta

---

<sup>8</sup>Para mayores detalles ver Apéndice B, sección B.6

$$\begin{aligned} \widehat{G}_r^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \widehat{G}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\ &\quad - \frac{\widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)} \xi_r^L(u + \lambda) \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} G_r(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

la función de Green para el problema de reacción, en la representación de Fourier-Laplace.

Si definimos

$$\widehat{E}_r(\mathbf{k}, u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} G_r(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.3.13)$$

entonces, la densidad de probabilidad para el tiempo de arribo de ambas partículas a la misma posición  $E_r(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = G_r(\mathbf{x}_e, \mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  está dada en la representación de  $\mathcal{FL}$  por la siguiente relación<sup>9</sup>

$$\widehat{E}_r^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}_0} I(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)}{\Xi_r^L(u + \lambda) + \xi_r^L(u + \lambda) I(\mathbf{k}; u | \mathbf{0})} \quad (5.3.14)$$

donde se ha definido la integral auxiliar  $I(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  como

$$I(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\varphi(\mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)}}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u)} \quad (5.3.15)$$

Note que la dinámica del modelo podrá ser resuelta a través de esta integral, ya que tiene asociada la densidad del tiempo de pausa. Su importancia radica en el hecho que pueden ser reescritas todas las cantidades de interés en función de esta integral, como se verá más adelante.

A continuación, podemos reescribir la función de Green para el proceso de reacción, a través de la relación (5.3.14), en la representación  $\mathcal{FL}$  como

$$\begin{aligned} \widehat{G}_r^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \widehat{G}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\ &\quad - \xi_r(u + \lambda) \frac{\widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)} \widehat{E}_r(\mathbf{k}, u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (5.3.16)$$

<sup>9</sup>Para mayor detalle ver el Apéndice B, sección B.7

Para que la reacción se produzca las partículas deben estar en el mismo sitio de red que será denotado por  $\mathbf{x}_e$ . La densidad de probabilidad para el tiempo de absorción en una posición arbitraria  $\mathbf{x}_e$  o densidad de probabilidad local de absorción estará dada por el producto de convolución<sup>10</sup>

$$A_l(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \psi_A(t) \star E_r(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.3.17)$$

o su representación  $\mathcal{FL}$ , a partir de la relación (5.3.14)

$$\widehat{A}_l^L(\mathbf{k}, u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}_0} I(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)}{\frac{\Xi_r^L(u + \lambda)}{\xi_r^L(u + \lambda)} + I(\mathbf{k}; u | \mathbf{0})} \quad (5.3.18)$$

Con este resultado podemos reinterpretar la ecuación (5.3.9) de la siguiente manera

$$G_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \sum_{\mathbf{x}'} R_s(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') \star A_l(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.3.19)$$

Es decir, la función de Green para el proceso de reacción es la función de Green dada para la RW de dos partículas menos la contribución de estas realizaciones con una reacción en un tiempo previo. Notar que  $R_s(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}_0}$  fue definida en el **Capítulo 2**, y es la densidad de probabilidad para el tiempo en que se alcanza la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  luego de realizar al menos una transición.

La probabilidad condicional de encontrar al par en una configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  en presencia de reacción está dada por el producto de convolución

$$P_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \Psi(t) \star G_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.3.20)$$

con

$$\Psi(t) = \begin{cases} \Psi_0(t) & \mathbf{x} \neq \mathbf{y} \\ \Psi_1(t) & \mathbf{x} = \mathbf{y} \end{cases} \quad (5.3.21)$$

De la misma forma que fue señalado en la ecuación (5.2.6), después de alcanzar la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  al tiempo  $t$  las partículas deberán permanecer en esta configuración al menos por un tiempo  $t - t'$ .

En la representación  $\mathcal{FL}$  la ecuación (5.3.20) queda expresada como

---

<sup>10</sup>Ver **Definición 3.4**

$$\widehat{P}_r^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{\Psi^L(u)}{1 - \widehat{\psi}^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)} \left[ e^{i\mathbf{k}_A \mathbf{x}_0} e^{i\mathbf{k}_T \mathbf{y}_0} - \widehat{A}_l^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \right] \quad (5.3.22)$$

que puede reescribirse formalmente en la representación espacio-temporal de la siguiente manera

$$P_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = P_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \int_0^t dt' \sum_{\mathbf{x}_e} P_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t - t' | \mathbf{x}_e, \mathbf{x}_e) A_l(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.3.23)$$

con una interpretación directa del resultado obtenido: la probabilidad de encontrar al par de partículas en la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  es la correspondiente a la obtenida para el problema homogéneo, descontadas las realizaciones en las que la partícula  $A$  ha sido absorbida por la trampa en algún instante  $t' < t$ .

## 5.4. Evolución de un conjunto de partículas

Consideramos en esta sección una distribución de partículas  $A$  con concentración inicial uniforme  $c_0$  sobre la red. Esta es la concentración de equilibrio en ausencia de reacción para el modelo difusivo considerado. Supondremos que las partículas  $A$  no interactúan entre sí. Estamos interesados en determinar como evoluciona el conjunto de partículas mayoritarias en presencia de la trampa móvil. Para ello, definiremos en primera instancia la tasa de reacción local.

Sea  $\mathcal{R}_l(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{y}_0) dt$  la tasa de reacción local en el sitio de red  $\mathbf{x}_e$  al tiempo  $t$ , cuando la trampa  $T$  comenzó su caminata en  $\mathbf{y}_0$ , o equivalentemente, el número de partículas que reaccionan en  $\mathbf{x}_e$  con la trampa entre  $t$  y  $t + dt$ , cuya densidad de probabilidad está dada por

$$\mathcal{R}_l(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{y}_0) = c_0 \sum_{\mathbf{x}_0} A_l(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.4.1)$$

en la representación  $\mathcal{FL}$  obtenemos a partir de la ecuación (5.3.18)

$$\widehat{R}_l^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{y}_0) = c_0 \frac{e^{i\mathbf{k} \mathbf{y}_0}}{u + \lambda_T (1 - \widehat{p}_T(\mathbf{k}))} \left[ \frac{\Xi_r^L(u + \lambda)}{\xi_r^L(u + \lambda)} + I(\mathbf{k}; u | \mathbf{0}) \right]^{-1} \quad (5.4.2)$$

La reacción global dependiente del tiempo, definida como el número medio de reacciones que se producen entre  $t$  y  $t + dt$  independientemente del sitio en que se produzca:  $\mathcal{R}_g(t) = \sum_{\mathbf{x}_e} \mathcal{R}_l(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{y}_0)$ , puede obtenerse en la representación de Laplace, evaluando la expresión anterior en  $\mathbf{k} = 0$

$$\mathcal{R}_g^L(u) = \frac{c_0}{u} \left[ \frac{\Xi_r^L(u + \lambda)}{\xi_r^L(u + \lambda)} + I(\mathbf{0}; u|\mathbf{0}) \right]^{-1} \quad (5.4.3)$$

Notar que la tasa de reacción global no depende de la posición inicial de la trampa.

En presencia de reacción la probabilidad marginal de la posición de una partícula  $A$  está dada por

$$P_{r,A}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \sum_{\mathbf{y}} P_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.4.4)$$

con  $P_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  la ecuación dada en (5.3.20).

A partir de esta probabilidad marginal calculamos la concentración de partículas  $A$  en un sitio particular de red como

$$c_r(\mathbf{x}; t|\mathbf{y}_0) = c_0 \sum_{\mathbf{x}_0} P_{r,A}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.4.5)$$

Realizando la transformada de Fourier-Laplace a la ecuación (5.4.5), usando las ecuaciones (5.3.20) y (5.4.1) y notando que

$$\Psi_1^L - \Psi_0^L = \xi_r^L(u + \lambda) \Psi_0^L(u + \lambda)$$

obtenemos

$$\widehat{c}_r^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{y}_0) = (2\pi)^d \frac{c_0}{u} \delta(\mathbf{k}) - \frac{\Psi_0^L(u)}{1 - \widehat{\psi}_0(\mathbf{k}; u|\mathbf{0})} \widehat{\mathcal{R}}_l^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{y}_0) \quad (5.4.6)$$

la concentración de las partículas mayoritarias.

En la representación espacio-tiempo este resultado corresponde a

$$c_r(\mathbf{x}; x|\mathbf{y}_0) = c_0 - \sum_{x_e} P_{r,A}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_e, \mathbf{x}_e) \star \mathcal{R}_l(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{y}_0) \quad (5.4.7)$$

es decir, la concentración local es igual a la concentración inicial descontadas las contribuciones de las partículas  $A$  que han reaccionado a un tiempo  $t' < t$ .

### 5.4.1. Descripción desde la trampa

Calculamos en esta sección la concentración de partículas  $A$  descrita desde un referencial solidario a la trampa, es decir la concentración en función de la coordenada  $\mathbf{z} = \mathbf{x} - \mathbf{y}$ . Para tal fin, calculamos la probabilidad condicional  $P_Z(\mathbf{z}; t|\mathbf{z}_0)$  para la posición de la partícula al tiempo  $t$ , condicionada a la posición inicial  $\mathbf{z}_0 = \mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0$ . A partir de la ecuación (5.3.20) y aplicando el método de transformación de variables [10, 72], obtenemos la probabilidad condicional de encontrar la partícula en el sitio  $\mathbf{z}$  al tiempo  $t$ , supuesto que inicialmente se encontraba en el sitio  $\mathbf{z}_0$  al tiempo  $t = 0$

$$P_Z(\mathbf{z}; t|\mathbf{z}_0) = \sum_{\mathbf{y}} P_r(\mathbf{z} + \mathbf{y}, \mathbf{y}; t|\mathbf{z}_0 + \mathbf{y}_0, \mathbf{y}_0) \quad (5.4.8)$$

Notamos que a esta probabilidad contribuyen todas las realizaciones con configuración inicial  $\mathbf{z}_0$  que al tiempo  $t$  se encuentran en una configuración  $\mathbf{z}$ . En la representación de  $\mathcal{FL}$  obtenemos

$$\widehat{P}_Z^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{z}_0) = \widehat{P}_0^L(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \frac{\Psi_0^L(u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; u)} A_g^L(u) \quad (5.4.9)$$

A partir esta probabilidad podemos calcular la concentración de las partículas en Fourier-Laplace

$$\widehat{c}_Z^L(\mathbf{k}; u) = (2\pi)^d \frac{c_0}{u} \delta(\mathbf{k}) - \widehat{P}_0^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{0}) \mathcal{R}_g^L(u) \quad (5.4.10)$$

Retomando la representación espaciotemporal de la ecuación (5.4.10), obtenemos

$$c_Z(\mathbf{z}; t) = c_0 - P_0(\mathbf{z}; t|\mathbf{0}) \star \mathcal{R}_g(t) \quad (5.4.11)$$

Podemos interpretar este resultado de la siguiente manera: la concentración de las partículas  $A$  a una dada distancia de la trampa está dada por la concentración inicial restando la contribución de aquellas realizaciones que han reaccionado en un tiempo anterior. Notar que la concentración vista desde la posición de la trampa coincide con la concentración para una trampa fija [70, 71]. De este resultado podemos notar que la descripción del proceso de reacción desde la posición de la trampa es comparable al modelo de trampa fija.

### 5.4.2. Distancia al vecino más próximo

Una de las magnitudes utilizadas habitualmente para caracterizar la extinción de las partículas  $A$  alrededor de la zona ocupada por la trampa es la distribución de probabilidad de la distancia desde la trampa hasta la partícula  $A$  más próxima, que será denominado primer vecino o vecino más próximo [73, 74, 75, 76]. Hertz <sup>11</sup> fue el primero en considerar la distribución de probabilidad para el vecino más próximo para un conjunto de partículas puntuales [77], cuyo cálculo puede ser aplicado a problemas tales como la dinámica estelar [78] o la estructura de algunas membranas celulares [79].

Consideremos a continuación el problema de la distancia al vecino más próximo para un par en la configuración inicial  $z_0$ . La probabilidad de que la distancia partícula-trampa se encuentre a una distancia menor o igual a  $d$  al tiempo  $t$  (Función distribución) está dada por

$$F_1(d; t|z_0) = \sum_{z=-d}^d P_Z(z; t|z_0) \quad (5.4.12)$$

Adaptando el método en [62] para el cálculo de la probabilidad de supervivencia suponemos un volumen finito  $V = 2L + 1$  centrado en la posición de la trampa y una distribución uniforme de  $N$  partículas con concentración  $c_0 = N/V$ . La probabilidad de que ninguna de las partículas esté a una distancia menor que  $d$  de la trampa es

$$F_N(d, t) = \left[ 1 - \frac{1}{V} \sum_{z_0=-L}^L F_1(d; t|z_0) \right]^N \quad (5.4.13)$$

En el límite termodinámico ( $V, N \rightarrow \infty, c_0 = \text{cte}$ ) obtenemos la probabilidad de una distancia mayor a  $d$  para el vecino más próximo

$$\Psi_D(d, t) = \exp \left[ - \sum_{z=-d}^d c(z; t) \right] \quad (5.4.14)$$

Para llegar a esta última relación hemos hecho uso de la ecuación (5.4.5) y alterado el orden en la suma de la ecuación (5.4.13). La probabilidad para la distancia  $d$  al vecino más próximo la obtenemos a través de la función distribución dada por la ecuación (5.4.14)

$$P_D(d; t) = \Psi_D(d - 1; t) - \Psi_D(d; t) \quad (5.4.15)$$

---

<sup>11</sup>La ley de Hertz establece la densidad de probabilidad de la distancia desde un punto arbitrario de un espacio finito hasta el punto más cercano de un conjunto infinito de puntos uniformemente distribuidos con concentración inicial  $n_0$ .

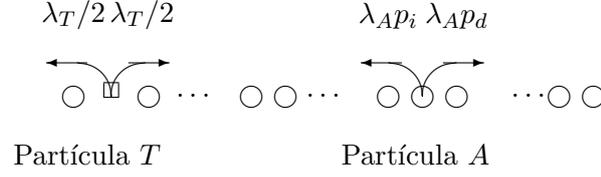


Figura 5.1: Modelo de difusión para dos partículas móviles. La tasa de transiciones entre sitios para la partícula  $T$  es  $\lambda_T$  y para la partícula  $A$  es  $\lambda_A$ . La partícula  $T$  realiza una CTRW simétrica, en tanto que la partícula  $A$  realiza una CTRW sesgada con probabilidad  $p_i$  de saltar a izquierda y  $p_d$  de saltar a derecha ( $p_i + p_d = 1$ ) en cada transición.

## 5.5. Caminata aleatoria unidimensional de dos partículas con saltos a primeros vecinos

Se presenta a continuación los resultados del modelo cuando consideramos una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) unidimensional de dos partículas distintas no interactuantes, sobre una red unidimensional infinita homogénea, como se ilustra esquemáticamente en la figura (5.1). La partícula  $T$  realiza una CTRW simétrica sobre la red con una tasa de transiciones  $\lambda_T$ , de forma tal que la densidad de probabilidad para el tiempo de transiciones  $y' \rightarrow y$ , suponiendo un tiempo  $t$  de estadía en  $y'$  es

$$\psi_T(y; t|y') = \frac{1}{2}(\delta_{y,y'+1} + \delta_{y,y'-1})\lambda_T e^{-\lambda_T t} \quad (5.5.1)$$

A su vez, la partícula  $A$  realiza una CTRW sesgada sobre una red con una tasa de transiciones  $\lambda_A$  y probabilidades  $p_i$  de saltar a la izquierda y  $p_d$  de saltar a la derecha ( $p_i + p_d = 1$ ) en cada transición. Para  $A$ , la densidad de probabilidad para el tiempo de la transición  $x' \rightarrow x$ , luego de un tiempo  $t$  de estadía en  $x'$  es

$$\psi_A(x; t|x') = (p_d \delta_{x,x'+1} + p_i \delta_{x,x'-1})\lambda_A e^{-\lambda_A t} \quad (5.5.2)$$

Para una configuración  $(x', y')$ , la densidad de probabilidad para el tiempo de transición resulta

$$\psi_0(x, t; t|x', y') = \left[ \delta_{y, y'} \lambda_A (p_d \delta_{x, x'+1} + p_i \delta_{x, x'-1}) + \delta_{x, x'} \frac{\lambda_T}{2} (\delta_{y, y'+1} + \delta_{y, y'-1}) \right] e^{-\lambda t} \quad (5.5.3)$$

La función de Green para el problema de la difusión de dos partículas en la representación  $\mathcal{FL}$  es

$$\widehat{G}_0^L(k_A, k_T, u|x_0, y_0) = \frac{e^{ik_A x_0} e^{ik_T y_0}}{1 - \widehat{\psi}_0^L(k_A, k_T; u)} \quad (5.5.4)$$

donde

$$\widehat{\psi}_0^L(k_A, k_T; u) = \frac{\lambda_A (\cos k_A + i \Delta p \operatorname{sen} k_A) + \lambda_T \cos k_T}{u + \lambda} \quad (5.5.5)$$

con  $\Delta p = p_d - p_i$  una medida del sesgo en la CTRW de la partícula  $A$ .

Con esta densidad de probabilidad, la integral auxiliar definida en (5.3.15) estará dada por

$$I(k; u|x_0 - y_0) = \frac{R_c^{x_0 - y_0} \xi^L(u)^{|x_0 - y_0|}}{R_p R_1^L(u)} \quad (5.5.6)$$

donde se ha definido

$$\begin{aligned} \Lambda_d &= 2\lambda_A p_d + \lambda_T e^{-ik} & \Lambda_i &= 2\lambda_A p_i + \lambda_T e^{ik} \\ R_p &= \sqrt{\Lambda_i \Lambda_d} & R_c &= \sqrt{\frac{\Lambda_i}{\Lambda_d}} \\ R_1^L(u) &= \sqrt{\left(\frac{u + \lambda}{R_p}\right)^2 - 1} & \xi^L(u) &= \frac{u + \lambda}{R_p} - R_1 \end{aligned} \quad (5.5.7)$$

Incluimos a continuación en el modelo, la probabilidad de reacción representada simbólicamente por el proceso genérico  $A + T \rightarrow T$  cuando ambas partículas coinciden en un mismo sitio de red  $x_e$ , como se esquematiza en la figura (5.2). Para el proceso de reacción supondremos una dinámica exponencial con una tasa de reacción  $\gamma$  constante, tal que

$$\Xi_r(t) = e^{-\gamma t} \quad \psi_r(t) = \gamma e^{-\gamma t} \quad (5.5.8)$$

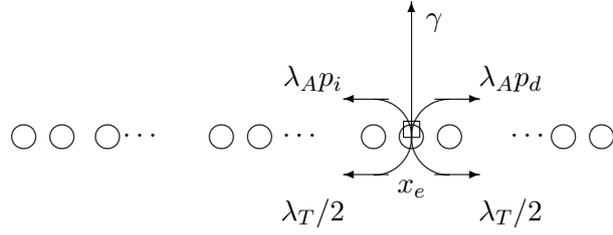


Figura 5.2: Esquema de CTRW de dos partículas con posibilidad de reacción en un encuentro en el sitio de red  $x_e$ .

De esta manera, para el modelo unidimensional la tasa de reacción local en la representación de  $\mathcal{FL}$  es

$$\widehat{\mathcal{R}}_l^L(k; u|y_0) = c_0 \frac{e^{iky_0}}{u + \lambda_T(1 - \cos k)} \frac{R_p R_1^L(u)}{1 + \frac{R_p R_1^L(u)}{\gamma}} \quad (5.5.9)$$

La concentración de las partículas  $A$  en el sistema laboratorio está dado por

$$\widehat{c}^L(k; u|y_0) = 2\pi\delta(k) \frac{c_0}{u} - \frac{1}{(u + \lambda_A)(1 - \widehat{\psi}_A^L(k, k; u))} \widehat{\mathcal{R}}_l^L(k; u|y_0) \quad (5.5.10)$$

La tasa de Reacción global, para el ejemplo en consideración, viene dada por

$$\mathcal{R}_g^L(u|y_0) = \frac{c_0}{u} \frac{R_p^* R_1^*}{1 + \frac{R_p^* R_1^*}{\gamma}} \quad (5.5.11)$$

aquí el \* indica que las cantidades han sido evaluadas en  $k = 0$ .

La concentración de partículas  $A$  en el sistema solidario a la trampa para el ejemplo considerado está dado por la siguiente expresión

$$\widehat{c}_Z^L(k; u) = 2\pi\delta(k) \frac{c_0}{u} - \frac{\Psi_0^L(u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(k, -k; u)} \mathcal{R}_g^L(u|y_0) \quad (5.5.12)$$

En la figura (5.3) se ha graficado la concentración normalizada  $c/c_0$  en ambos sistemas de referencia: el sistema laboratorio dada por la ecuación (5.5.10) y el sistema trampa obtenida a través de la ecuación (5.5.12), en función de la distancia relativa a la posición inicial de la trampa  $x - y_0$  y la posición relativa a la trampa  $x - y$ , respectivamente.

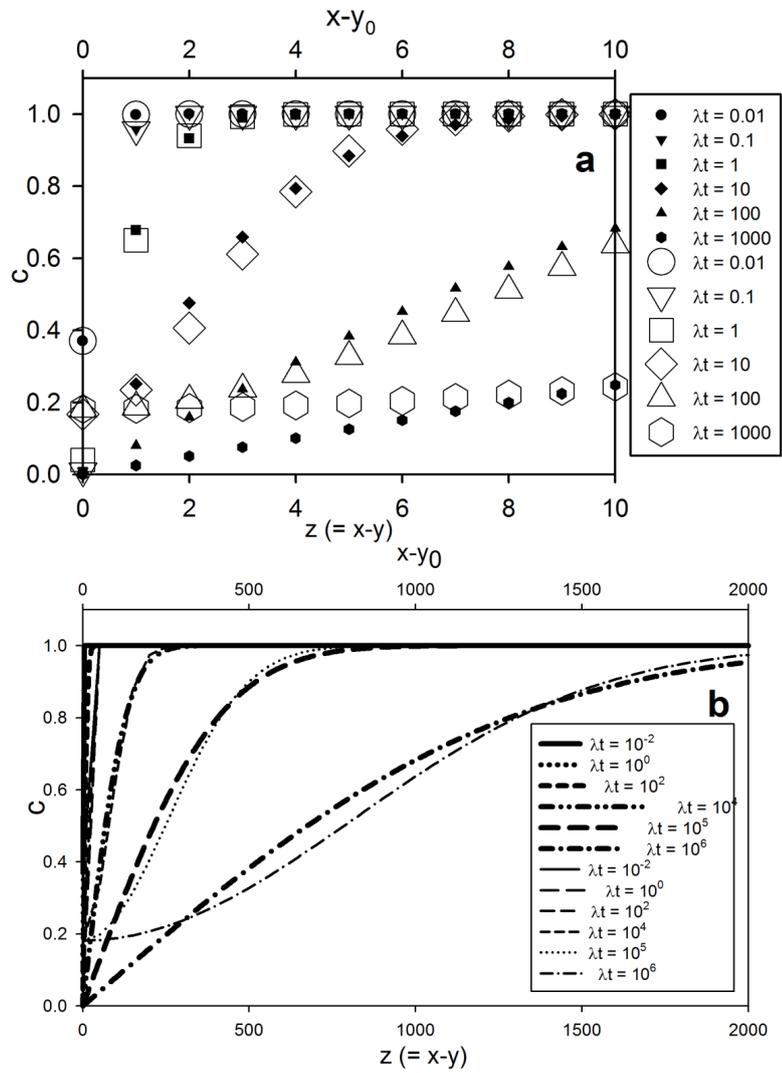


Figura 5.3: Concentración de partículas  $A$  en presencia de una trampa móvil versus la posición relativa de la trampa (símbolos llenos en **a**, líneas gruesas en **b**) o versus al sistema laboratorio (símbolos huecos en **a**, líneas finas en **b**)

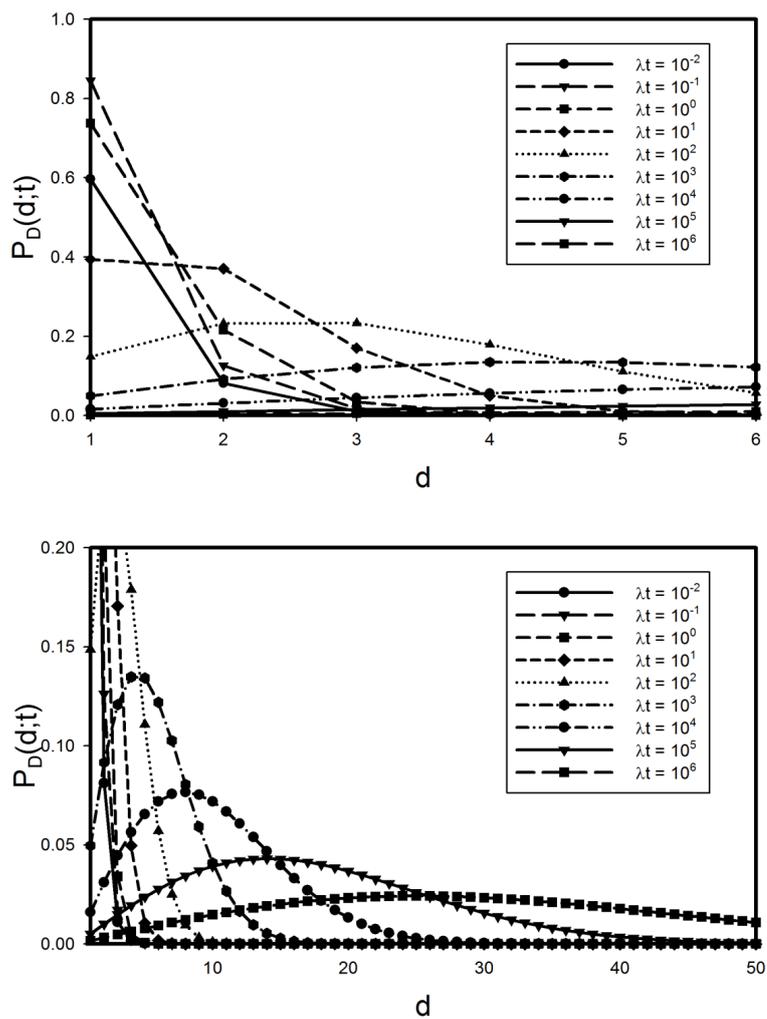


Figura 5.4: Probabilidad para la distancia al vecino más próximo. Las distintas curvas corresponden a distintos instantes de tiempo en una escala determinada por la razón de transiciones conjunta  $\lambda$ .

Para la concentración promedio se observa que la zona de vaciamiento producido por la reacción en promedio es más extendida y menos profunda en el sistema de referencia del laboratorio cuando se compara con los valores obtenidos en el sistema fijo a la trampa. Este aparente desacuerdo puede ser entendido si notamos que en el sistema laboratorio se consideran las realizaciones promedios de la caminata aleatoria de la trampa, mientras que en el sistema solidario a la trampa, estamos justo en esta. La figura (5.4) muestra la probabilidad para la distancia al vecino más próximo dada por la ecuación (5.4.15). Podemos notar que el máximo de probabilidad se encuentra próximo a la trampa en los instantes iniciales para luego desplazarse, alejándose de la trampa a tiempos largos. Note que para la confección de todos los gráficos se ha reescalado el tiempo en términos de la tasa de transiciones conjunta  $\lambda$ .

## 5.6. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha presentado un estudio de los procesos de reacción mediados por difusión cuando ambos reactivos difunden, generalizando los modelos considerados en la literatura. Se obtuvieron así expresiones para la densidad de probabilidad para el tiempo en que el sistema alcanza una dada configuración (la función de Green del problema), la densidad de probabilidad de absorción local y global, las tasas de reacción y la concentración promedio de la especie mayoritaria tanto en el sistema de referencia de laboratorio como en el sistema de referencia fijo a la trampa (o especie minoritaria). Por último se calculó la probabilidad para la distancia al vecino más próximo. Todas estas expresiones han sido calculadas en función de la integral auxiliar dada en la ecuación (5.3.15), bajo la suposición de proceso separable. Esta integral nos permite, por lo tanto, introducir distintas estructuras a la densidad de probabilidad del tiempo de pausa. Por otro lado, se ha verificado analíticamente lo supuesto por Smoluchowski [13], es decir que, desde el sistema de referencia fijo a la trampa los resultados son coincidentes con los del problema de trampa fija con coeficiente de difusión  $D = D_A + D_T$  suma de los coeficientes de difusión de ambas especies. Se verifica además que cuando se suman las contribuciones de magnitudes locales para toda posición, como la tasa de reacción, se reobtienen los resultados de trampa fija: la tasa de reacción se reduce a la tasa de reacción global, coincidente con la tasa de reacción para el reactivo minoritario fijo. A partir de los gráficos de concentración determinamos como evoluciona el conjunto de partículas en presencia de la trampa móvil. Podemos notar que para la concentración promedio se observa que la zona de vaciamiento en promedio es más extendida y menos profunda en el sistema de referencia del laboratorio cuando se compara con los valores obtenidos en el sistema fijo a la

trampa. Esta diferencia se puede entender cuando tenemos en cuenta que en el sistema referencial laboratorio estamos considerando un comportamiento promedio del proceso difusivo de la trampa, mientras que en sistema referencial trampa se considera una realización particular. La distribución de probabilidad de la distancia desde la trampa hasta la partícula  $A$  más próxima, presenta un máximo en las inmediaciones de la ubicación de la trampa a tiempos cortos. Para tiempos largos, el máximo se desplaza alejándose de la trampa. En los gráficos presentados el tiempo se presenta en unidades de un tiempo medio efectivo  $t_e = 1/\lambda$ , el tiempo medio entre transiciones para el problema de trampa fija.

Todos los valores incluidos en las gráficas en la representación temporal fueron calculados numéricamente mediante el algoritmo LAPIN [26] para el cómputo de la transformada inversa de Laplace, mientras que la inversión en Fourier se efectuó mediante integración numérica usando el método Simpson [27].

## Capítulo 6

# Atrapamiento Dinámico con Trampa Móvil

En este capítulo incorporaremos una dinámica de habilitación para la trampa, suponiendo la existencia de estados activos e inactivos asociados a esta. La dinámica de habilitación se realiza en el marco de las caminatas aleatorias de tiempo continuo multiestados (MCTRW) descritas en el **Capítulo 2**, donde los estados internos están asociados a los estados reactivos de la trampa.

### 6.1. Aspectos generales del problema

El concepto de atrapamiento es muy general. Se puede aplicar el esquema de atrapamiento por ejemplo al estudio de procesos infecciosos en los que el atrapamiento corresponde a la introducción de un virus en la célula [67]. El tiempo de atrapamiento corresponde al tiempo de infección. El problema del atrapamiento en un proceso difusivo se ha planteado tanto en redes como en el espacio continuo, exhibiendo en general ambas aproximaciones el mismo comportamiento asintótico a tiempos largos. Sin embargo a tiempos cortos la aproximación de espacio discreto ofrece una mejor descripción del proceso [15]. Distintas generalizaciones se han propuesto al esquema de atrapamiento más simple basado en la aproximación de la FPTD, pudiendo agruparse en dos categorías que se denominan de atrapamiento imperfecto [25, 80] y de atrapamiento dinámico [22, 38, 81]. El esquema de atrapamiento imperfecto consiste en suponer que la absorción de la partícula no se da necesariamente en el momento de arribo al sitio trampa, sino que por el contrario existe un tiempo finito de reacción en el encuentro entre los reactivos, pudiendo incluso separarse sin que se produzca la reacción. Por otra parte, el esquema de atrapamiento dinámico, supone a su vez, la existencia de estados activos e inactivos para la trampa de manera tal que en el encuentro entre las partículas el atrapamiento sólo tiene lugar si la trampa está en el estado activo. La

transición entre los estados internos de la trampa se suponen regulados por una dinámica independiente del proceso de difusión de las partículas.

Una reacción genérica se denomina mediada por habilitación cuando su evolución está moderada por un segundo proceso que representa una fluctuación reversible entre dos estados internos de la partícula denominados activo e inactivo. Una simplificación común en estos modelos [13], discutidos en secciones precedentes, consiste en suponer una especie minoritaria fija en una posición espacial  $T$  y una especie mayoritaria  $A$  que difunde isotrópicamente con un coeficiente de difusión  $D = D_A + D_T$ , suma de los coeficientes de difusión de los reactivos. Sánchez et al. (1998) han presentado un modelo en el espacio continuo incluyendo la movilidad de ambas partículas, mientras que en [69], fue realizado en el espacio discreto.

A continuación se presenta un modelo de proceso de reacción mediado por habilitación con ambas especies móviles, formulado a partir de caminatas aleatorias independientes para cada especie sobre una red homogénea infinita. Las tasas de transición entre sitios de la red son diferentes para cada especie, lo que permite considerar coeficientes de difusión distintos para cada una. La reacción se supone inmediata (proceso absorbente) cuando ambos reactivos se encuentran en un mismo sitio de red y la especie fluctuante  $T$  en estado activo. Por lo tanto pueden ocurrir encuentros de los reactivos sin que se produzca la reacción. Se obtienen expresiones analíticas exactas para la tasa de reacción y la concentración de partículas, tanto en el sistema de referencia del laboratorio como en un sistema solidario a la trampa. Por último, se calcula en forma exacta la distribución de la probabilidad para la distancia al vecino más próximo.

## 6.2. Descripción del modelo

Se modela un proceso de reacción controlado por difusión con dinámica de habilitación, suponiendo una trampa móvil  $T$  que puede asumir dos estados:  $\mathbf{a}$  o estado activo y  $\mathbf{d}$  o estado inactivo. El proceso de atrapamiento de la partícula  $A$  por la trampa  $T$  tendrá lugar a través de dos eventos mutuamente excluyentes:

- Las partículas alcanzan el mismo sitio de red con la trampa  $T$  activa y la partícula  $A$  es atrapada en el instante de arribo.
- Las partículas alcanzan el mismo sitio de red con la trampa  $T$  inactiva activándose antes que la partícula  $A$  abandone la posición, correspondiendo este caso el instante de atrapamiento al de activación.

En la sección 6.3 se muestran los detalles del modelado de la dinámica de habilitación.

A continuación se describe brevemente el proceso difusivo de dos partículas móviles, el tiempo de reacción y del primer encuentro para un modelo sin trampa dinámica, a fin de presentar las magnitudes de interés que serán utilizadas en la resolución del problema.

### 6.2.1. Caminata Aleatoria de dos partículas móviles

Sea  $A$  una partícula que realiza una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) donde el vector entero  $\mathbf{x}$  designa la posición de  $A$  en la red. Supongamos una trampa  $T$  que realiza CTRW en la misma red, cuya posición estará dada por un vector entero  $\mathbf{y}$ . Supongamos también, que cada especie realiza una caminata aleatoria (RW) generalizada y separable<sup>1</sup> con razón de transición  $\lambda_A p_A(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  para una transición  $\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}$  y  $\lambda_T p_T(\mathbf{y} - \mathbf{y}')$  para una transición  $\mathbf{y}' \rightarrow \mathbf{y}$  respectivamente. Por último, supongamos que el desplazamiento de la partícula  $T$  no afecta las propiedades difusivas de  $A$ , de manera tal que la probabilidad que la configuración del sistema<sup>2</sup> no cambie en un tiempo  $t$  estará dado por

$$\Psi_0(t) = e^{-\lambda t} \quad (6.2.1)$$

donde  $\lambda = \lambda_A + \lambda_T$  es la razón de transición conjunta.

La densidad de probabilidad de tiempo de pausa (WTD) para el cambio de configuración está definida, suponiendo una dinámica markoviana, como

$$\psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') = [\lambda_A p_A(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}'} + \lambda_T p_T(\mathbf{y} - \mathbf{y}') \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'}] e^{-\lambda t} \quad (6.2.2)$$

<sup>1</sup>En el **Capítulo 5** se describió con más detalle las caminatas aleatorias para proceso separable y desplazamiento generalizado.

<sup>2</sup>La posición del sistema conformado por las dos partículas  $A - T$  estará determinado por el par  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  que será denominado la **Configuración del Sistema**.

Notar que hemos supuesto para la WTD procesos separables, es decir que la dirección en que se produce el cambio de configuración no está correlacionado al tiempo en que este se produce. Además, hemos despreciado transiciones simultáneas de ambas partículas por ser de segundo orden<sup>3</sup> en  $t$ .

Sea  $G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)dt$  la probabilidad de que el sistema de dos partículas inicialmente en la configuración  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  alcance la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  entre  $t$  y  $t + dt$ . La densidad de probabilidad para el tiempo de transición a la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  debe satisfacer la relación de recurrencia

$$G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}_0} \delta(t - 0^+) + \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}', \mathbf{y}') \star G_0(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.2.3)$$

donde el símbolo  $\star$  representa el producto de convolución temporal entre dos funciones<sup>4</sup>

A su vez la probabilidad condicional de encontrar al par en la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  está dada por

$$P_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \Psi_0(t) \star G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.2.4)$$

es decir,  $P_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  es la probabilidad de alcanzar la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  a un tiempo  $t' < t$  por la probabilidad de mantener dicha configuración hasta el tiempo  $t$ .

### 6.2.2. Tiempo de reacción

Incluimos en esta sección la reacción  $A + T \rightarrow T$  en el modelo de CTRW como el atrapamiento de la partícula  $A$  por la partícula  $T$  cuando ambas ocupan el mismo sitio de red  $\mathbf{x}_e$ . En particular, supondremos una reacción inmediata o atrapamiento perfecto<sup>5</sup>.

A continuación se denota por  $G_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  a la función de Green para la difusión de las partículas cuando se incluye la reacción y satisface

<sup>3</sup>La probabilidad de que la partícula  $A$  o la partícula  $T$  ubicadas en un sitio de red arbitrario al tiempo  $t$  cambien de posición entre  $t$  y  $t + dt$  es  $\lambda_A dt$  y  $\lambda_T dt$ , respectivamente (Asimilable a la probabilidad de falla [10]). Dado que el cambio de posición de ambas partículas se suponen eventos estadísticamente independientes la probabilidad de que ambos eventos ocurran simultáneamente es  $\lambda_A \lambda_T dt^2$ .

<sup>4</sup>El producto de convolución temporal entre dos funciones se define como  $f(t) \star g(t) = \int_0^t dt' f(t-t')g(t')$ .

<sup>5</sup>Ver **Capítulo 3**, subsección 3.3.1

$$G_r(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}_0} + \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}', \mathbf{y}') \star G_r(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.2.5)$$

donde

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \begin{cases} \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) & \mathbf{x} \neq \mathbf{y} \neq \mathbf{x}_e, \\ \mathbf{0} & \mathbf{x} = \mathbf{y} = \mathbf{x}_e \end{cases} \quad (6.2.6)$$

es decir que para  $\mathbf{x} = \mathbf{y} = \mathbf{x}_e$  finaliza la evolución del sistema luego de la reacción.

En el siguiente apartado calcularemos la densidad de probabilidad condicional para el tiempo del primer encuentro de las partículas en la posición  $\mathbf{x}_e$  al tiempo  $t$ , la cual está asociada a el tiempo del primer pasaje (FPT).

### 6.2.3. Tiempo del primer encuentro

En este apartado calcularemos la densidad de probabilidad condicional para el tiempo del primer encuentro de las partículas por la posición  $\mathbf{x}_e$ . Para ello consideraremos dos supuestos: las partículas no inician su caminata aleatoria en el mismo sitio red, es decir  $\mathbf{x}_0 \neq \mathbf{y}_0$ . El segundo supuesto corresponde al caso en que ambas partículas inician su caminata aleatoria en el mismo sitio de red.

- Consideremos el caso  $\mathbf{x}_0 \neq \mathbf{y}_0$ . A partir del método de inhomogeneidad local [21, 22, 23] la ecuación (6.2.5) tiene la forma<sup>6</sup>

$$G_p(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} G_p(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \delta_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}', \mathbf{y}') G_p(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.2.7)$$

donde se ha realizado el cambio de notación para enfatizar el problema considerado. La densidad de probabilidad  $G_p(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  se obtiene descontando en la función de Green para el problema homogéneo de dos partículas  $G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$ , las contribuciones de todas las realizaciones que han dado lugar a un encuentro previo.

En la representación de Fourier-Laplace obtenemos para la función de Green la siguiente relación<sup>7</sup>

<sup>6</sup>Para mayor detalle ver Apéndice B, sección B.6

<sup>7</sup>Para mayor detalle ver Apéndice B, sección B.7

$$\begin{aligned} \widehat{G}_p^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \widehat{G}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\ &\quad - \frac{\widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)} \widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (6.2.8)$$

donde  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_A + \mathbf{k}_T$  y

$$\widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}_0} \frac{I(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)}{I(\mathbf{k}; u | \mathbf{0})} \quad (6.2.9)$$

Notar que la expresión (6.2.9) fue escrita en función de la integral definida en la ecuación (5.3.15).

### Relación entre $\widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k}; u)$ y la FPT (Tiempo de Primer Pasaje)

La densidad de probabilidad del tiempo de encuentro (en este caso, el primer encuentro debido a la reacción inmediata) independientemente del sitio en que se produzca el encuentro estará dado, en la representación de Laplace, por la expresión

$$\begin{aligned} E^{(1)L}(u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \sum_{\mathbf{x}_e} E^{(1)L}(\mathbf{x}_e; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \\ &= \widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k} = \mathbf{0}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (6.2.10)$$

Luego, podemos reescribirla en función de la integral (5.3.15)

$$\widehat{E}^{(1)L}(u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{I(\mathbf{0}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)}{I(\mathbf{0}; u | \mathbf{0})} \quad (6.2.11)$$

Notemos que

$$I(\mathbf{0}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = G_0^L(\mathbf{y}_0; u | \mathbf{x}_0) \quad (6.2.12)$$

coincide con la función de Green de una caminata aleatoria de una partícula con probabilidad de transición dada por la relación (6.2.2) sobre una red infinita [45]. Podemos notar que de esta manera se verifica la suposición de Smoluchoswsky [13], la cual considera que para el proceso de reacción global se puede suponer que una de las partículas está fija en la red mientras que la otra difunde con coeficiente de difusión  $D = D_A + D_T$ .

A partir de la relación (6.2.12) podemos reescribir la ecuación (6.2.11) de la siguiente manera

$$E^{(1)L}(\mathbf{x}_e; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{G_0(\mathbf{y}_0; u|\mathbf{x}_0)}{G_0(\mathbf{y}_0; u|\mathbf{y}_0)} \quad (6.2.13)$$

la cual puede ser identificada con la formula de Siegert [44] para el tiempo del primer pasaje (FPT) por la posición  $\mathbf{y}_0$  de una partícula que inició una caminata aleatoria en  $\mathbf{x}_0$  con densidad de probabilidad de transición equivalente dada por

$$\psi_E(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') = [\lambda_{ApA}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \lambda_{TpT}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] e^{-\lambda t} \quad (6.2.14)$$

Es interesante notar que en el espacio directo (conservando la representación de Laplace)

$$E^{(1)L}(\mathbf{x}_e; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = G_p^L(\mathbf{x}_e, \mathbf{x}_e; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.2.15)$$

es decir que la densidad de probabilidad para el primer encuentro en el sitio  $\mathbf{x}_e$  es igual a la función de Green de dos partículas para el modelo de atrapamiento perfecto.

• Consideremos el caso  $\mathbf{x}_0 = \mathbf{y}_0$ . Si suponemos el primer encuentro a aquel que se produce en un instante posterior a  $t = 0$  entonces

$$E^{(1)L}(\mathbf{x}_e; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} E^{(1)L}(\mathbf{x}_e; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') \psi_0(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_0) \quad (6.2.16)$$

o reescrita en la representación  $\mathcal{FL}$

$$\widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_0) = \left[ 1 - \frac{1}{I(\mathbf{k}, u|0)} \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0} \quad (6.2.17)$$

presentando una estructura similar a la solución dada por Polya [18].

Por último, a partir de las ecuaciones (6.2.11) y (6.2.17) y la relación (6.2.16), podemos escribir el tiempo del primer encuentro de dos partículas para procesos separable y desplazamiento generalizado en la representación de Fourier-Laplace

$$\widehat{G}_p^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \left[ \frac{I(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)}{I(\mathbf{k}; u|0)} - \frac{\delta_{\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0}}{I(\mathbf{k}; u|0)} \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}_0} \quad (6.2.18)$$

en función de la integral auxiliar definida en (5.3.15).

A continuación haremos una descripción de la dinámica de habilitación suponiendo que la trampa  $T$  tiene asociados estados internos y daremos una expresión para la densidad de probabilidad para el tiempo del  $n$ -ésimo encuentro del par  $A - T$ .

### 6.3. Dinámica de habilitación

Supongamos que la trampa  $T$  realiza una caminata aleatoria de tiempo continuo multiestado (MCTRW) donde el vector entero  $\mathbf{y}$  designa, como antes, la posición de  $T$  en la red, y los subíndices  $(i, i_0)$  designan los estados internos asociados a los estados reactivos de la trampa. La dinámica interna de la trampa será modelada como la fluctuación (de los estados internos) entre dos estados permitidos:  $\mathbf{a}$  o estado activo y  $\mathbf{d}$  o estado inactivo. Por lo tanto la dinámica interna de la partícula  $T$  corresponderá a un modelo de CTRW multiestado denominado de habilitación. El modelo es asimilable a un proceso dicotómico donde las transiciones entre ambos estados están determinadas, suponiendo un proceso markoviano, por

$$f_{i,i_0}(t) = \mu_{i_0} e^{\mu_{i_0} t} \quad (6.3.1)$$

que determina la densidad de probabilidad para el cambio de estado de la partícula  $T$ , para las transiciones  $i_0 \rightarrow i$  suponiendo que alcanzó el estado  $i_0$  al tiempo  $t = 0$ . Los índices  $i, i_0$  ( $i \neq i_0$ ), pueden tomar los valores  $a$  (activado) o  $d$  (desactivado). Notar que  $\mu_{i_0}$  es la recíproca del tiempo medio de permanencia de la trampa  $T$  en el estado  $i_0$ , mientras que la probabilidad de permanencia en un estado particular estará dada por

$$\Phi_{i_0}(t) = e^{\mu_{i_0} t} \quad (6.3.2)$$

Para esta dinámica, la probabilidad condicional de encontrar a la trampa  $T$  en el estado  $i$  suponiendo el estado inicial  $i_0$  puede expresarse en forma matricial

$$P(t) = \begin{bmatrix} \mu_- + \mu_+ e^{-\mu t} & \mu_- (1 - e^{-\mu t}) \\ \mu_+ (1 - e^{-\mu t}) & \mu_+ + \mu_- e^{-\mu t} \end{bmatrix} \quad (6.3.3)$$

con  $i$  el índice de la fila e  $i_0$  el índice de la columna. Se identifican los índices en la matriz como  $1 = a$ ,  $2 = d$  y se ha definido

$$\mu = \mu_+ + \mu_- \quad \mu_+ = \mu_a / \mu, \quad \mu_- = \mu_d / \mu \quad (6.3.4)$$

Podemos notar que la probabilidad condicional dada por la relación (6.3.3) tiene la forma genérica  $P_{i,i_0} = a_{i,i_0} + b_{i,i_0}e^{-\mu t}$ , por lo que

$$\mathcal{L}[P_{i,i_0}\beta(t)] = a_{i,i_0}\beta(u) + b_{i,i_0}\beta(u + \mu) \quad (6.3.5)$$

donde  $\mathcal{L}$  es la transformada de Laplace.

## 6.4. Tiempo del n-ésimo encuentro

Denotamos por  $E_{i,i_0}^n(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  a la densidad de probabilidad para el tiempo del n-ésimo encuentro ( $n \geq 2$ ) de la partícula  $A$  en la posición  $\mathbf{x}_e$  con la trampa  $T$  en el estado  $i$ , suponiendo que el par comenzó en la configuración  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  con el estado inicial  $i_0$  para  $t = 0$ . Esta densidad debe cumplir con la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} E_{i,i_0}^{(n)}(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} P_{i,d}(t) E^{(1)}(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}', \mathbf{y}') \star \\ &\star \sum_{x'_e} \psi_0(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; t|\mathbf{x}'_e, \mathbf{y}'_e) \phi_d(t) \star E_{d,i_0}^{(n-1)}(\mathbf{x}'_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (6.4.1)$$

Para que se produzca el encuentro  $n$  el par debe haberse separado en el encuentro  $n - 1$  sin reaccionar. Es decir, deben haberse encontrado a un tiempo anterior en algún sitio  $\mathbf{x}'_e$  con la trampa  $T$  en el estado  $d$  y haber mantenido este estado hasta el instante de la separación con la transición  $(\mathbf{x}'_e, \mathbf{x}'_e) \rightarrow (\mathbf{x}', \mathbf{y}')$ . Aquí  $\Phi_d$  es la definida en (6.3.2) y  $\widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  es la densidad de probabilidad para el tiempo del primer encuentro vista en la sección 6.2.3.

A partir de la forma explícita (6.3.2), la transformada de Laplace de la ecuación (6.4.1) está dada por

$$\begin{aligned} E_{i,i_0}^{(n)}(\mathbf{x}_e; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} E_{i,d}^{(1)}(\mathbf{x}_e; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') \times \\ &\times \sum_{x'_e} \psi_0(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u + \mu_d|\mathbf{x}'_e, \mathbf{x}'_e) E_{d,i_0}^{(n-1)}(\mathbf{x}'_e; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (6.4.2)$$

Hemos obtenido de esta manera una relación de recurrencia para la densidad de probabilidad para el tiempo del n-ésimo encuentro en la representación de Laplace.

Note que

$$E_{i,i_0}^{(1)}(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{x}_0) = E^{(1)}(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) P_{i,i_0}(t) \quad (6.4.3)$$

mientras que la transformada de Fourier-Laplace de esta relación esta dada por

$$\widehat{E}_{i,i_0}^{(1)L}(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = a_{i,i_0} \widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + b_{i,i_0} \widehat{E}^{(1)L}(\mathbf{k}; u + \mu | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.4.4)$$

donde se ha utilizado la notación introducida en (6.3.5).

La transformada de Fourier  $\mathcal{F}$  de la expresión (6.4.2) está dada por

$$\widehat{E}_{i,i_0}^n(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \chi_{i,d}(\mathbf{k}; u) \widehat{E}_{d,i_0}^{(n-1)L}(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.4.5)$$

donde se ha utilizado la función auxiliar

$$\chi_{i,i_0}(\mathbf{k}; \mathbf{u}) = a_{i,i_0} \frac{u + \lambda}{u + \lambda + \mu_d} \left[ 1 - \frac{1}{I(\mathbf{k}; u | \mathbf{0})} \right] + b_{i,i_0} \frac{u + \lambda + \mu}{u + \lambda + \mu_d} \left[ 1 - \frac{1}{I(\mathbf{k}; u + \mu | \mathbf{0})} \right] \quad (6.4.6)$$

siendo  $I(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  la integral auxiliar definida en la expresión (5.3.15).

Por último aplicando reiteradamente la relación de recurrencia dada por la ecuación (6.4.5) obtenemos una expresión más compacta para la densidad de probabilidad para el tiempo del n-ésimo encuentro ( $n \geq 2$ )

$$\widehat{E}_{i,i_0}^n(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \chi_{i,d}(\mathbf{k}; u) [\chi_{d,d}(\mathbf{k}; u)]^{n-2} \widehat{E}_{d,i_0}^{(1)L}(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.4.7)$$

De esta manera el problema de determinar la densidad de probabilidad para el tiempo del n-ésimo encuentro ( $n \geq 2$ ) ha quedado reducido a la determinación de  $\widehat{E}_{i,i_0}^{(1)L}(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$ , es decir, la densidad de probabilidad para el tiempo del primer encuentro con la trampa en el estado  $i$ .

## 6.5. Densidad de probabilidad de absorción

Consideramos ahora la absorción o atrapamiento de la partícula  $A$  por la trampa  $T$  en el n-ésimo encuentro. Según lo ya discutido, el atrapamiento

de la partícula se producirá mediante uno de los dos eventos mutuamente excluyentes, según sea el estado de la trampa en el instante del encuentro:

- eI) La trampa  $T$  está activa y la partícula  $A$  es atrapada en el instante de arribo.
- eII) La trampa  $T$  está inactiva activandose antes que la partícula  $A$  abandone la posición, correspondiendo este caso el instante de atrapamiento al de activación.

La densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento de la partícula  $A$  en el  $n$ -ésimo encuentro, condicionada a la configuración inicial  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  y el estado inicial  $i_0$  relacionada a la densidad de probabilidad de absorción descripta en la sección (3.3), está dada para el caso inicial  $\mathbf{x}_0 \neq \mathbf{y}_0$

$$A_{i_0}^n(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = E_{a,i_0}^n(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + f_{a,d}(t) \star E_{d,i_0}^n(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.5.1)$$

donde  $f_{i,i_0}(t)$  fue definida (6.3.1)

El caso inicial particular  $\mathbf{x}_0 = \mathbf{y}_0$  requiere una consideración especial ya que se debe considerar solo el estado inicial  $i_0 = d$  para la trampa  $T$ . Si el estado inicial de la trampa es  $\mathbf{a}$  (abierto), la reacción ya habrá tenido lugar. Para esta configuración inicial habrá que considerar además la posibilidad de atrapamiento antes de que las partículas se separen (atrapamiento en la visita 0), correspondiendo la densidad de probabilidad

$$A_d^{(0)}(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_0) = f_{a,d}(t)e^{-\lambda t} \quad (6.5.2)$$

Sumando sobre todo  $n$  obtenemos la densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento independientemente del número de visita en que se produzca

$$A_{i_0}(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \sum_{n=0}^{\infty} A_{i_0}^n(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.5.3)$$

Entonces para la situación inicial  $\mathbf{x}_0 \neq \mathbf{y}_0$ , la densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento está dada en la representación  $\mathcal{FL}$ , por

$$\widehat{A}_{i_0}^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{\widehat{E}^{(1) L}(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \eta(i_0)\Pi_0(\mathbf{k}; u)\widehat{E}^{(1) L}(\mathbf{k}; u + \mu|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-}\Pi_0(\mathbf{k}; u)} \quad (6.5.4)$$

en tanto que para la condición inicial particular  $\mathbf{x}_0 = \mathbf{y}_0$  obtenemos en Fourier-Laplace

$$\widehat{A}_d^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{1 - \Pi_0(\mathbf{k}; u)}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \Pi_0(u)} \quad (6.5.5)$$

Notar que para este caso, solo es válida la expresión para  $i_0 = d$ . Para el caso  $i_0 = a$  no hay trayectorias de la partícula  $A$ , ya que esta es atrapada inmediatamente por la partícula  $T$ . Aquí se han usado las definiciones auxiliares

$$\eta(i_0) = \begin{cases} \frac{\mu_+}{\mu_-} & i_0 = a \\ -1, & i_0 = d \end{cases} \quad (6.5.6)$$

$$\Pi_0(\mathbf{k}; u) = \frac{u + \lambda}{u + \lambda + \mu} \frac{I(\mathbf{k}; u + \mu | \mathbf{0})}{I(\mathbf{k}; u | \mathbf{0})}$$

## 6.6. Evolución de un conjunto de partículas

La evolución temporal del conjunto de partículas  $A$  en presencia de la trampa móvil con dinámica de habilitación, será obtenida a partir del cálculo de la probabilidad condicional de encontrar al sistema  $A - T$  en la configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  al tiempo  $t$  supuesto que se encontraba en la configuración  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  al tiempo  $t = 0$ . En ausencia de interacciones la probabilidad conjunta para la configuración del par y el estado de la trampa  $T$  es el producto de probabilidades marginales

$$P_{i,i_0}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = P^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) P_{i,i_0}(t) \quad (6.6.1)$$

Si incluimos el atrapamiento, la probabilidad condicional para una configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  con la trampa en el estado  $i$  al tiempo  $t$  debe cumplir

$$P_{i,i_0}^t(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = P_{i,i_0}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \sum_{\mathbf{x}_e} P_{i,a}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t | \mathbf{x}_e, \mathbf{x}_e) \star A_{i_0}(\mathbf{x}_e, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.6.2)$$

es decir que la probabilidad para la configuración puede pensarse como la probabilidad conjunta en ausencia de interacciones descontando las realizaciones que fueron absorbidas por la trampa en el estado activo.

Supongamos la presencia de un conjunto de partículas  $A$  con concentración inicial uniforme (concentración de equilibrio)  $c_0$ . La tasa de reacción local en la posición  $\mathbf{x}_e$  al tiempo  $t$  está definida como

$$\mathcal{R}_l(\mathbf{x}_e, t | \mathbf{y}_0) = c_0 \sum_{\mathbf{x}_0, i_0} A_{i_0}(\mathbf{x}_e; t | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) g_{i_0} \quad (6.6.3)$$

donde  $g_{i_0}$  es la probabilidad de encontrar la trampa en el estado  $i_0$  al tiempo  $t = 0$ ,  $\mathbf{y}_0$  la posición inicial de la trampa  $T$  e  $i_0 = a, d$  los estados internos.

En la representación  $\mathcal{FL}$  la tasa local de reacción está dada por

$$\widehat{\mathcal{R}}_l^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{y}_0) = c_0 \frac{e^{ik_{y_0}}}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \Pi_0(\mathbf{k}; u)} \left[ \frac{1}{I(\mathbf{k}; u|\mathbf{0})} \frac{1}{\widehat{\psi}(\mathbf{0}, \mathbf{k}; u)} - 1 \right] + c_0 \mu_+ \widehat{A}_d^L(\mathbf{k}; u) \quad (6.6.4)$$

La reacción global dependiente del tiempo, definida como el número medio de reacciones que se producen entre  $t$  y  $t + dt$  independientemente del sitio en que se produzca:  $\mathcal{R}_g(t) = \sum_{\mathbf{x}_e} \mathcal{R}_l(\mathbf{x}_e; t|\mathbf{y}_0)$ , puede obtenerse en la representación de Laplace, evaluando la expresión anterior en  $\mathbf{k} = 0$

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{R}}_g^L(u|\mathbf{y}_0) &= c_0 \frac{1}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \Pi_0(\mathbf{0}; u)} \left[ \frac{1}{I(\mathbf{0}; u|\mathbf{0})} \frac{1}{\widehat{\psi}(\mathbf{0}, \mathbf{0}; u)} - 1 \right] + \\ &+ c_0 \mu_+ \widehat{A}_d^L(\mathbf{0}; u) \end{aligned} \quad (6.6.5)$$

La concentración de partículas  $A$  en presencia de la trampa móvil con dinámica de habilitación se define como

$$c(\mathbf{x}; t|\mathbf{y}_0) = c_0 \sum_{\mathbf{x}_0, i, i_0} P_{i, i_0}^{t, A}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) g_{i_0} \quad (6.6.6)$$

donde

$$P_{i, i_0}^{t, A}(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \sum_{\mathbf{y}} P_{i, i_0}^t(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (6.6.7)$$

es la probabilidad condicional marginal en presencia de reacción de la posición de una partícula  $A$ .

La representación de  $\mathcal{FL}$  de la ecuación (6.6.6) viene dada por

$$\widehat{c}(\mathbf{k}; u|\mathbf{y}_0) = (2\pi)^d \frac{c_0}{u} \delta(\mathbf{k}) - e^{ik_{y_0}} \Psi_0^L(u) \frac{\widehat{\mathcal{R}}_l^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{y}_0)}{\widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}, \mathbf{0}; u)} \quad (6.6.8)$$

donde  $d$  es la dimensión espacial y se ha tomado como sistema de referencia el laboratorio.

Estamos interesados en la concentración descrita desde un sistema de referencia en la trampa<sup>8</sup>, es decir la concentración en función de la coorde-

<sup>8</sup>La descripción de la concentración en el referencial trampa ha sido desarrollado en el **Capítulo 5**.

nada  $\mathbf{z} = \mathbf{x} - \mathbf{y}$ . Para este caso, la concentración desde el sistema Trampa está dada por

$$\widehat{c}_Z(\mathbf{k}_Z; u) = (2\pi)^d \frac{c_0}{u} \delta(\mathbf{k}) - \Psi_0(u) \frac{R_g^L(u)}{\widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_Z, -\mathbf{k}_Z; u)} \quad (6.6.9)$$

notando que la probabilidad condicional para una configuración  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  en este sistema está dada por

$$P_Z(\mathbf{z}; u | \mathbf{z}_0) = \sum_{\mathbf{y}, i, i_0} P_{i, i_0}^{t, A}(\mathbf{z} + \mathbf{y}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) g_{i_0} \quad (6.6.10)$$

## 6.7. Caminata aleatoria unidimensional con dinámica de habilitación

Se presentan en esta sección los resultados del modelo de trampa con dinámica de habilitación cuando se considera una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) unidimensional de dos partículas distintas, no interactuantes entre sí sobre una red homogénea infinita, como se esquematiza en la figura (6.1). La partícula  $A$  realiza una CTRW sesgada sobre la red con probabilidad  $p_i$  de saltar a la izquierda y  $p_d$  de saltar a la derecha ( $p_d + p_i = 1$ ) en cada transición. Por otra parte, la trampa  $T$  realiza una caminata aleatoria de tiempo continuo multiestado (MCTRW), cuyo estado interno fluctúa entre dos estados:  $\mathbf{a}$  o estado activo y  $\mathbf{d}$  o estado inactivo. Se supone además que ambas partículas tienen tasas de transiciones a primeros vecinos  $\lambda_A$  y  $\lambda_T$ , respectivamente. La densidad de probabilidad para el tiempo entre transiciones (WDT) está dada por

$$\psi_0(x, y; t | x', y') = \left[ \delta_{y, y'} \lambda_A (p_d \delta_{x, x'+1} + p_i \delta_{x, x'-1}) + \delta_{x, x'} \frac{\lambda_T}{2} (\delta_{y, y'+1} + \delta_{y, y'-1}) \right] e^{-\lambda t} \quad (6.7.1)$$

La densidad de probabilidad para el tiempo del  $n$ -ésimo encuentro entre la partícula y la trampa  $T$  se resuelve a partir de la solución dada para la densidad de probabilidad para el tiempo del primer encuentro con la trampa en el estado  $i$ . Esta densidad, para el ejemplo de aplicación en consideración, está dada por la siguiente expresión

$$\widehat{E}_{i, i_0}^{(1) L}(k; u | x_0, y_0) = R_c^{x_0 - y_0} \left[ a_{i, j} \xi^L(u)^{|x_0 - y_0|} + b_{i, j} \xi_+^L(u)^{|x_0 - y_0|} \right] \quad (6.7.2)$$

donde se ha definido

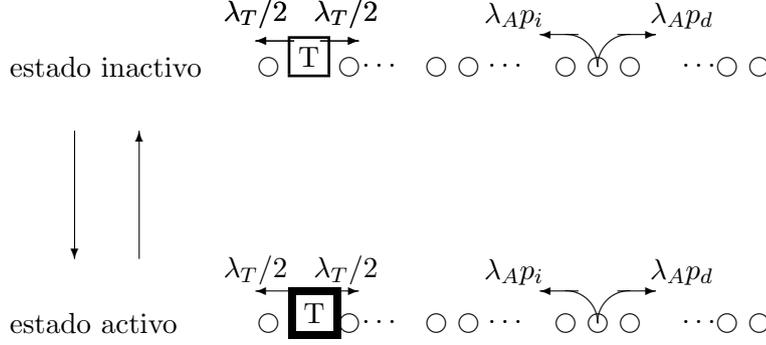


Figura 6.1: Esquema de CTRW de dos partículas que se mueven en una red unidimensional con saltos a primeros vecinos. La especie mayoritaria (partícula  $A$ ) tiene asociado un sesgo, mientras que la trampa (la especie minoritaria) puede fluctuar entre dos estados internos.

$$\begin{aligned}
 \Lambda_d &= 2\lambda_{AP_d} + \lambda_A e^{-ik} & \Lambda_i &= 2\lambda_{AP_i} + \lambda_T e^{ik} \\
 R_p &= \sqrt{\Lambda_i \Lambda_d} & R_c &= \sqrt{\frac{\Lambda_i}{\Lambda_d}} \\
 R_1^L(u) &= \sqrt{\left(\frac{u + \lambda}{R_p}\right)^2 - 1} & R_{1+}^L(u) &= \sqrt{\left(\frac{u + \mu + \lambda}{R_p}\right)^2 - 1} \\
 \xi^L(u) &= \frac{u + \lambda}{R_p} - R_1^L(u) & \xi_+^L(u) &= \frac{u + \mu + \lambda}{R_p} - R_{1+}^L(u)
 \end{aligned} \tag{6.7.3}$$

Por otra parte, la expresión (6.7.2) se obtiene a partir de la densidad de probabilidad condicional para el tiempo del primer encuentro de las partículas en una posición particular de red dada por

$$\widehat{E}^{(1)L}(k; u | x_0, y_0) = R_c^{x_0 - y_0} \xi^{|x_0 - y_0|} \tag{6.7.4}$$

Incluimos en este ejemplo de aplicación, la probabilidad de reacción del sistema partícula-trampa descrito genéricamente por  $A + T \rightarrow T$ , como se muestra en la figura (6.2). Para este modelo, el atrapamiento o reacción de

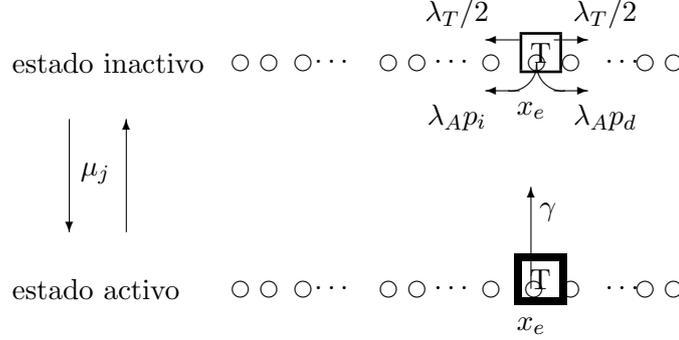


Figura 6.2: Esquema del modelo de habilitación planteado cuando se incluye la posibilidad de reacción. El atrapamiento o reacción de la partícula  $A$  por  $T$  se produce inmediatamente en el instante de encuentro de los reactivos si la trampa está en su estado activo.

la partícula  $A$  por la trampa  $T$  se produce inmediatamente en el instante de encuentro de los reactivos si la trampa está en el estado activo.

La densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento estará dada en  $\mathcal{FL}$  por la siguiente expresión

$$\widehat{A}_{i_0}^L(k; u|x_0, y_0) = \begin{cases} \frac{R_c^{x_0-y_0} e^{iky_0}}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \Pi_0(k; u)} \Delta(u), & x \neq y_0 \quad i_0 = a, d \\ \frac{1 - \Pi_0(k; u)}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \Pi_0(k; u)}, & x_0 = y_0 \quad i_0 = d. \end{cases} \quad (6.7.5)$$

con

$$\Delta(u) = [\xi^L(u)^{|y_0-x_0|} + \eta(i_0) \Pi_0(k; u) \xi_+^L(u + \mu)^{|y_0-x_0|}]$$

$$\eta(i_0) = \begin{cases} \frac{\mu_+}{\mu_-}, & i_0 = a \\ -1, & i_0 = d. \end{cases} \quad (6.7.6)$$

$$\Pi_0(\mathbf{k}; u) = \frac{R_1(u)}{R_{1+}(u + \mu)}$$

## 6.7. RW UNIDIMENSIONAL CON DINÁMICA DE HABILITACIÓN 99

Supongamos que el sistema está compuesto por un conjunto de partículas  $A$  con concentración inicial uniforme  $c_0$  y que la trampa se encuentra en el estado inicial :  $g_a = \mu_-/\mu$  ;  $g_d = \mu_+/\mu$  al comienzo del proceso. La tasa de reacción local descrita en la ecuación (6.6.4) está dada, en  $\mathcal{FL}$ , por

$$\widehat{\mathcal{R}}_l^L(k; u|y_0) = c_0 \frac{e^{iky_0}}{1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \Pi_0(k; u)} \frac{R_p R_1^L(u)}{1 + \lambda_T(1 - \cos k)} - c_0 \mu_- e^{iky_0} \quad (6.7.7)$$

La tasa de reacción global resulta de evaluar la ecuación (6.7.7) en  $k = 0$  obteniendo para este caso

$$\widehat{\mathcal{R}}_g^L(u|y_0) = \frac{c_0 R_p(k=0) R_1(k=0; u)}{u \left(1 + \frac{\mu_+}{\mu_-} \Pi_0(k=0; u)\right)} - c_0 \mu_- \quad (6.7.8)$$

Estamos interesados en determinar como la concentración de la especie mayoritaria está afectada por la presencia de la trampa. La concentración de las partícula mayoritarias en el sistema laboratorio está dada por

$$\widehat{c}(k; u|y_0) = 2\pi\delta(k) \frac{c_0}{u} - \frac{\widehat{\mathcal{R}}_l^L(k; u|y_0)}{u + \lambda_A[1 - (\cos k + i\Delta p \sin k)]} \quad (6.7.9)$$

mientras que en el sistema solidario a la trampa, la concentración está dada por

$$\widehat{c}(u|y_0) = 2\pi\delta(k_z) \frac{c_0}{u} - \Psi_0^L(u) \frac{\widehat{\mathcal{R}}_g^L(u|y_0)}{\widehat{\psi}_0^L(k_z, -k_z; u)} \quad (6.7.10)$$

Las figuras (6.3) y (6.4) ilustran los resultados obtenidos para la concentración de la especie mayoritaria descrita desde el sistema laboratorio (con la trampa móvil) y desde el sistema fijo a la trampa, respectivamente. Puede observarse un mayor vaciamiento o reducción de la especie mayoritaria debido a la reacción en las cercanías de la trampa en el sistema relativo a la trampa, que la observada en el sistema laboratorio. La figura (6.5) muestra los resultados obtenidos para la concentración de la especie mayoritaria descrita en el sistema laboratorio y en el sistema fijo a la trampa para varios instantes de tiempos. Los resultados se obtienen para diferentes valores de la tasa de transiciones a un sitio dado por  $\lambda$ , el ruido dicotómico para el cambio de estado  $\mu$  y el sesgo.

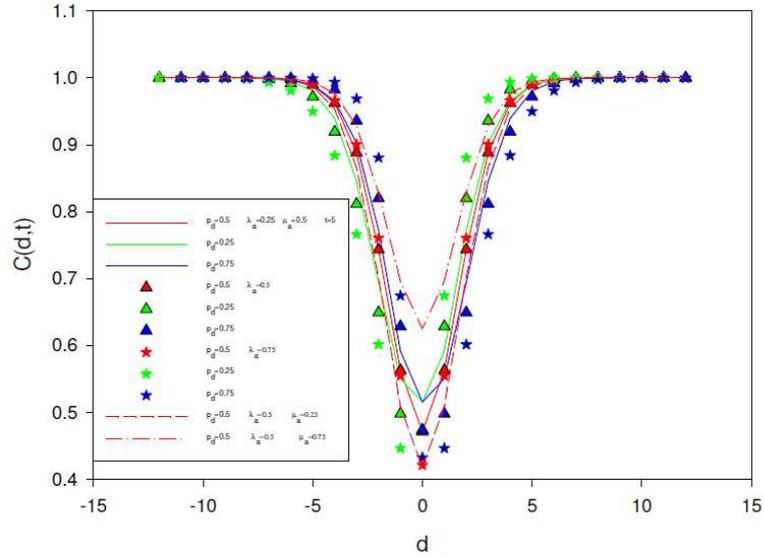


Figura 6.3: Concentración de partículas de la especie mayoritaria en función de la distancia  $d$ , descrita desde el sistema laboratorio.

Estamos interesados ahora en caracterizar la extinción de las partículas  $A$  para el proceso de habilitación. La disminución de la especie mayoritaria es debido al atrapamiento de la trampa cuando esta se encuentra en el estado activo. La probabilidad de que una partícula  $A$  más próxima a la trampa  $T$  esté a una distancia mayor que  $d$  fue definida en el **Capítulo 5**, ecuación (5.3.19), dada por

$$\Psi_D(d, t) = \exp \left[ - \sum_{z=-d}^d c(z; t) \right]$$

Mientras que la probabilidad para la distancia al vecino más próximo en función de la distancia  $d$ , la obtenemos a través de la función distribución:

$$P_D(d; t) = \Psi_D(d - 1; t) - \Psi_D(d; t)$$

En la figura (6.6) se presenta la probabilidad para la distancia al vecino más próximo en función de la distancia  $d$ . Las curvas corresponden a diferentes valores de las tasa de transiciones a un sitio dada por  $\lambda$ , la tasa de transiciones para el ruido dicotómico que describe el cambio de estado  $\mu$  y el sesgo.

6.7. RW UNIDIMENSIONAL CON DINÁMICA DE HABILITACIÓN 101

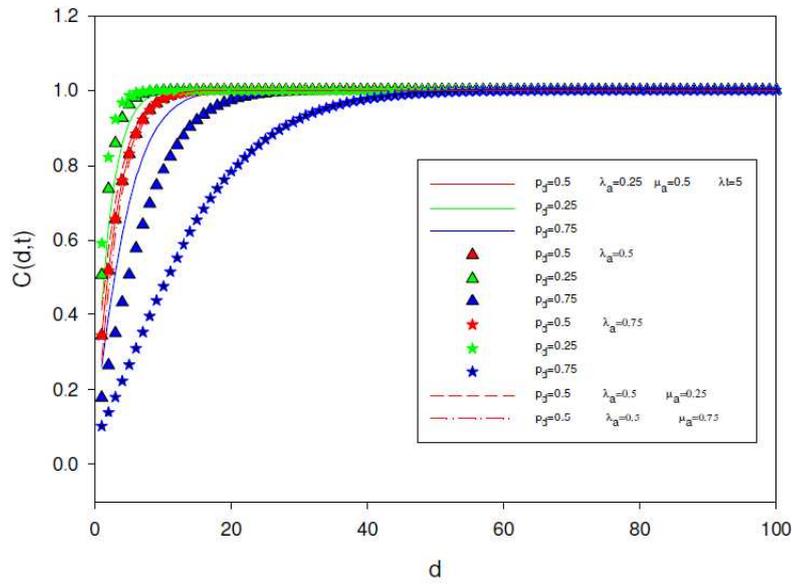


Figura 6.4: Concentración de partículas de la especie mayoritaria en función de la distancia  $d$ , descrita desde el sistema solidario a la trampa.

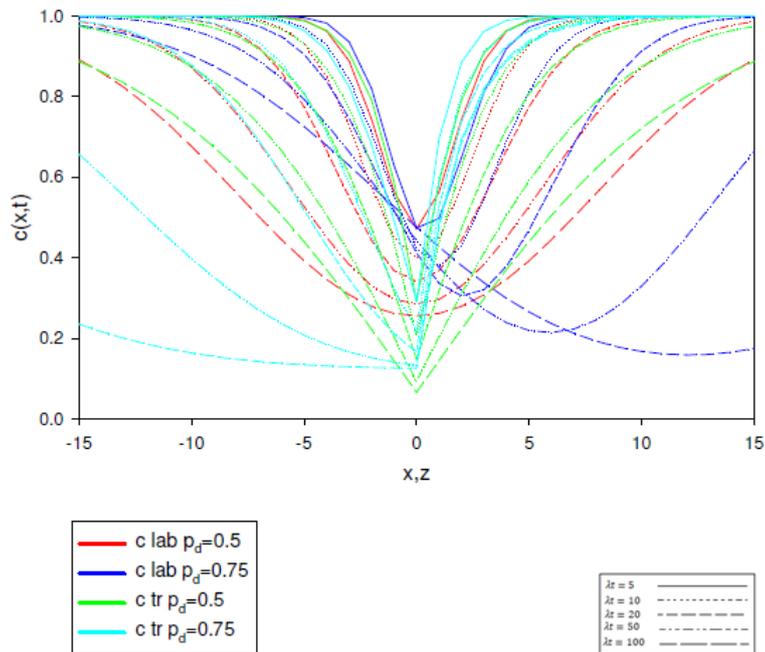


Figura 6.5: Concentración de partículas de la especie mayoritaria en función de la distancia. Las distintas curvas corresponden a distintos instantes de tiempo en una escala determinada por la razón de probabilidad conjunta  $\lambda$ .

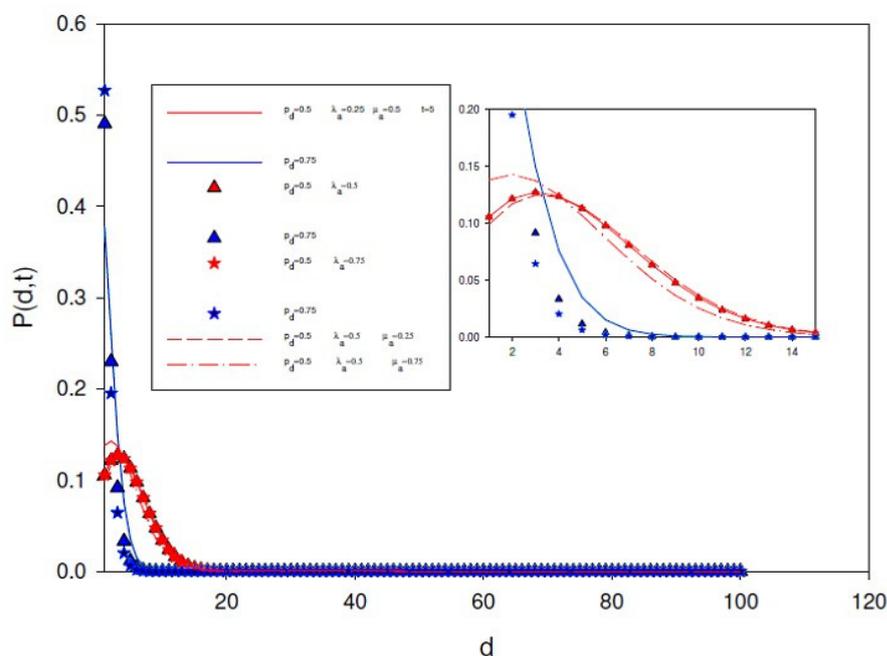


Figura 6.6: Probabilidad para la distancia al vecino más próximo, en función de la distancia  $d$ .

## 6.8. Conclusiones del capítulo

Se ha presentado un modelo para proceso de reacción mediado por difusión cuando ambos reactivos difunden y uno de los reactivos fluctúa entre un estado activo y un estado inactivo (atrapamiento dinámico). Para desarrollar este modelo se ha utilizado las caminatas aleatorias de tiempo continuo multiestado. El problema se ha considerado desde un sistema de referencia fijo y desde un sistema relativo a la trampa, donde se recuperan los resultados para trampa fija para un coeficiente de difusión suma de los coeficientes de difusión de los dos reactivos:  $D = D_A + D_T$ . Se verifica además que cuando se suman las contribuciones de magnitudes locales para toda posición, como la densidad de probabilidad para el tiempo del primer encuentro o la tasa de reacción, se reobtienen los resultados de trampa fija: el tiempo del primer encuentro se reduce al tiempo del primer pasaje y la tasa de reacción a la tasa de reacción global, coincidente con la tasa de reacción para el reactivo minoritario fijo. Podemos notar que a tiempos largos se hace dominante el proceso difusivo y la dinámica de habilitación pierde su importancia relativa. Por otra parte, puede observarse que desde la trampa se obtiene una concentración menor en cercanías de la trampa que la observada en cercanías de la posición inicial de la trampa en el sistema fijo. Se puede notar que la zona de reducción (depletion zone) es más ancha en el sistema laboratorio que en

el sistema relativo a la trampa. Se ha calculado también en forma exacta la distribución de la probabilidad para la distancia al vecino más próximo, aunque su valor debe obtenerse numéricamente dado que la concentración de partículas se ha obtenido en la representación de Fourier-Laplace. Se puede notar que los resultados obtenidos para el estudio del problema con trampa móvil con habilitación y el problema de trampa móvil imperfecta analizada en el **Capítulo 5** presentan comportamientos semejantes tanto en la concentración de partículas, como para la distribución de probabilidad para el vecino más próximo. Si bien estos modelos resuelven el atrapamiento de un conjunto de partículas mayoritarias  $A$  por una trampa móvil  $T$ , para ambos procesos subyace un mecanismo de atrapamiento diferente.

Todos los valores incluidos en las gráficas en la representación temporal fueron calculados numéricamente mediante el algoritmo LAPIN [26] para el cómputo de la transformada inversa de Laplace, mientras que la inversión en Fourier se efectuó mediante integración numérica usando el método Simpson [27].



## Capítulo 7

# Caminata Aleatoria de Tiempo Continuo Evanescente (ECTR<sub>W</sub>)

En este capítulo presentaremos un modelo de captura donde la especie denominada mayoritaria tiene asociada cierta probabilidad de evanescencia pudiendo desaparecer del sistema durante su desplazamiento sobre la red. Este modelo de captura es equivalente a suponer un modelo de infinitas trampas fijas con atrapamiento imperfecto ubicadas en cada sitio de red.

### 7.1. Aspecto general de problema

El esquema de caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) proporciona una herramienta excelente para modelar la difusión y se ha estudiado durante mucho tiempo con diferentes alternativas para incluir el proceso de reacción [13]. Recientemente, se ha abordado un nuevo tipo de modelos de caminata aleatoria [82, 83] para incluir caminantes aleatorios del tipo evanescente, desactivados, o mortales. En estos modelos, las partículas difusoras (reactivas) pueden desaparecer durante su desplazamiento. Su desaparición puede ser el resultado de una vida finita como en una reacción unimolecular, un proceso de descomposición natural o un encuentro de partículas que conduce a la aniquilación de una o ambas partículas [66, 84, 85]. Otros ejemplos de eventos de desaparición pueden surgir como los propuestos en estudios de desactivación fluorescente [42] o en el crecimiento por agregación [86].

A continuación se muestra un proceso de reacción mediado por difusión donde se introduce la posibilidad de muerte o evanescencia de la especie denominada mayoritaria. La descripción del proceso se realiza a través del esquema de las caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) para la

partícula evanescente en una red homogénea infinita. Los caminantes mortales o partículas difusoras mortales pueden desaparecer en el curso de su movimiento. La magnitud principal a calcular es la densidad de probabilidad de Absorción (APD: Absorption Probability Density) para el tiempo de reacción. La APD se calcula analíticamente en la representación de Laplace y a partir de esta magnitud, se calcula la tasa de reacción y la probabilidad de supervivencia.

## 7.2. Descripción del modelo

El modelo de caminata aleatoria evanescente se formula en el esquema de las caminatas aleatorias de tiempo continuo (CTRW) en una red infinita. Supongamos una partícula  $A$  que difunde en la red y su posición está determinada por un vector entero  $\mathbf{x}$ . Supongamos que la partícula realiza una RW generalizada, separable con razón de transición  $\lambda p(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  para una transición  $\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}$ , dada por la ecuación (2.1.14):  $\psi_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') = p(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\psi_0(t)$ . Introducimos ahora en el modelo la posibilidad que la partícula  $A$  evanesca o sea desactivada con cierta probabilidad. Supongamos que una partícula que comienza su caminata en  $t = 0$  ha sobrevivido hasta el tiempo  $t$  sin desvanecer con probabilidad  $\chi_e(t, 0)$ . Note que esta es una función de dos tiempos dada por

$$\eta(t) = -\frac{1}{\chi_e(t)} \frac{\partial \chi_e(t)}{\partial t} = -\frac{\partial \ln \chi_e(t)}{\partial t} \quad (7.2.1)$$

donde  $\eta(t)$  es la tasa de evanescencia. Luego

$$\chi_e(t, 0) = \exp \left[ - \int_0^t dv \eta(v) \right] \quad (7.2.2)$$

en principio dependiente del tiempo.

Para el caso de  $\eta$  independiente del tiempo tenemos  $\chi_e(t, 0) = e^{-\eta t}$  [10], la cual es sólo función del intervalo de tiempo. En general la función de dos tiempos está dada por

$$\chi_e(t, t') = \exp \left[ - \int_{t'}^t dv \eta(v) \right] \quad (7.2.3)$$

Supongamos que la difusión de la partícula en la red y la evanescencia son procesos estadísticamente independientes, de manera tal que la probabilidad de que una partícula permanezca en un sitio de red sin difundir ni evanescer entre  $t$  y  $t + dt$  está dado por

$$\Psi(t - t') = \chi_e(t, t')\psi_0(t - t') \quad (7.2.4)$$

La función de Green<sup>1</sup> para el problema evanescente cumple

$$G_e(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \chi_e(t, 0)G_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) \quad (7.2.5)$$

con  $G_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  dada por la ecuación (2.1.30).

La ecuación (7.2.5) satisface la relación de recurrencia

$$\begin{aligned} G_e(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = & \sum_{\mathbf{x}'} \int_0^t dt' \chi_e(t, t') \psi_e(\mathbf{x}; t - t'|\mathbf{x}') \chi_e(t', 0) G_e(\mathbf{x}'; t'|\mathbf{x}_0) + \\ & + \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta(t - 0^+) \end{aligned} \quad (7.2.6)$$

donde  $\psi_e(\mathbf{x}; t - t'|\mathbf{x}')$  es la densidad de probabilidad del tiempo de pausa para el problema evanescente y el subíndice indica la evanescencia. Note que la integral dada por la ecuación (7.2.6) no es un producto de convolución, salvo para el caso particular de  $\eta$  constante.

De manera similar, a partir de la ecuación (2.1.35) tenemos

$$P_e(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \chi_e(t, 0)P_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \chi_e(t, 0)[\Psi_0(t) \star G_0(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)] \quad (7.2.7)$$

la probabilidad condicional de encontrar a la partícula en la posición  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$  para el proceso evanescente.  $\Psi_0$  corresponde a la **Definición 2.8** del **Capítulo 2**. Aquí el símbolo  $\star$  representa el producto de convolución temporal entre dos funciones<sup>2</sup>.

Supongamos ahora que introducimos en el sistema una distribución de partículas mayoritarias  $A$ , las cuales tienen inicialmente una distribución uniforme  $c_0$ . Entonces

$$c_e(\mathbf{x}; t) = \chi_e(t, 0)c_0 \quad (7.2.8)$$

es la concentración de partículas cuando en el modelo se le introduce la probabilidad de evanescencia.

A continuación, describiremos el problema evanescente suponiendo que la tasa de evanescencia  $\eta$  es constante. Para esta hipótesis, la densidad de probabilidad para el tiempo entre transiciones  $\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}$  para un sitio de red regular, suponiendo que la evanescencia es un proceso estadísticamente independiente al desplazamiento, está dada por

$$\psi_e(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') = \lambda p(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi_0(t) \quad (7.2.9)$$

<sup>1</sup>Ver **Capítulo 2**

<sup>2</sup>El producto de convolución temporal entre dos funciones se define como  $f(t) \star g(t) = \int_0^t dt' f(t - t')g(t')$ .

donde  $\psi_0(t) = e^{-\lambda t} \chi_e(t, 0)$  con  $\chi_e(t, 0) = e^{-\eta t}$ . En tanto que la probabilidad de evanescer está dada por

$$\phi_e(t) = \eta e^{-\eta t} \quad (7.2.10)$$

La función de Green para el modelo dada por la ecuación (7.2.6) puede ser reescrita como

$$G_e(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0) = e^{-\eta t} G_0(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0) \quad (7.2.11)$$

donde en la representación de Laplace<sup>3</sup> obtenemos

$$G_e^L(\mathbf{x}; u | \mathbf{x}_0) = G_0^L(\mathbf{x}; u + \eta | \mathbf{x}_0) \quad (7.2.12)$$

Es decir, en la función del Green homogénea definida en el **Capítulo 2**, se sustituye  $u$  por  $u + \eta$ .

En la representación  $\mathcal{FL}$  obtenemos

$$\widehat{G}_e^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_0}}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}; u + \eta | \mathbf{x}_0)} \quad (7.2.13)$$

Notar que para la WDT evanescente solo hemos supuesto procesos separables.

La probabilidad condicional de encontrar a la partícula en el sitio  $\mathbf{x}$  al tiempo  $t$ , estará dada por

$$P_e(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0) = e^{-\eta t} [\Psi_0(t) \star G_0(\mathbf{x}; t | \mathbf{x}_0)] \quad (7.2.14)$$

mientras que la concentración para el proceso evanescente está dada por

$$c_e(\mathbf{x}; t) = e^{-\eta t} c_0 \quad (7.2.15)$$

Por lo tanto, la evolución temporal del conjunto de partículas se ve afectada por el proceso de evanescencia, disminuyendo su concentración exponencialmente de manera uniforme, cuando la tasa de evanescencia  $\eta$  es constante.

### 7.3. Trampa local en una caminata aleatoria evanescente

Se presenta a continuación el proceso de reacción como el atrapamiento de la partícula  $A$  por una trampa  $T$  fija en un posición particular de la red  $\mathbf{x}_1$ . Cuando la partícula arriba al sitio  $\mathbf{x}_1$ , esta puede ser atrapada con tasa de atrapamiento independiente del tiempo  $\kappa$  (pasando a un estado limbo [6], del cual no es posible el retorno), puede realizar una transición independiente de  $t$  con una tasa de transición  $\lambda$  continuando su caminata o puede evanescer

---

<sup>3</sup>Ver Apéndice A

con una tasa de evanescencia independiente del tiempo  $\eta$ . Si tomamos en cuenta la posibilidad de atrapamiento en la posición  $\mathbf{x}_1$ , la WTD en la posición de la trampa será modificada por

$$\psi_1(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_1) = \lambda p(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1)e^{-(\lambda+\eta+\kappa)t} \quad (7.3.1)$$

para los demás sitios de red, la WTD esta dada por la ecuación (7.2.9).

La función de Green para el problema con atrapamiento,  $G_t(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  satisface la relación de recurrencia dada en el **Capítulo 2**, es decir

$$G_t(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0) = \sum_{\mathbf{x}'} \psi_i(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') \star G_t(\mathbf{x}'; t|\mathbf{x}_0) + \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta(t - 0^+) \quad (7.3.2)$$

$$\psi_i(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') = \begin{cases} \psi_e(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}') & \mathbf{x}' \neq \mathbf{x}_1 \\ \psi_1(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_1) & \mathbf{x}' = \mathbf{x}_1 \end{cases} \quad (7.3.3)$$

Expresando la función de Green del problema con atrapamiento  $G_t(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$  en términos de  $G_e(\mathbf{x}; t|\mathbf{x}_0)$ , en la representación de Laplace, obtenemos

$$G_t(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) = G_e^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_0) - \frac{G_e^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}_1) - \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_1} - \sum_{\mathbf{x}'} G_e^L(\mathbf{x}; u|\mathbf{x}') \psi_1(\mathbf{x}'; u|\mathbf{x}_1)}{G_e^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}_1) - \sum_{\mathbf{x}'} G_e^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}') \psi_1(\mathbf{x}'; u|\mathbf{x}_1)} G_e^L(\mathbf{x}_1; u|\mathbf{x}_0) \quad (7.3.4)$$

donde esta expresión se obtuvo a partir de la ecuación (3.2.10).

La función de Green en la ecuación (7.3.4) en el sitio de red  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$  será de particular interés en el problema de atrapamiento. Para que una partícula sea atrapada, debe estar en la posición de la trampa  $\mathbf{x}_1$  y tiene que hacer una transición al estado limbo en lugar de realizar un desplazamiento a un sitio vecino o evanescer. La densidad de probabilidad para el tiempo de absorción (APD) o atrapamiento fue desarrollada en el **Capítulo 3**, la cual esta dada por:  $A(t|\mathbf{x}_0) = \psi_A \star G_t(\mathbf{x}_1; t|\mathbf{x}_0)$  donde  $\psi_A$  es la densidad de probabilidad de atrapamiento dada en la **Definición 3.3**. Entonces para el problema con evanescencia, podemos reescribir esta cantidad como

$$A(t|\mathbf{x}_0) = e^{-\eta t} [\psi_A \star G_t(\mathbf{x}_1; t|\mathbf{x}_0)] \quad (7.3.5)$$

bajo la hipótesis de tasa de evanescencia  $\eta$  constante.

### 7.3.1. Probabilidad de supervivencia y tasa de reacción

Supongamos una partícula que comienza su trayectoria en  $\mathbf{x}_0$  en presencia de una trampa fija ubicada en un sitio particular de red. Estamos interesados en calcular la probabilidad de supervivencia de la partícula  $A$ , la cual tiene asociada cierta probabilidad de evanescencia, en presencia de una trampa  $T$  fija. Esta cantidad se define como

$$S_1(t) = 1 - \int_0^t dt' A(t'|\mathbf{x}_0) \quad (7.3.6)$$

la cual es la probabilidad de que la partícula no haya sido atrapada al tiempo  $t$  (y tampoco haya evanescido).

Siguiendo el desarrollo realizado por Bendler y Schlesinger [62], suponemos una red finita de largo  $V$  con  $N$  partículas inicialmente distribuidas de manera uniforme (la probabilidad de encontrarlo en un sitio particular es  $1/V$ ), de forma tal que la concentración inicial es  $c_0 = N/V$ . La probabilidad de que ninguna de las partículas haya sido atrapada al tiempo  $t$  será

$$S_N(t) = \left[ 1 - \frac{1}{V} \int_0^t dt' A(t'|\mathbf{x}_0) \right]^N \quad (7.3.7)$$

En el límite termodinámico ( $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V \rightarrow c_0$ ) la probabilidad de supervivencia del conjunto de partículas al tiempo  $t$  estará dado por

$$\Phi = \exp \left[ -c_0 \int_0^t dt' \sum_{x_0} A(t'|\mathbf{x}_0) \right] \quad (7.3.8)$$

Notar que el integrando en el exponente en la ecuación (7.3.8) es la integral de la tasa de reacción dependiente del tiempo,  $\mathcal{R}(t) = \partial_t \ln[\Phi(t)]$  dada por

$$\mathcal{R}(t) = c_0 \sum_{x_0} A(t|\mathbf{x}_0) \quad (7.3.9)$$

## 7.4. Caminata aleatoria evanescente con transiciones a primeros vecinos

Supongamos una partícula que realiza una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) en una red unidimensional infinita con saltos a primeros vecinos. Supongamos una tasa de transición independiente del tiempo tanto

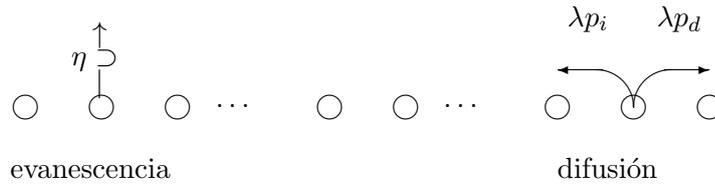


Figura 7.1: Modelo de CTRW evanescente (ECTRW) unidimensional. La partícula difunde con una tasa de transición dada por  $\lambda$ , pudiendo desaparecer del sistema con una tasa de evanescencia  $\eta$ .

para la difusión en la red dada por  $\lambda$ , como para la evanescencia  $\eta$ , como se muestra esquemáticamente en la figura (7.1). La densidad de probabilidad para el tiempo entre transiciones  $x' \rightarrow x$  es

$$\psi_e(x; t|x') = \lambda[p_d\delta_{x,x'+1} + p_i\delta_{x,x'-1}]e^{-(\lambda+\eta)t} \quad (7.4.1)$$

Luego, para este caso particular, la función de Green del proceso con evanescencia estará dado por

$$G_e^L(x; u|x_0) = \frac{1}{2R_p\psi_0^L(u+\eta)R^L(u+\mu)} \frac{\xi^L(u+\eta)^{|x-x_0|}}{R_c^{x-x_0}} \quad (7.4.2)$$

en la representación de Laplace, donde

$$\begin{aligned} R_p &= \sqrt{p_d p_i} & R_c &= \sqrt{\frac{p_i}{p_d}} \\ \psi_0^L(u+\eta) &= \frac{\lambda}{u+\lambda+\eta} & R^L(u+\eta) &= \sqrt{\left(\frac{1}{2R_p\psi_0^L(u+\eta)}\right)^2 - 1} \\ \xi^L(u+\eta) &= \frac{1}{2R_p\psi_0^L(u+\eta)} - R^L(u+\eta) \end{aligned} \quad (7.4.3)$$



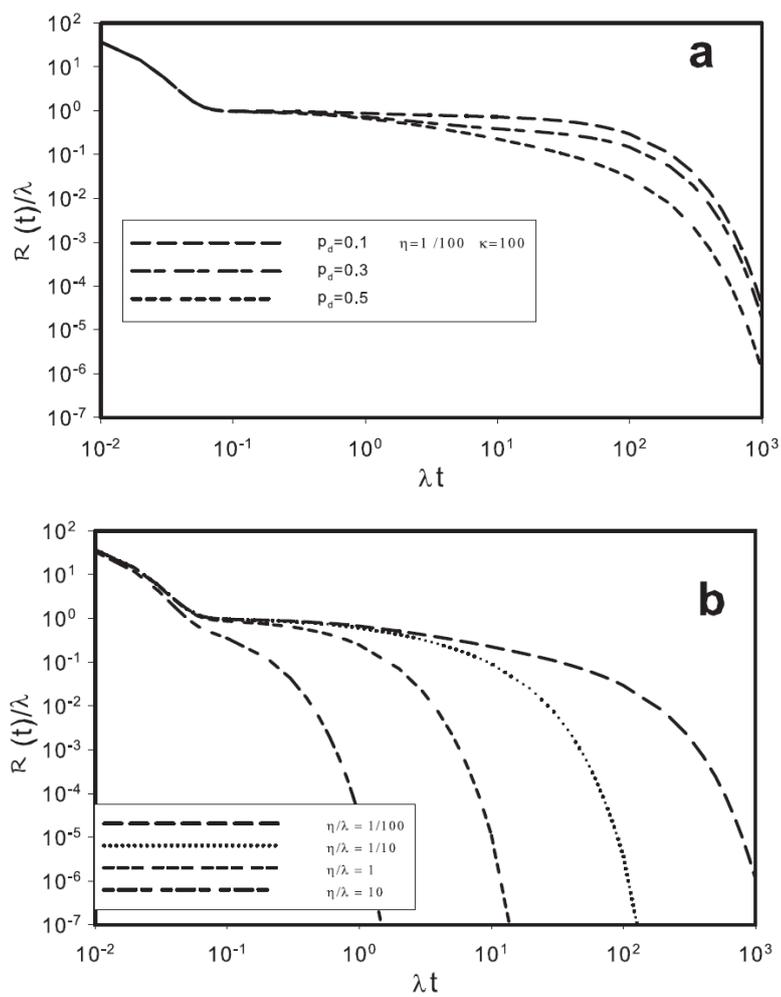


Figura 7.3: Tasa de reacción como función del tiempo versus  $\lambda t$ .  $\lambda$  es la tasa de transición entre sitios en CTRW. La figura **a** muestra la influencia del sesgo en la CTRW. La figura **b** muestra los diferentes valores para la cantidad  $\eta/\lambda$ , donde  $\eta$  es la tasa de evanescencia.

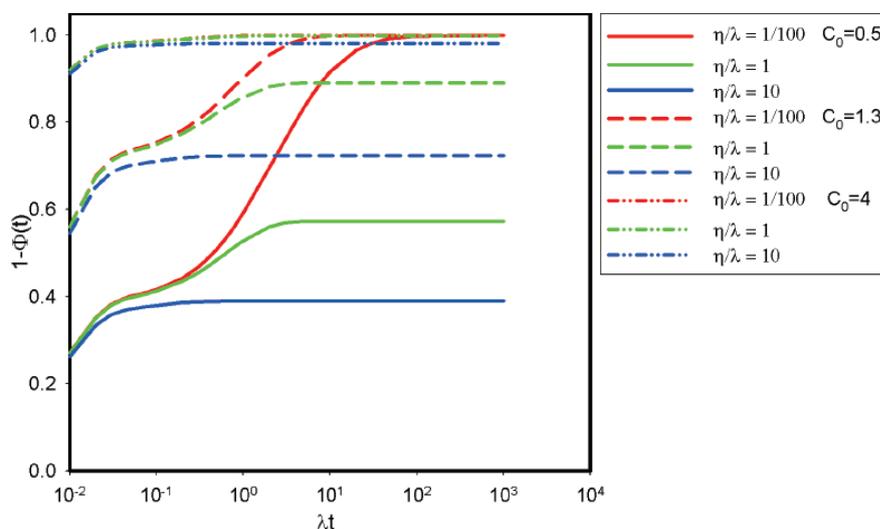


Figura 7.4: Fracción de especie minoritaria  $F(t)$  versus  $\lambda t$ .  $\lambda$  es la tasa de transición entre sitios en la CTRW. Para las partículas inmortales, el límite asintótico es 1. En este caso, este valor está reducido por la evanescencia.

La figura (7.3) muestra la tasa de reacción  $\mathcal{R}(t)$  obtenida para el modelo evanescente en la ecuación (7.2.9). Se puede apreciar en la figura (7.3 a) que existe una pequeña influencia del sesgo para tiempos intermedios. En la figura (7.3 b) se muestra los efectos de la evanescencia. En el gráfico se observa una disminución más acentuada de la tasa de reacción con el aumento de la tasa de evanescencia, como era de esperar.

La figura (7.4) presenta la gráfica de la función  $F(t) = 1 - \Phi(t)$  versus  $\lambda t$ . La función  $F(t)$  puede ser interpretada como la fracción del número original de especies minoritarias (trampa) que han reaccionado al tiempo  $t$ . A tiempos cortos, las curvas se agrupan según el valor de concentración, mientras que para tiempos largos, este desarrollo no se observa debido a la evanescencia.

## 7.5. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha estudiado el problema de captura de una partícula que puede desaparecer durante su desplazamiento en presencia una trampa fija ubicada en sitio arbitrario de red. El análisis del modelo ha sido desarrollado a través de las caminatas aleatorias de tiempo continuo. Se ha analizado la función de dos tiempos  $\chi_e(t, t')$  reescribiendo las cantidades de interés en función de esta. Para el caso particular en que la tasa de evanescencia  $\eta$  es independiente del tiempo, se han obtenido expresiones analíticas exactas

para la tasa de reacción y la probabilidad de supervivencia (Probabilidad de no reacción) en la representación de Laplace. A partir de estas cantidades, se muestra que la evanescencia modifica a tiempos largos el comportamiento de la probabilidad de supervivencia: la probabilidad de supervivencia no va a cero para tiempos largos como en los modelos con atrapamiento. Consecuentemente, la fracción de especie minoritaria no alcanza el valor asintótico 1 a tiempos largos. En este caso, el valor asintótico depende de la concentración inicial de la especie mayoritaria y de la razón entre la tasa de transición y la tasa de evanescencia dada por  $\lambda/\eta$ .

Todos los valores incluidos en las gráficas en la representación temporal fueron calculados numéricamente mediante el algoritmo LAPIN [26] para el cómputo de la transformada inversa de Laplace



## Capítulo 8

# Conclusiones

Se presentan en este capítulo un resumen de lo expuesto en este escrito y las conclusiones a que se llega. Los modelos formulados para procesos de transporte y reacción se plantean en el esquema de Caminatas Aleatorias de Tiempo Continuo Multiestado (MCTRW). Podemos dividir la presentación en dos áreas: transmisión a través de medios fluctuantes y procesos de reacción mediados por difusión.

En el **Capítulo 4** se propuso un modelo para la transmisión a través de medios fluctuantes de interés en diversas áreas como cinética de reacciones químicas o difusión en proteínas. Se recurrió aquí al esquema de MTCRW en un dominio finito en una red unidimensional limitado por barreras fluctuantes que alternan entre un estado cerrado o reflectante y un estado abierto o absorbente. Se calculó la probabilidad de transmisión para una partícula que atraviesa el dominio ingresando por un extremo del dominio y saliendo por el extremo opuesto. Se evaluó la dependencia de la probabilidad de transmisión con el sesgo del desplazamiento para distintos valores del cociente entre la tasa de fluctuaciones de las barreras y la tasa de transiciones entre sitios. Los resultados se han obtenido analíticamente en la representación de Laplace y por inversión numérica en el dominio temporal. Se definió la ganancia en transmisión como el cociente entre la probabilidad de transmisión en presencia de las barreras y la correspondiente probabilidad en ausencia de las mismas. Se encontró aquí que la máxima ganancia se obtiene en ausencia de sesgo en la difusión. Podemos notar que este efecto se hace más pronunciado con la longitud del dominio, indicado por el número de sitios en el dominio, como puede apreciarse en la figura 4.5. Se observa también que para algunos valores del cociente entre tasas de fluctuación y de transición no hay ganancia para un sesgo a la izquierda pronunciado. Este resultado puede interpretarse en términos probabilísticos considerando que para tasas de fluctuación bajas en comparación con la tasa de transiciones, al haber un sesgo importante hacia el ingreso, en muchas realizaciones la partícula regresa al punto de partida encontrando la barrera abierta. A medida que

aumenta la longitud del dominio la ganancia en transmisión tiende a un valor asintótico. Nuevamente encontramos que para sesgo hacia la izquierda el valor asintótico resulta menor que uno.

En los capítulos siguientes hemos considerado modelos de reacción mediados por difusión con ambos reactivos móviles. Se ha considerado aquí una generalización del problema usualmente tratado en la literatura donde se supone que una de las especies (la minoritaria en la mayoría de las consideraciones) permanece fija en su sitio de red. Se ha supuesto aquí que ambas especies difunden en una red homogénea infinita, con dos modelos de reacción: el denominado como trampa imperfecta, en el que se asume que los tiempos característicos de la difusión y de la reacción son comparables, y el denominado de trampa dinámica en el que el proceso de reacción está mediado, además de la difusión, por la habilitación de uno de los reactivos. La principal magnitud calculada en estos modelos es la densidad de probabilidad para el tiempo de reacción. En el caso de trampa imperfecta, cuando ambos reactivos se encuentran en un sitio de red, dos procesos entran en competencia: la separación de los reactivos, con la transición de uno de ellos a un sitio vecino y la reacción de atrapamiento. Se han calculado la densidad de probabilidad de atrapamiento y la tasa de reacción locales en cada sitio de red. A partir de estas funciones se calcularon la densidad de probabilidad de atrapamiento y tasa de reacción globales, es decir con independencia del sitio en que se produzca la reacción, encontrándose en coincidencia con los resultados de la aproximación de Smoluchovski. Al considerar la concentración de la especie mayoritaria, el modelo permite dos descripciones: desde el sistema laboratorio y desde un sistema fijo a la trampa. En este último se recuperan los resultados ya conocidos dado que en este sistema los modelos de trampa móvil y trampa fija son equivalentes. En el sistema de laboratorio se obtienen resultados que pueden considerarse más realistas para la extensión de la zona de vaciamiento y la distancia al vecino más próximo. El modelo para reacción con dinámica de habilitación se desarrolló de manera similar. La diferencia radica en el proceso de atrapamiento cuando ambas especies ocupan un mismo sitio de red. En este modelo uno de los reactivos puede encontrarse en uno de dos estados: activo o inactivo. En este caso la reacción puede ser inmediata en el encuentro de los reactivos si el estado es el activo. Si el estado es inactivo entran en competencia los procesos de activación y de transición entre sitios. Resultando así encuentros que no dan lugar a la reacción. Se obtuvieron resultados analíticos en la representación de Fourier-Laplace y por inversión numérica en la representación espacio temporal. Se calcularon la densidad de probabilidad de atrapamiento y tasa de reacción locales y, por marginación, las correspondientes probabilidades globales. Se verifica en este caso también que los resultados globales son coincidentes con los obtenidos con la aproximación de Smoluchovski para el modelo con dinámica de habilitación.

Finalmente en el **Capítulo 7** se consideró el proceso de reacción en un

nuevo esquema denominado de trampa evanescente. Este esquema incluye la posibilidad de desaparición de los reactivos sin que se produzca la reacción. El proceso puede asociarse a modelos con los reactivos activados por un proceso externo como activación laser con un tiempo de estado activo finito.

El trabajo desarrollado no agota los temas tratados y abre posibilidades de trabajo futuro. Mencionamos así la inclusión de dinámicas no markovianas en los procesos de transporte. También resulta de interés la transmisión a través de más de un dominio finito. En los modelos de trampa activa la dinámica de activación se ha planteado como arbitraria. Resultará de interés considerar modelos de activación más específicos como la difusión de una tercera partícula que active o inactive al reactivo como el caso de neurotransmisores. En los modelos de trampa móvil se ha considerado una concentración inicial homogénea de la especie mayoritaria aún cuando se haya incorporado una probabilidad de transición sesgada. Resultará de interés considerar situaciones iniciales no homogéneas como pueden presentarse en reactores. Se espera contribuir a desarrollos como los enunciados en futuros trabajos.



# Apéndice A

En este apéndice se encuentran las definiciones de las transformadas integrales utilizadas [87].

## A.1. Transformadas

### A.1.1. Transformada de Fourier

Sea  $f(x)$  una función de variable real  $x$ , definimos la transformada de Fourier  $f(x)$  en la forma

$$\widehat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} f(x) dx \quad \forall k \in (-\infty, +\infty) \quad (\text{A.1.1})$$

y la correspondiente fórmula de inversión o antitransformada

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \widehat{f}(k) dk \quad (\text{A.1.2})$$

Las condiciones suficientes para la existencia de la transformada de Fourier son

- $f(x)$  y  $f'(x)$  deben ser funciones continuas a trozos en cualquier intervalo finito  $x \in (-L, L)$ .

- $\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)| dx < \infty$

- $f(x)$  es reemplazada por  $\frac{f(x^+) + f(x^-)}{2}$  si  $x$  es un punto de discontinuidad.

### Transformada discreta de Fourier

Si la variable  $x$  toma  $N$  valores que son múltiplos enteros del parámetro de red  $a$ :  $x = na$ , con  $n = 0, 1, \dots, N - 1$  y  $f(x)$  es una función periódica ( $f(x + aN) = f(x)$ ), definimos la Transformada Discreta de Fourier (DFT) como

$$\widehat{f}(k) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{ik(q)na} f(na) \quad (\text{A.1.3})$$

donde  $k(q)$  toma los valores:  $0, \frac{2\pi}{aN}, 2\frac{2\pi}{aN}, \dots, (N-1)\frac{2\pi}{aN}$ , es decir  $k(q) = \frac{2\pi}{aN}q$  con  $q = 0, 1, \dots, N - 1$ .

La fórmula de inversión o antitransformada discreta es

$$f(x) = N^{-1} \sum_{q=0}^{N-1} e^{-ik(q)x} \widehat{f}(k(q)) \quad (\text{A.1.4})$$

en el límite  $N \rightarrow \infty$  la ecuación (A.1.4) toma la forma

$$f(x) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} e^{-ikx} \widehat{f}(k) dk \quad (\text{A.1.5})$$

La generalización de las relaciones (A.1.3) y (A.1.4) a funciones periódicas en redes  $d$ -dimensionales <sup>1</sup> es directa:

$$\widehat{f}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{s}} f(a\mathbf{s}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{q})a\mathbf{s}} \quad (\text{A.1.6})$$

donde el vector  $\mathbf{k}(\mathbf{q})$  toma los valores:  $\mathbf{k}(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{aN}\mathbf{q}$ . Cada componente del vector  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_d)$  toma valores enteros entre cero y  $N - 1$ :  $q_i = 0, \dots, N - 1$ . La fórmula de inversión es

$$f(\mathbf{r}) = N^{-d} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{q})\mathbf{r}} \widehat{f}(\mathbf{k}(\mathbf{q})) \quad (\text{A.1.7})$$

en el límite  $N \rightarrow \infty$  la ecuación (A.1.7) toma la forma

$$f(\mathbf{r}) = \frac{a^d}{(2\pi)^d} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \dots \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \widehat{f}(\mathbf{k}) d^d k \quad (\text{A.1.8})$$

---

<sup>1</sup>  $f(\mathbf{r})$ , con  $\mathbf{r} = a\mathbf{r}$  y  $\mathbf{s} = (s_1, s_2, \dots, s_d)$  y  $s_i = 0, 1, \dots, N - 1$ , es periódica en una red hipercúbica  $d$ -dimensional si:  $f(s_1 + N, s_2, \dots, s_d) = f(s_1, s_2 + N, \dots, s_d), \dots, f(s_1, s_2, \dots, s_d + N)$

**A.1.2. Transformada de Laplace**

Dada una función de la variable real  $t$  definimos su transformada de Laplace  $f^L(u)$  en la forma

$$f^L = \int_0^{\infty} e^{-ut} f(t) dt \quad (\text{A.1.9})$$

donde  $u$  es la variable conjugada de  $t$  y toma valores en el plano complejo  $\mathbf{C}$ . Si la integral A.1.9 converge para  $u = u_0$  ( $u_0 \in \mathbf{R}$ ) es decir, si

$$\lim_{\substack{a \rightarrow 0 \\ b \rightarrow \infty}} \int_a^b e^{-u_0 t} f(t) dt,$$

existe, entonces converge para todo  $u$  tal que  $\mathcal{R}(u) > u_0$  y la imagen es una función analítica univaluada de  $u$  en el plano  $\mathcal{R}(u) > u_0$ .

Dada  $f^L(u)$  podemos hallar su antitransformada  $f(t)$  mediante la expresión

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{u_0 - iT}^{u_0 + iT} e^{-ut} f^L(u) du$$

donde  $u_0$  es elegido de tal forma que todos los puntos singulares de  $f^L$  se ubican a la izquierda de la línea  $\mathcal{R}(u) > u_0$  del plano complejo.



# Apéndice B

## B.1. Relación de conmutación

Queremos mostrar que

$$\sum_{x_0} G_0(x; t|x_0) \star \psi_0(x_0; u|x') = \sum_{x_0} \psi_0(x; t|x_0) \star G_0(x_0; u|x') \quad (\text{B.1.1})$$

donde

$$G_0(x; t|x_0) = \sum_{x'} \psi_0(x; t|x') \star G_0(x'; t|x_0) + \delta_{x,x_0} \delta(t - 0^+) \quad (\text{B.1.2})$$

Aquí el símbolo  $\star$  representa el producto de convolución temporal entre dos funciones<sup>1</sup>

Reemplazando la ecuación (B.1.2) en la relación (B.1.1), en la representación de Laplace<sup>2</sup>, obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{x_0} G_0(x; u|x_0) \psi_0(x_0; u|x') &= \sum_{x_0} \left[ \delta_{x,x_0} + \sum_{x''} \psi_0(x; u|x'') G_0(x''; u|x_0) \right] \psi_0(x_0; u|x') \\ &= \psi_0(x_0; u|x) + \sum_{x_0, x''} \psi_0(x; u|x'') G_0(x''; u|x_0) \psi_0(x_0; u|x') \\ &= \sum_{x''} \psi_0(x; u|x'') \left[ \sum_{x_0} G_0(x''; u|x_0) \psi_0(x_0; u|x') + \delta_{x'', x'} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.1.3})$$

La relación entre corchetes en el miembro derecho de (B.1.3) corresponde la relación de recurrencia para la función de Green, verificandose de esta manera la relación de conmutación.

<sup>1</sup>El producto de convolución temporal entre dos funciones se define como  $f(t) \star g(t) = \int_0^t dt' f(t-t')g(t')$ .

<sup>2</sup>Ver Apéndice A

## B.2. Solución del problema homogéneo

La función de Green para una RW unidimensional con saltos a primeros vecinos está dada por la ecuación (2.1.30)

$$G_0(x; t|x_0) = \sum_{x'} \lambda e^{-\lambda t} [p_d \delta_{x, x'+1} + p_i \delta_{x, x'-1}] \star G_0(x'; t|x_0) + \delta_{x, x_0} \delta(t-0^+)$$

La cual puede ser resuelta tomando transformada de Laplace en la variable temporal y transformada de Fourier en la variable espacial, obteniendo

$$\widehat{G}_0^L(k; u|x_0) = (u + \lambda) \frac{e^{ikx_0}}{u + \lambda - \lambda(p_d e^{ik} + p_i e^{-ik})} \quad (\text{B.2.1})$$

La antitransformada de Fourier para la ecuación (B.2.1) es

$$G_0^L(x; u|x_0) = \frac{(u + \lambda)}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{e^{ikx_0}}{u + \lambda - \lambda(p_d e^{ik} + p_i e^{-ik})} \quad (\text{B.2.2})$$

realizando el cambio de variable  $Z = e^{ik}$  obtenemos

$$G_0^L(x; u|x_0) = \frac{u + \lambda}{2\pi i} \oint \frac{dZ}{\lambda p_d} \frac{Z^{x_0-x}}{(Z - Z_+)(Z_- - Z)} \quad (\text{B.2.3})$$

donde

$$Z_{\pm} = \frac{1}{R_c} \left( \frac{u + \lambda}{2\lambda R_p} \pm \sqrt{\left( \frac{u + \lambda}{2\lambda R_p} \right)^2 - 1} \right) \quad (\text{B.2.4})$$

con

$$R_p = \sqrt{p_d p_i} \quad , \quad R_c = \sqrt{\frac{p_i}{p_d}} \quad (\text{B.2.5})$$

utilizando el Teorema de los residuos [88] y el circuito propuesto por Haus y Kehr [19] obtenemos

$$G_0^L(x; u|x_0) = \frac{1}{2R_p \psi_0^L(u) R^L(u)} \frac{\xi^L(u)^{|x-x_0|}}{R_c^{x-x_0}} \quad (\text{B.2.6})$$

donde

$$\psi_0^L(u) = \frac{\lambda}{u + \lambda} \quad R^L(u) = \sqrt{\left( \frac{1}{2R_p \psi_0^L(u)} \right)^2 - 1} \quad (\text{B.2.7})$$

$$\xi^L(u) = \frac{1}{2R_p \psi_0^L(u)} - R^L(u)$$

### B.3. Método de inhomogeneidad local generalizado a dos sitios de red

A continuación se realiza una extensión de los resultados obtenidos del método de inhomogeneidad local dados en la sección 3.2 para el caso particular de dos sitios de red:  $x_a$  y  $x_b$ .

La densidad de probabilidad de arribo generalizada a los sitios  $x_a$  y  $x_b$  estará dada por

$$\begin{aligned}
 G_t(x; u|x_0) &= G_0(x; u|x_0) + \\
 &+ \left[ \sum_{x'} G_t(x; u|x_a) \psi_1(x'; u|x_a) - G_t(x; u|x_a) + \delta_{x,x_a} \right] \mathbf{G}_a + \\
 &+ \left[ \sum_{x'} G_t(x; u|x_b) \psi_1(x'; u|x_b) - G_t(x; u|x_b) + \delta_{x,x_b} \right] \mathbf{G}_b
 \end{aligned} \tag{B.3.1}$$

donde

$$\begin{aligned}
 \mathbf{G}_a &= \frac{C_{bb}G_t(x_a; u|x_0) - C_{ab}G_t(x_b; u|x_0)}{C_{aa}C_{bb} - C_{ab}C_{ba}} \\
 \mathbf{G}_b &= \frac{C_{bb}G_t(x_a; u|x_0) - C_{ab}G_t(x_b; u|x_0)}{C_{aa}C_{bb} - C_{ab}C_{ba}}
 \end{aligned} \tag{B.3.2}$$

con

$$C_{kl} = G_0(x_k; u|x_l) - \sum_x G_0(x_k, u|x) \psi_1(x; u|x_k) \tag{B.3.3}$$

$\psi_1(x; u|x')$  es la densidad de probabilidad para el tiempo de transiciones descripta en la sección 3.3 y  $G_0(x; u|x_0)$  la densidad de probabilidad para el arribo de la partícula para el problema monoestado.

Si suponemos dos trampas perfectas en los sitios  $x_a = 1$  y  $x_b = n + 1$  podemos reescribir la ecuación (B.3.1) evaluada en  $x_b = n + 1$  de la siguiente manera

$$G_t^L(n + 1; u|x_0) = \frac{G_0^L(0; u|0)G_0^L(n + 1; u|x_0) - G_0^L(n + 1; u|x_0)G_0^L(0; u|x_0)}{G_0^L(0; u|x_0)G_0^L(n + 1; u|n + 1) - G_0^L(0; u|n + 1)G_0^L(n + 1; u|0)} \tag{B.3.4}$$

### B.4. Problema homogéneo multiestado

La matriz de transición para el problema homogéneo multiestado está dada por la matriz de Hopping

$$H_{i,i_0}^0 = \begin{pmatrix} \psi_0(x; t|x') & \phi_a(t) & f_{ac}(t) & \Psi_0(x; t|x') \\ f_{ca}(t) & \Psi_0(x; t|x') & \psi_0(x; t|x') & \phi_c(t) \end{pmatrix} \quad (\text{B.4.1})$$

con

$$\begin{aligned} \psi_0(x; t|x') &= [p_d \delta_{x,x'+1} + p_i \delta_{x,x'-1}] \lambda e^{-\lambda t} & \Psi(x; t|x') &= e^{-\lambda t} \\ f_{i,j}(t) &= \mu_j e^{-\mu_j t} & \phi_j(t) &= e^{-\mu_j t} \end{aligned} \quad (\text{B.4.2})$$

La función de Green del problema homogéneo multiestado queda determinada en la representación de Fourier-Laplace por

$$G_{i,i_0}^0(k; u|x_0) = [\mathbf{I} - H^0(k; u|x_0)]^{-1} e^{-ikx_0} \quad (\text{B.4.3})$$

donde

$$[\mathbf{I} - H^0(k; u|x_0)]^{-1} = \Delta^{-1} \begin{pmatrix} \frac{1 - \lambda \widehat{p}(k)}{u + \lambda + \mu_c} & \frac{\mu_c}{u + \lambda + \mu_c} \\ \frac{\mu_a}{u + \lambda + \mu_a} & \frac{1 - \lambda \widehat{p}(k)}{u + \lambda + \mu_a} \end{pmatrix} \quad (\text{B.4.4})$$

con

$$\begin{aligned} \Delta^{-1} &= \frac{(u + \lambda)(u + \lambda + \mu)}{(u + \lambda + \mu_a)(u + \lambda + \mu_c)} (1 - p\psi)(1 - p\psi_+) \\ p\psi &= \frac{1 - \lambda \widehat{p}(k)}{u + \lambda} & p\psi_+ &= \frac{1 - \lambda \widehat{p}(k)}{u + \lambda + \mu} \\ \widehat{p}(k) &= p_d e^{ik} + p_i e^{-ik} \end{aligned} \quad (\text{B.4.5})$$

La solución en el espacio de Laplace viene dada por

$$G_{i,i_0}^0(x; u|x_0) = \frac{1}{4R_p \lambda \phi_0^L(u)} \begin{pmatrix} g_+^L(u)(x; u|x_0) & g_-^L(u)(x; u|x_0) \\ g_-^L(u)(x; u|x_0) & g_+^L(u)(x; u|x_0) \end{pmatrix} \quad (\text{B.4.6})$$

donde

$$\phi_0^{-1}(u + \mu) = u + \lambda + \mu \quad g_{\pm}^L(x; u|x_0) = R_c^{(x-x_0)} \left[ \frac{\xi^L(u)^{|x-x_0|}}{R} \pm \frac{\xi_+^L(u)^{|x-x_0|}}{R_+} \right]$$

$$R_+(u) = \sqrt{\left( \frac{u + 2\mu + \lambda}{2R_p\lambda} \right)^2 - 1} \quad \xi_+(u) = \frac{u + 2\mu + \lambda}{2R_p\lambda} - R_+(u)$$
(B.4.7)

## B.5. Inhomogeneidad local para proceso multieestado

Sea

$$G_{i,i_0}^t(x, u|x_0) = \sum_{x',j} H_{i,j}^1(x; u|x') G_{j,i_0}^t(x'; u|x_0) + \delta_{i,i_0} \delta_{x,x_0} \quad (\text{B.5.1})$$

la función de Green para el problema multieestado inhomogéneo en el espacio de Laplace, donde  $H_{i,j}^1(x; u|x')$  es la matriz de Hopping o matriz de transición.

La densidad de probabilidad de arribo generalizada a los sitios  $x_a$  y  $x_b$  estará dada por

$$\begin{aligned} G_{i,i_0}^t(x, u|x_0) &= \sum_{x',j} H_{i,j}^1(x; u|x') G_{j,i_0}^t(x'; u|x_0) + \delta_{i,i_0} \delta_{x,x_0} \\ &= \sum_{x',j} H_{i,j}^0(x; u|x') G_{j,i_0}^t(x'; u|x_0) + \delta_{i,i_0} \delta_{x,x_0} + \\ &+ \sum_j [H_{i,j}^1(x; u|x_a) - H_{i,j}^0(x; u|x_a)] G_{j,i_0}^t(x_a; u|x_0) + \\ &+ \sum_j [H_{i,j}^1(x; u|x_b) - H_{i,j}^0(x; u|x_b)] G_{j,i_0}^t(x_b; u|x_0). \end{aligned} \quad (\text{B.5.2})$$

donde  $H^0$  la matriz de transición para el problema homogéneo multieestado.

Si definimos

$$\chi_{i,j}(x; u|x') = G_{i,j}^0(x; u|x') - \sum_{l,x_i} G_{i,l}^0(x; u|x_i) H_{l,j}^{(1)}(x_i; u|x') \quad (\text{B.5.3})$$

entonces

$$\begin{aligned} G_{i,i_0}^t(x_a; u|x_0) &= \sum_l \chi_{i,l}^{-1}(x_a; u|x_a) [G_{l,i_0}^0(x_a; u|x_0) - \sum_k \chi_{l,k}(x_a; u|x_b) G_{k,i_0}^t(x_b; u|x_0)] \\ G_{i,i_0}^t(x_b; u|x_0) &= \sum_l \chi_{i,l}^{-1}(x_b; u|x_b) [G_{l,i_0}^0(x_b; u|x_0) - \sum_k \chi_{l,k}(x_b; u|x_a) G_{k,i_0}^t(x_a; u|x_0)] \end{aligned} \quad (\text{B.5.4})$$

obteniendo

$$\begin{aligned} G_{i,i_0}^t(x_a; u|x_0) &= S_{i,i_0}^{-1}(x_a; u|x_b) G_{i,i_0}^t(x_a; u|x_0) + R_{i,i_0}^{-1}(x_b; u|x_b) G_{i,i_0}^t(x_b; u|x_0) \\ G_{i,i_0}^t(x_b; u|x_0) &= S_{i,i_0}^{-1}(x_a; u|x_b) G_{i,i_0}^t(x_a; u|x_0) + R_{i,i_0}^{-1}(x_b; u|x_b) G_{i,i_0}^t(x_b; u|x_0) \end{aligned} \quad (\text{B.5.5})$$

con las siguientes definiciones

$$\begin{aligned} R_{i,i_0}(x_b; u|x_b) &= \chi_{i,i_0}(x_b; u|x_b) - \chi_{i,i_0}(x_b; u|x_0) \chi_{i,i_0}^{-1}(x_a; u|x_a) \chi_{i,i_0}(x_a; u|x_b) \\ S_{i,i_0}(x_b; u|x_b) &= \chi_{i,i_0}(x_a; u|x_b) - \chi_{i,i_0}(x_a; u|x_a) \chi_{i,i_0}^{-1}(x_b; u|x_b) \chi_{i,i_0}(x_b; u|x_b) \end{aligned} \quad (\text{B.5.6})$$

La función del Green estará dada entonces por

$$\begin{aligned} G_{i,i_0}^t(x, u|x_0) &= G_{i,i_0}^0(x, u|x_0) + [\mathbf{I}\delta_{x,x_a} - \chi_{i,i_0}(x_a, u|x_0)] G_{i,i_0}^t(x_a, u|x_0) + \\ &\quad + [\mathbf{I}\delta_{x,x_b} - \chi_{i,i_0}(x_b, u|x_0)] G_{i,i_0}^t(x_b, u|x_0) \end{aligned} \quad (\text{B.5.7})$$

## B.6. Resolución de la relación de recurrencia para el proceso de reacción para trampa móvil

La función de Green para el problema con atrapamiento es

$$G_t(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_0} \delta_{\mathbf{y}, \mathbf{y}_0} + \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; t|\mathbf{x}', \mathbf{y}') \star G_t(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; t|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \quad (\text{B.6.1})$$

Sea la siguiente relación

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') G_t(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= G_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \\ &\sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1; u|\mathbf{x}, \mathbf{y}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') G_t(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (\text{B.6.2})$$

donde  $G_0$  es la función de Green del problema homogéneo definido en el **Capítulo 2**.

Teniendo en cuenta la relación (5.3.7) y el método de inhomogeneidad local [21, 22, 23], podemos reescribir el segundo miembro de la derecha en la relación (B.6.2) de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1; u|\mathbf{x}, \mathbf{y}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') G_t(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \\ \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1; u|\mathbf{x}, \mathbf{y}) \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') G_t(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \\ \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1; u|\mathbf{x}, \mathbf{y}) [\psi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') - \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}')] G_t(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (\text{B.6.3})$$

Si el atrapamiento es imperfecto, usando la relación de recurrencia (B.1.1) y la relación (B.6.2) obtenemos

$$\begin{aligned} G_t^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= G_0^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \delta_{x,y} \xi_r^L(u + \lambda) G_t^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\ &\quad - \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \delta_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \xi_r^L(u + \lambda) G_0^L(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') G_t^L(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (\text{B.6.4})$$

donde hemos usado que

$$\psi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{x}') - \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{x}') = -\xi_r(u + \lambda) \psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}', \mathbf{x}') \quad (\text{B.6.5})$$

donde  $\xi_r$  es la dada en la definición **Definición 3.2**.

Si el atrapamiento es perfecto, entonces  $\psi_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; t) = \mathbf{0}$ . A partir de este supuesto, utilizando la relación de recurrencia (B.1.1) y la relación (B.6.2) obtenemos

$$\begin{aligned}
G_t(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} G_t(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\
&\quad - \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \delta_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, u | \mathbf{x}', \mathbf{y}') G_t(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)
\end{aligned} \tag{B.6.6}$$

## B.7. Cálculo de las integrales auxiliares

### B.7.1. Proceso de reacción

Sea

$$\begin{aligned}
\widehat{G}_r^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \widehat{G}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\
&\quad - \frac{\widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_T; u)} \xi_r^L(u + \lambda) \widehat{E}_r(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)
\end{aligned} \tag{B.7.1}$$

la función de Green para el problema de reacción definida en la ecuación (5.3.12). Aquí se ha utilizado la siguiente definición para la integral auxiliar

$$\widehat{E}_r(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} G_r(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \tag{B.7.2}$$

Reemplazando la ecuación (B.7.1) en (B.7.2)

$$\begin{aligned}
\widehat{E}_r^L(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} \widehat{G}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\
&\quad - \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} \frac{\widehat{\psi}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u)} \xi_r^L(u + \lambda) \widehat{E}_r(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)
\end{aligned} \tag{B.7.3}$$

haciendo uso de la relación (5.2.4) obtenemos

$$\begin{aligned}
\widehat{E}_r(\mathbf{k}; u | \mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= \left[ 1 + \xi_r^L(u + \lambda) \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} \frac{\widehat{\psi}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u)}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u)} \right] \\
&= \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\varphi \mathbf{x}_0} e^{i(\mathbf{k} - \varphi) \mathbf{y}_0}}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u)}
\end{aligned} \tag{B.7.4}$$

Finalmente

$$\widehat{E}_r^L(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}_0} I(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)}{\Xi_r^L(u + \lambda) + \xi_r^L(u + \lambda) I(\mathbf{k}; u|\mathbf{0})} \quad (\text{B.7.5})$$

donde se ha definido la integral auxiliar  $I(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0)$  como

$$I(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = \int_0^{2\pi} \cdots \int_0^{2\pi} \frac{d^d \varphi}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\varphi(\mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)}}{1 - \widehat{\psi}_0^L(\varphi, \mathbf{k} - \varphi; u)} \quad (\text{B.7.6})$$

### B.7.2. Tiempo del primer encuentro

Sea

$$\begin{aligned} G_p(\mathbf{x}, \mathbf{y}, u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) &= G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) + \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{y}} G_p(\mathbf{x}, \mathbf{y}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) - \\ &\quad - \sum_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} \delta_{\mathbf{x}', \mathbf{y}'} G_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, u|\mathbf{x}', \mathbf{y}') G_p(\mathbf{x}', \mathbf{y}'; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \end{aligned} \quad (\text{B.7.7})$$

la función de Green para el problema del primer encuentro definida en la ecuación (5.3.12). De la misma manera que en la sección anterior, reemplazando (B.7.7) en (B.7.2) y haciendo uso de la relación (5.2.2), finalmente obtenemos

$$\widehat{E}_p^{(1) L}(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}_0} \frac{I(\mathbf{k}; u|\mathbf{x}_0 - \mathbf{y}_0)}{I(\mathbf{k}; u|\mathbf{0})} \quad (\text{B.7.8})$$



# Bibliografía

- [1] O. Miramontes. Order-disorder transitions in the behavior of ant societies. *Complexity*, 1(3):56-60 (1995).
- [2] Arthur, W. B. (Editor) (1997). *The Economy as an Evolving Complex System II : Proceedings*. (Santa Fe Institute Studies in the Sciences of Complexity, Vol 27). Addison-Wesley Pub Co.
- [3] G.Nicolis,I. Prigogine and G.Nocolis. *Exploring Complexity* (1989).
- [4] B.J. Cole. Short-term activity cycles in ants: generation of periodicity by worker interaction, *Am. Nat.* 137: 244. (1991).
- [5] J.M DeCastro. The relationship of cognitive restraint to the spontaneous food and fluid intake of free-living humans. *Physiology and Behaviour* 57(2):286. (1995).
- [6] N.G. Van Kampen, *Stochastic processes in Physics and Chemistry* -3er edition, North Holland. Elsevier (2007).
- [7] M.O. Cáseres, *Elementos de estadística de no equilibrio y sus aplicaciones al transporte difusivo*. Reverté (2003).
- [8] C.W.Gardiner, *Handbook of stochastic methods*, Berlin, Springer-verlag (1985).
- [9] L.E. Reichl, *A modern course in statistical physics*, second edition, Austin, Edward Arnold Publ. Ltd. (1992).
- [10] Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*, third edition, McGraw-Hill, pag. 166: system reliability.
- [11] G.H.Weiss, *Aspects and applications of random Walk*, Amsterdam, North Holland (1994).
- [12] G.A. Truskey, F. Yuan, D.F. Katz. *Transport Phenomena in Biological Systems*. Duke University, Durham, NC.(2004).
- [13] R. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* 29, 129 (1917). 14 orden

- [14] E.W.Montroll and G.H.Weiss, *J. Math. Phys.* 6 (1965).
- [15] C. Aslangul, *J. Stat. Phys.* 94, 219 (1999).
- [16] M.A. Ré, *Anales AFA*. Vol 11 (1999)
- [17] F.C.Collins and G.E. Kimball, *J.Colloid Sci*, 4425 (1949).
- [18] Polya, *Math.Ann*,84,149 (1921).
- [19] J.W. Haus and K.W. Kehr, *Physics Reports*. 15 (1987).
- [20] C. Budde, Tesis Doctoral: Aplicaciones de Caminatas Aleatorias con Estados Internos Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, 1995.
- [21] M. Cáseres, C. E.Budde and M. Ré, *Phys. Rev E* 52, 3465 (1995).
- [22] C.E.Budde, M.O.Cáseres and M.A.Ré, *Europhys Lett.* 32,205 (1995).
- [23] M.A.Ré, C.E. Budde and M.O.Cáseres, *Phys. Rev E* 54, 4427 (1996).
- [24] S.H. Glarum. *J. Chem. Phys*, 33, 1371 (1960).
- [25] C. A. Condat, *Z. Phys. B* 77, 313 (1989).
- [26] G.Honig, U. Hirdes, *Journal of Computational and Applied Mathematics* 10 (1984).
- [27] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W.T.Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77. The art of scientific computing* . Second edition (1992).
- [28] E.W. Montroll and B.J. West, *Fluctuation Phenomena*, eds. E.w. Montroll and J.L. Lebowitz , North-Holland. Amsterdam, (1979).
- [29] R.E.Dickerson and I. Geis. *The structure and action of proteins*. Harper and Row, New York (1969).
- [30] R.H. Austin, K.W. Beeson, L. Eisentein, H. Frauenfelder and I.C. Gunsalus. *Biochemistry* 14, 5355 (1975).
- [31] F. Bartumeus, M.G.E. Da Luz, G.M. Viswanathan and J. Catalan. *Ecological Society of America*. Vol 86, 11-(2005).
- [32] F. Bertumeus and J. Catalan. *J. Phys. A: Math. theor.* 42 (2009).
- [33] A. Nitzan and M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* 98,1765 (1994).
- [34] G.H.Weiss and R.J.Rubin, *Adv. in Chem. Phys.* 52 (1983) 363.
- [35] D.P.Prato and P.Pury, *Physica A*, 152: 1261-1273 (1989).

- [36] J.E.E.Tunaley,Phys.Rev.Lett.33 (1974).
- [37] F. Rojo, C. E. Budde and H. S. Wio, Optimal Intermittent Search Strategies, J. Phys. A: Math. Theor. 42 (2009).
- [38] J.L.Spouge, A. Szabo and G.H.Weiss, Phys. Rev. E 54, 4427 (1996).
- [39] D.R Cox, Renewal Theory, Wiley, New York. 1962.
- [40] M. A. Ré y C. E. Budde, Anales AFA 10, 33 (1998).
- [41] S.Render, A guide to First-passage Processes,Cambridge University Press, (2001).
- [42] J.T. Chuang, K B Eisenthal, Studies of excited state charge-transfer interactions with picosecond.
- [43] A.Tsurui and S. Osaki. Stochastic Processes and their Applications 4 (1976).
- [44] A. J. F. Siegert. On the first passage time probability problem. Phys. Rev, 81, pp. 617-623. North-Holland (1951).
- [45] M.A.Ré and C.E.Budde, Phys. Rev.E. 61,1110 (2000).
- [46] M.O.Cáseres and H.S.Wio, Z Phys.B, Cond Matt. 54, 175 (1984).
- [47] M.O.Cáseres, Phys. Rev. A 33, 647 (1986).
- [48] M. Rodriguez, L. Pesquera, M. San Miguel and J. Sancho, J. Stat. Phys. 40: 669 (1985).
- [49] A.K. Harrison and R. Zwanzig, Phys. Rev. A 32 1072 (1985).
- [50] C.R. Doering and J.C. Gadoua, Phys. Rev. Lett. 69: 2318 (1992).
- [51] S. D. Druger, M. A. Ratner, and A. Nitzan, Phys.Rev. B 31, 3939 (1985).
- [52] R. F. Loring, J. Chem. Phys. 94, 1505 (1991).
- [53] D. Beece, L. Eisenstein, H. Frauenfelder, D. Good,M. C. Marden, L. Reinisch, A. H. Reynolds, L. B.Sorensen, and K. T. Yue, Biochemistry 19, 5147 (1980).
- [54] O. Benichou, M. Coppey, M. Moreau, P.H Suet and R. Voituriez, Phys. Rev. Lett. 94.
- [55] A. Bar-Haim y J. Klafter, Phys. Rev. E 60, 2254 (1999).
- [56] B. Gaveau y M. Moreau, Phys. Lett. A 211, 331 (1996).

- [57] M.A. Ré, *Anales A.F.A.* Vol 18 (2006).
- [58] N. C. Bustos. *Tesina: Ganancia en transmisión en medios fluctuantes.* Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, 2007.
- [59] J.C.Charpentier ,*Adv. Chem. Eng.* 11,1 (1981).
- [60] H.Nakatani and H.B.Dunfort,*J. Phys. Chem.* 83, 2662 (1979).
- [61] S.A.Rice, *Biophys. J.* 29,64 (1980).
- [62] J. T. Bendler and M. F. Shlesinger, in *The Wonderful World of Stochastics*, edited by M. F. Shlesinger and G. H. Weiss (Elsevier, Amsterdam, 1985).
- [63] R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 22, 1349 (1954).
- [64] K. Razi Naqvi, K.J. Mork and S. Walderstrom, *J. Phys. Chem.* 84, 1315 (1980).
- [65] K. Razi Naqvi, S. Walderstrom and K.J. Mork, *J. Phys. Chem.* 86, 4750 (1980).
- [66] S.A.Rice, *Diffusion-Limited Reactions. Chemical Kinetics*, vol 25. Elsevier, Amsterdam (1985).
- [67] J.L.Spouge, *J. Virology.* 68,1782 (1999).
- [68] A. D. Sánchez, M.A. Rodríguez and H. S.Wio. *Phys. Rev. E*, 57.(1998).
- [69] M. A. RE y D. P. Prato. *Anales AFA.* Vol 11. (1999).
- [70] M.A.Ré y C.E.Budde. *Anales AFA.* vol 9, 6-12. (1998)
- [71] M.A.Ré and C.E.Budde. *Phys. Rev* (1999).
- [72] Gillespie, D. T. (1982). *Am. J. Phys.*, 51.
- [73] H.Taitelbaum, R. Kopelman, G.H.Weiss and S. Halvin. *Phys Rev A* , vol 41 (1990).
- [74] S.Torquato, B. Lu, and J. Rubinstein. *J. Phys A: Math. Gen.* 23 (1990).
- [75] D. Ben-Avraham, G. Weiss, *Phys. Rev. A* 39, 12, 6436 (1989).
- [76] S.Redner, D. Ben-Avraham, *J. Phys. A* 23, L1169 (1990).
- [77] P. Hertz. *Math. Ann.* 67 387 (1909).
- [78] S. Chandrasekhar . *Rev. Mod. Phys.* 15 1 (1943).

- [79] B. A. Cornell, J. Middlehurst and N.S Parker. *J. Colloid Interface Sci.* 81 280. (1981).
- [80] M.A. Ré, *Anales A.F.A* 18,42 (2007).
- [81] J.L.Spouge, *Phys. Rev. E.* 55, 421 (1997).
- [82] E Abad, S B Yuste, K Lindenberg, *Phys. Rev. E* 86061120 (2012).
- [83] S.B.Yuste, E.Abad, Katja Lindenberg, *Phys. Rev. Lett. PRL* 110,220603 (2013).
- [84] H. Sano and M. Tachiya, *J. Chem. Phys.* 71, 1276 (1979).
- [85] E. Kotomin and V. Kuzovkov, in *Modern Aspects of Diffusion-Controlled Reactions*, *Comprehensive Chemical Kinetics*, edited by R. G. Compton and G. Hancock (Elsevier, Amsterdam, 1996), Vol.34. laser pulses, *J. Chem. Phys.* 62 2213 (1975).
- [86] R.M.Noyes, *Prog.React. Kinet.*1,129 (1961). *World of Stochastics*, edited by M. F. Shlesinger y G. H. Weiss, Elsevier, Amsterdam (1985).
- [87] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York, 1965.
- [88] R. Churchill, J. Brown. *Variable compleja y aplicaciones*. McGraw-Hill (1992).
- [89] Natalia C. Bustos y Miguel A. Ré, *Anales AFA*. Vol 25 Núm 4 (2014).
- [90] Natalia C .Bustos y Miguel A. Ré, *Anales AFA*. Vol 26 Núm 1 (2015).
- [91] Miguel A. Re y Natalia C. Bustos, *Papers in Physics*, Vol. 7. (2015)
- [92] Natalia C. Bustos y Miguel A. Ré, *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 5,\*-\*(2017).