

# Atrapamiento con Tasa de Absorción Finita: II- Densidad de Probabilidad de Absorción y Probabilidad de Supervivencia

Miguel A. Ré y Carlos E. Budde

Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba  
Ciudad Universitaria - (5010) - Córdoba - Argentina  
e-mail: [re@roble.fs.uncor.edu](mailto:re@roble.fs.uncor.edu)

Se calculan la Densidad de Probabilidad de Absorción, la tasa de reacción y la Probabilidad de Supervivencia para el problema de atrapamiento en redes con tasa de absorción finita (se incluye el caso límite de tasa infinita). El método de resolución propuesto se basa en la consideración de una caminata aleatoria de tiempo continuo en presencia de una inhomogeneidad local. Las densidades de tiempo de pausa y tiempo de pausa para el primer salto, correspondiente al sitio trampa (la inhomogeneidad), se determinan en una comunicación presentada simultáneamente.

Creemos que la inclusión de una densidad de tiempo de pausa para el primer salto en el sitio trampa no ha sido convenientemente considerada hasta el presente, a pesar de su importancia en la teoría de caminatas aleatorias de tiempo continuo. Señalamos aquí que esta magnitud permite considerar correctamente la contribución de la concentración inicial de caminantes en el sitio trampa al cálculo de la densidad de probabilidad de absorción, tasa de reacción y probabilidad de supervivencia; en particular a tiempos cortos.

El método propuesto se aplica igualmente al problema infinito y al problema semi-infinito, permitiendo el tratamiento de situaciones en que la difusión es no markoviana en una red de dimensión arbitraria. Los resultados para el problema con tasa de absorción finita quedan expresados en términos de las respectivas soluciones para el problema con tasa infinita. Estas relaciones pueden extenderse además al problema con difusión en un espacio continuo.

The Absorption Probability Density, reaction rate and Survival Probability are determined for a trapping problem in a lattice with a finite absorption rate (the infinite limit for the absorption rate is included). The proposed method of solution is based upon the model of a continuous time random walk (CTRW) in the presence of a local inhomogeneity. The waiting time density and waiting time density for the first jump at the trapping site (the inhomogeneity) are determined in a simultaneous communication.

In particular we feel that this aspect, the inclusion of a waiting time density for the first jump at the trapping site, has not been conveniently considered till the present time in spite of its importance in the continuous time random walk theory. We point out here that this magnitude allows us to correctly consider the contribution from the initial walker concentration at the trapping site to the calculation of the absorption probability density, reaction rate and survival probability, particularly at short times.

The proposal equally applies to both the infinite and the semi-infinite problem and lets us consider non markovian diffusion in a general dimension lattice. The results for the problem with finite absorption rate are expressed in terms of the corresponding magnitudes for the problem with infinite absorption rate. We think too that these relations could be extended to the diffusion in a continuous space problem.

Pacs N<sup>o</sup> 05.40+j; 05.60.+w; 02.50+Ey; 82.20 Fd

## 1 INTRODUCCIÓN

Supongamos una reacción en la que dos especies  $A$  y  $B$  producen en su encuentro una tercera especie  $C$ . Cuando el desplazamiento de una de las especies  $A$  o  $B$  (o de ambas) corresponde a un proceso difusivo, denominamos al proceso de "reacción mediado por difusión". Este esquema de reacciones químicas encuentra diversas aplicaciones en la física<sup>(1)</sup> o la biología<sup>(2,3)</sup> y puede plantearse como un problema de atrapamiento o captura. Cuando una de las especies está presente en bajas concentraciones denominamos

las reacciones como pseudo-unimoleculares. Dos situaciones extremas pueden distinguirse en este caso: la especie mayoritaria efectúa el desplazamiento mientras la especie minoritaria permanece fija y el extremo opuesto en que la especie minoritaria se mueve entre trampas fijas. El problema que aquí consideramos se enmarca en el primer caso.

Collins y Kimball<sup>(4)</sup> han incluido un tiempo de reacción finito en el modelo de Smoluchowski<sup>(5)</sup> sustituyendo la condición de contorno absorbente sobre la esfera que representa la especie minoritaria por una condición radiativa. Denominamos a la propuesta de

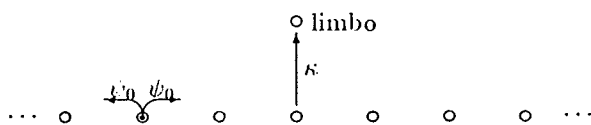


Figura 1: RW en una red unidimensional infinita en presencia de una trampa. El proceso de absorción puede modelarse como un salto del caminante al estado "limbo", del que no puede retornar.  $\kappa$  corresponde a la tasa de transición del sitio trampa al estado "limbo".

Collins y Kimball el modelo de "trampa imperfecta" y, por contraposición, al problema de frontera absorbente como de "trampa perfecta". El modelo de trampa imperfecta permite además que las especies  $A$  y  $B$  se separen sin que la reacción tenga lugar luego de un encuentro.

Un problema equivalente en redes fue propuesto por Glarum<sup>(6)</sup> en un modelo de relajación dieléctrica mediada por difusión de defectos para explicar el apartamiento de la respuesta Debye<sup>(7)</sup> en aluros alcalinos. Condat<sup>(8)</sup> incluyó un tiempo de relajación finito en el encuentro dipolo-defecto usando el modelo de trampa imperfecta. La formulación de Condat asume una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) en una red unidimensional con saltos a primeros vecinos y densidad de tiempo de pausa exponencial.

En esta comunicación presentamos la resolución del problema de trampa imperfecta basado en la formulación de Montroll y Weiss<sup>(13)</sup> para CTRW incluyendo la trampa como una inhomogeneidad local<sup>(10,11)</sup>. El tratamiento que aquí efectuamos permite considerar procesos de difusión en general no markovianos en redes de dimensión arbitraria.

Supongamos una red homogénea infinita, cuya versión unidimensional se ilustra en la figura 1 y un conjunto de caminantes (los defectos en el modelo de Glarum) distribuidos inicialmente en la red con concentración  $c_0(\vec{s})$ . Cada caminante puede efectuar en forma independiente una CTRW con una densidad de probabilidad de saltos  $v_0(\vec{s}, \vec{s}'; t)$ , tal que  $\psi_0(\vec{s}, \vec{s}'; t)dt$  determina la probabilidad de que se produzca una transición de  $\vec{s}'$  a  $\vec{s}$  entre  $t$  y  $t + dt$ , supuesto que el caminante llegó a  $\vec{s}'$  en  $t = 0$ . Se incluye en el modelo la presencia de una trampa en el sitio  $\vec{s}_1$  suponiendo que la probabilidad de escape (transición a otro sitio de red) está determinada por una densidad  $\psi_1(\vec{s}, \vec{s}_1; t)$ . Mientras el caminante ocupa el sitio  $\vec{s}_1$ , puede además ser atrapado con una probabilidad por unidad de tiempo  $\kappa$  finita. El atrapamiento del caminante se representa como una transición a un estado de limbo en el lenguaje de van Kampen<sup>(12)</sup>, abandonando la red.

La formulación del modelo requiere la especificación

de la densidad de probabilidad de escape del sitio trampa y la densidad de probabilidad de atrapamiento (transición al limbo) al cabo de un tiempo  $t$  de que el caminante ha arribado a  $\vec{s}_1$ . Ambas magnitudes han sido determinadas en una comunicación presentada simultáneamente<sup>(14)</sup>, que denominaremos aquí CI.

Un aspecto no considerado hasta el presente en el problema de atrapamiento es la inclusión de la densidad de probabilidad de transiciones para el primer salto, aún cuando su importancia en la teoría de CTRW ha sido señalada por Tunaley<sup>(15)</sup>. Encontramos en CI que aún en una caminata con densidad de tiempos de pausa (WTD) exponencial, en el sitio trampa las densidades de probabilidad de escape o transición al limbo son diferentes para el primer salto ( $\vec{s}_1$  posición del caminante en  $t = 0$ ) de las correspondientes a los saltos restantes.

## 2 Inhomogeneidad Local

Supongamos una CTRW separable en una red homogénea infinita (sin trampas presentes)

$$\psi_0(\vec{s}, \vec{s}'; t) = p(\vec{s}, \vec{s}') \psi_0(t) \quad (1)$$

La suposición de proceso separable, si bien no resulta esencial para la formulación del modelo, simplifica las expresiones que se obtienen, permitiendo resaltar sus aspectos más importantes.

La densidad de probabilidad de arribo al sitio  $\vec{s}$  al tiempo  $t$  satisface la relación de recurrencia

$$R(\vec{s}, \vec{s}_0; t) = v_0(\vec{s} - \vec{s}_0; t) + \int_0^t dt' \sum_{\vec{s}'} \psi_0(\vec{s} - \vec{s}'; t - t') R(\vec{s}' - \vec{s}_0; t') \quad (2)$$

donde  $v_0(\vec{s} - \vec{s}_0; t)$  es la densidad de probabilidad de saltar de  $\vec{s}_0$  a  $\vec{s}$  en el primer salto; siendo  $\vec{s}_0$  la posición inicial del caminante. La suposición de proceso separable nos permite expresar

$$v_0(\vec{s} - \vec{s}_0; t) = p(\vec{s} - \vec{s}_0) v_0(t) \quad (3)$$

Tomando transformada de Fourier espacial y Laplace temporal en (2) obtenemos

$$R(\vec{k}; u) = \frac{v_0(\vec{k}; u)}{1 - v_0(\vec{k}; u)} \quad (4)$$

Adoptamos la convención de distinguir la representación de una función por sus argumentos:  $\vec{s} \rightarrow \vec{k}$  para Fourier y  $t \rightarrow u$  para Laplace.

La probabilidad de encontrar al caminante en el sitio  $\vec{s}$  al tiempo  $t$  puede obtenerse mediante

$$P(\vec{s} - \vec{s}_0; t) = \Upsilon_0(t) \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0} + \int_0^t dt' \Psi_0(t - t') R(\vec{s} - \vec{s}_0; t') \quad (5)$$

supuesto que en  $t = 0$ , el caminante se encontraba en  $\bar{s}_0$ . En (5)  $\Psi_0(t)$  es la probabilidad de que el caminante permanezca durante un tiempo mayor que  $t$  en un dado sitio de red (SJP)

$$\Psi_0(t) = \int_t^\infty dt' \psi_0(t') \quad (6)$$

y  $\Upsilon_0(t)$  la SJP para el primer salto

$$\Upsilon_0(t) = \int_0^\infty dt' v_0(t') \quad (7)$$

La ecuación (5) puede expresarse en la representación de Fourier-Laplace como

$$P(\vec{k}; u) = \Psi_0(u) \frac{v_0(\vec{k}; u)}{1 - \psi_0(\vec{k}; u)} + \Upsilon_0(u) \quad (8)$$

Frecuentemente se asume la sincronización con el primer salto: el instante  $t = 0$  coincide con la transición al sitio  $\bar{s}_0$ . Bajo esta hipótesis podemos elegir como primera transición la que sigue a la ocurrida en  $t = 0$ <sup>(16)</sup>

$$v_0(\vec{s} - \bar{s}_0; t) = \psi_0(\vec{s} - \bar{s}_0; t) \quad (9)$$

en cuyo caso la densidad de probabilidad de arribo resulta

$$R^S(\vec{k}; u) = \frac{\psi_0(\vec{k}; u)}{1 - \psi_0(\vec{k}; u)} \quad (10)$$

o considerar como primera transición la que se produce en  $t = 0$

$$v_0(\vec{s} - \bar{s}_0; t) = \delta_{\vec{s}, \bar{s}_0} \delta(t - 0^+) \quad (11)$$

que da la densidad de probabilidad de arribo

$$G(\vec{k}; u) = [1 - \psi_0(\vec{k}; u)]^{-1} \quad (12)$$

Esta última expresión nos da la función de Green del problema. En ambos casos obtenemos para la probabilidad condicional definida en (5)

$$P^G(\vec{s} - \bar{s}_0; t) = \int_0^t dt' \Psi_0(t - t') G(\vec{s} - \bar{s}_0; t') \quad (13)$$

La Densidad de Probabilidad para el Tiempo del Primer Pasaje (FPTD) puede calcularse generalizando la relación propuesta en<sup>(16)</sup> a una CTRW no markoviana

$$P(\vec{s} - \bar{s}_0; t) = \Upsilon_0(t) \delta_{\vec{s}, \bar{s}_0} + \int_0^t dt' P^G(\vec{0}; t - t') F(\vec{s} - \bar{s}_0; t') \quad (14)$$

Nótese la diferencia entre la probabilidad condicional en el miembro izquierdo y la correspondiente magnitud en el integrando, obtenida bajo la hipótesis de sincronización. Esta distinción desaparece si suponemos

un proceso markoviano. Haciendo uso de (5) y (13) obtenemos

$$F(\vec{s} - \bar{s}_0; u) = \frac{R(\vec{s} - \bar{s}_0; u)}{G(\vec{0}; u)} \quad (15)$$

Si consideramos el primer pasaje bajo la hipótesis de sincronización (9) obtenemos de (10)

$$F^S(\vec{s} - \bar{s}_0; u) = \frac{R^S(\vec{s} - \bar{s}_0; u)}{G(\vec{0}; u)} \quad (16)$$

en tanto que si suponemos (11) obtenemos de (12)

$$F^G(\vec{s} - \bar{s}_0; u) = \frac{G(\vec{s} - \bar{s}_0; u)}{G(\vec{0}; u)} \quad (17)$$

Esta última expresión es la conocida fórmula de Siegert<sup>(17)</sup> para la FPTD en CTRW. Por otra parte, de (16) evaluada en  $\vec{s} = \bar{s}_0$ , obtenemos la densidad de probabilidad del tiempo de retorno al origen.

Hasta aquí los resultados de lo que denominaremos el problema homogéneo equivalente, en el que no hemos asumido la presencia de sitios trampa. Incluimos ahora la presencia de una trampa perfecta en la posición  $\bar{s}_1$  suponiendo que las densidades de probabilidad de escape y de permanencia son

$$\psi_1(t) = v_1(t) = \Psi_1(t) = \Upsilon_1(t) = 0 \quad (18)$$

consistente con la suposición de que la partícula pasa al estado de limbo en el mismo instante que arriba a  $\bar{s}_1$ . El subíndice 1 en las magnitudes (18) indica que las mismas corresponden al sitio  $\bar{s}_1$ , suponiendo que en los demás sitios se mantienen las condiciones del problema homogéneo equivalente (1), (3), (6) y (7).

Bajo estas suposiciones la relación de recurrencia (2) para el modelo de trampa perfecta resulta

$$R^P(\vec{s}, \bar{s}_0; u) = v(\vec{s} - \bar{s}_0; u) + \sum_{\vec{s}' \neq \bar{s}_1} \psi_0(\vec{s} - \vec{s}'; u) R^P(\vec{s}' - \bar{s}_0; u) \quad (19)$$

Usamos el supraíndice  $P$  para indicar las soluciones del modelo de trampa perfecta. Usando la ecuación que satisface  $G(\vec{s} - \vec{s}''; u)$  (sustituyendo (11) en (2)) obtenemos una nueva ecuación para  $R^P$

$$R^P(\vec{s}, \bar{s}_0; u) = \sum_{\vec{s}''} G(\vec{s} - \vec{s}''; u) \left\{ v(\vec{s}'', \bar{s}_0; u) - \psi_0(\vec{s}'' - \bar{s}_1; u) R^P(\vec{s}_1 - \bar{s}_0; u) \right\} \quad (20)$$

notando que la densidad de probabilidad de arribo al sitio  $\vec{s}$  coincidirá con la solución del problema homogéneo equivalente, descontadas las trayectorias que pasan por el sitio  $\bar{s}_1$ . Resolviendo (20) para  $R^P(\vec{s}_1 - \bar{s}_0; u)$  obtenemos finalmente

$$R^P(\vec{s}, \bar{s}_1; u) = 0$$

$$R^P(\vec{s}, \bar{s}_0; u) = \chi(\vec{s} - \bar{s}_1; u) F(\vec{s}_1 - \bar{s}_0; u) + R(\vec{s} - \bar{s}_0; u) \quad \bar{s}_0 \neq \bar{s}_1 \quad (21)$$

con

$$\chi^P(\bar{s} - \bar{s}_1; u) = \delta_{\bar{s}, \bar{s}_1} - G(\bar{s} - \bar{s}_1; u) \quad (22)$$

En el modelo de trampa perfecta el atrapamiento se produce en el instante de arribo a  $\bar{s}_1$ , por lo que la densidad de probabilidad de absorción (APD) coincide con  $R^P(\bar{s}_1, \bar{s}_0; u)$ .

$$A^P(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; u) = [1 - \delta_{\bar{s}_1, \bar{s}_0}] F(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; u) \quad (23)$$

Encontramos así que la APD para el modelo de trampa perfecta coincide con la FPTD  $\bar{s}_0 \neq \bar{s}_1$ . Sin embargo, para  $\bar{s}_0 = \bar{s}_1$ , la APD resulta idénticamente nula en consistencia con la suposición (18).

### 3 El Modelo de Trampa Imperfecta

Para el modelo de trampa imperfecta la WTD, SJP y densidad de probabilidad de atrapamiento,  $\psi^A(t)$ , determinadas en CI son.

$$\begin{aligned} \Psi_1(t) &= e^{-\kappa t} \Psi_0(t) \\ \psi_1(t) &= e^{-\kappa t} \psi_0(t) \\ \psi^A(t) &= \kappa \Psi_1(t) \end{aligned} \quad (24)$$

En particular la expresión para  $\psi^A(t)$  refleja la suposición de una tasa de atrapamiento finita y constante,  $\kappa$ , mientras el caminante permanece en  $\bar{s}_1$ .

El problema del primer salto fue también considerado en CI usando la densidad de probabilidad  $\rho(\tau)$  para el intervalo de tiempo  $\tau$  transcurrido entre la llegada del caminante a  $\bar{s}_1$  y  $t = 0$ . Se determinó allí

$$\begin{aligned} \Upsilon_1(t) &= e^{-\kappa t} \int_0^t d\tau \rho(\tau) [1 - \Psi^A(\tau)] \frac{\Psi_0(t + \tau)}{\Psi_0(\tau)} \\ v_1(t) &= e^{-\kappa t} \int_0^t d\tau \rho(\tau) [1 - \Psi^A(\tau)] \frac{\psi_0(t + \tau)}{\Psi_0(\tau)} \\ v^A(t) &= \kappa \Upsilon_1(t) \end{aligned} \quad (25)$$

donde  $v^A(t)$  es la densidad de probabilidad de que el caminante pase al limbo sin haber abandonado el sitio trampa.

En (25)

$$\Psi^A(\tau) = \int_0^\tau dt' \psi^A(t') \quad (26)$$

es la probabilidad de que el caminante haya sido atrapado antes de  $t = 0$ , cuando su posición inicial es  $\bar{s}_1$ .

La relación de recurrencia para la densidad de probabilidad de arribo resulta

$$R^I(\bar{s}, \bar{s}_0; u) = \sum_{\bar{s}' \neq \bar{s}_1} \psi_0(\bar{s} - \bar{s}'; u) R^I(\bar{s}', \bar{s}_0; u) + v(\bar{s}, \bar{s}_0; u) + \psi_1(\bar{s} - \bar{s}_1; u) R^I(\bar{s}_1, \bar{s}_0; u) \quad (27)$$

El supraíndice  $I$  indica los resultados para el modelo de trampa imperfecta. Recurriendo a la relación que satisface  $G(\bar{s} - \bar{s}'; u)$  obtenemos ahora

$$R^I(\bar{s}, \bar{s}_0; u) = \hat{v}(\bar{s}_0; u) \{R(\bar{s} - \bar{s}_0; u) + \chi^I(\bar{s}, \bar{s}_1; u) F(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; u)\} \quad (28)$$

con las definiciones

$$\hat{v}(\bar{s}_0; u) = \begin{cases} \frac{v_1(u)}{v_0(u)} & \bar{s}_0 = \bar{s}_1 \\ 1 & \bar{s}_0 \neq \bar{s}_1 \end{cases} \quad (29)$$

y

$$\chi^I(\bar{s}, \bar{s}_1; u) = \chi^P(\bar{s} - \bar{s}_1; u) \frac{1 - \frac{\psi_1(u)}{\psi_0(u)}}{1 - \frac{\psi_1(u)}{\psi_0(u)} F^S(\bar{0}; u)} \quad (30)$$

En el modelo de trampa imperfecta el atrapamiento se produce luego de un tiempo  $t$  de haber llegado el caminante a  $\bar{s}_1$  con una probabilidad  $\psi^A(t) dt$ . Esto nos permite calcular la APD mediante la convolución

$$A^I(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; t) = v^A(t) \delta_{\bar{s}_1, \bar{s}_0} + \int_0^t dt' \psi^A(t - t') R^I(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; t') \quad (31)$$

El primer término en el segundo miembro toma en cuenta las realizaciones en que  $\bar{s}_0 = \bar{s}_1$  y el caminante es absorbido sin abandonar la trampa. Finalmente obtenemos en la representación de Laplace

$$A^I(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; u) = \frac{\psi^A(u) A^P(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; u)}{1 - \frac{\psi_1(u)}{\psi_0(u)} F^S(\bar{0}; u)} + \delta_{\bar{s}_1, \bar{s}_0} \left\{ \frac{\psi^A(u) F(\bar{0}; u)}{1 - \frac{\psi_1(u)}{\psi_0(u)} F^S(\bar{0}; u)} \frac{v_1(u)}{v_0(u)} + v^A(u) \right\} \quad (32)$$

que establece una relación entre las soluciones del modelo de trampa perfecta y trampa imperfecta para  $\bar{s}_0 \neq \bar{s}_1$ .

La probabilidad condicional de encontrar el caminante en el sitio  $\bar{s}$  al tiempo  $t$  es

$$\begin{aligned} P^I(\bar{s}, \bar{s}_0; t) &= \int_0^t dt' \Psi_0(t - t') R^I(\bar{s}, \bar{s}_0; t') + \Upsilon_0(t) \delta_{\bar{s}, \bar{s}_0} \quad \bar{s} \neq \bar{s}_1 \\ P^I(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t) &= \int_0^t dt' \Psi_1(t - t') R^I(\bar{s}_1 - \bar{s}_0; t') + \Upsilon_1(t) \delta_{\bar{s}_1, \bar{s}_0} \end{aligned} \quad (33)$$

y tomando en cuenta (24) y (25), podemos establecer la relación

$$A^I(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t) = \kappa P^I(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t) \quad (34)$$

que resulta equivalente a la condición de contorno de Collins y Kimball<sup>(1)</sup> para el problema continuo: el flujo de probabilidad al limbo resulta proporcional a la probabilidad de encontrar la partícula en el sitio trampa.

### Un Ejemplo

Suponemos el modelo de Condat<sup>(8)</sup> para una red unidimensional homogénea infinita, donde el caminante

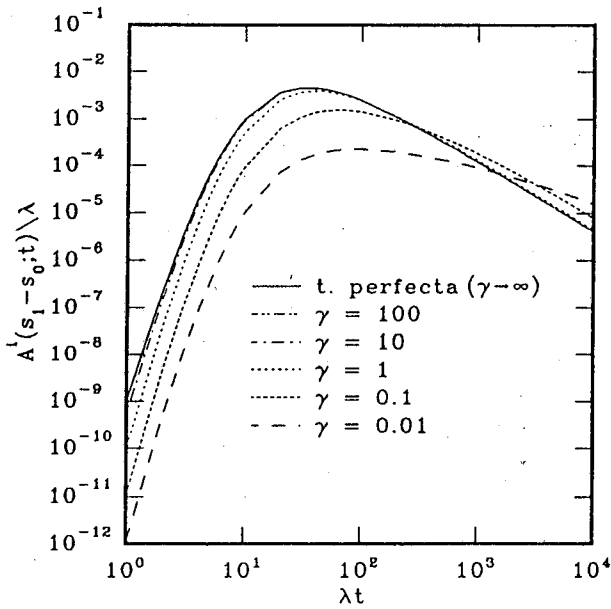


Figura 2: APD vs.  $t$  para trampa imperfecta. En la figura se ilustran las curvas correspondientes a distintos valores de la intensidad de la trampa. El resultado de trampa perfecta corresponde al límite de  $\gamma \rightarrow \infty$ . En todos los casos se supone que el caminante se encuentra inicialmente a una distancia  $|s_0 - s_1| = 10$  en  $t = 0$ .

efectúa una CTRW con saltos a primeros vecinos y WTD exponencial

$$\psi_0(s - s'; t) = \frac{1}{2} \left[ \delta_{s, s'+1} + \delta_{s, s'-1} \right] \lambda e^{-\lambda t} \quad (35)$$

Consideramos en primer término  $s_0 \neq s_1$  en (31)

$$A^I(s_1 - s_0; u) = \frac{\left[ \frac{u}{\lambda} + 1 - \sqrt{\frac{u}{\lambda} \left( \frac{u}{\lambda} + 2 \right)} \right]^{|s_1 - s_0|}}{1 + \frac{\sqrt{\frac{u}{\lambda} \left( \frac{u}{\lambda} + 2 \right)}}{\gamma}} \quad (36)$$

En esta expresión  $\lambda^{-1} = \langle t \rangle$  corresponde al tiempo medio de residencia en un sitio regular de red y hemos definido

$$\gamma = \frac{\kappa}{\lambda} \quad (37)$$

En la figura 2 graficamos los valores que se obtienen para una separación inicial  $|s_1 - s_0| = 10$  y distintos valores del parámetro  $\gamma$ , correspondiendo la curva indicada como trampa perfecta al límite  $\kappa \rightarrow \infty$  (ver CI). Los valores en la representación temporal han sido calculados numéricamente mediante el algoritmo LAPIN<sup>(18)</sup> para el cómputo de la transformada inversa de Laplace, con una escala de tiempos renormalizada por  $\lambda$ .

A tiempos cortos encontramos que los valores de APD para trampa imperfecta son en general menores que los valores para el modelo de trampa perfecta. Estos valores disminuyen para valores decrecientes de  $\gamma$

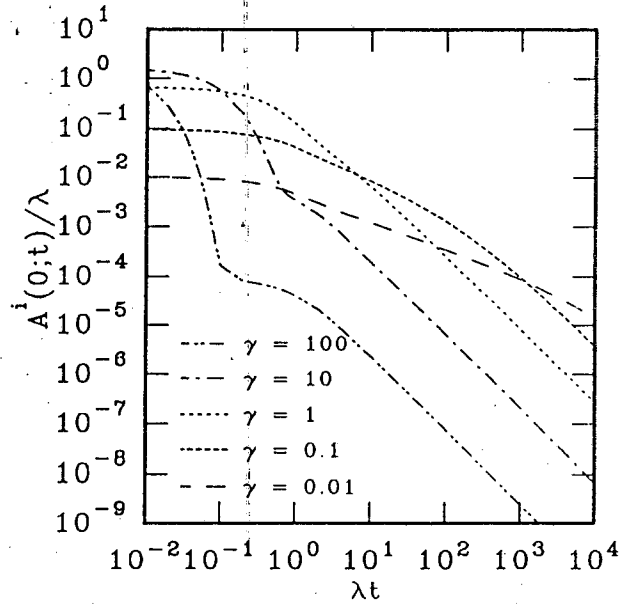


Figura 3: APD vs.  $t$  para trampa imperfecta en el caso de separación inicial nula (en  $t = 0$  el caminante se encuentra en la posición de la trampa). En la figura se ilustran las curvas correspondientes a distintos valores de la intensidad de la trampa.

(y consecuentemente de  $\kappa$  si suponemos  $\lambda$  fijo) consistente con la mayor probabilidad de escape en una dada visita al sitio trampa. A tiempos largos, por el contrario, observamos un aumento de la APD con una disminución de  $\gamma$ .

Consideramos ahora la APD para  $s_0 = s_1$ : la posición inicial del caminante coincide con el sitio trampa. Conforme los resultados de CI, en este caso resulta necesario proponer un modelo para la elección de  $t = 0$ , aún cuando hayamos supuesto una WTD exponencial. Elegimos aquí  $\rho(\tau) = \lambda \Psi_0(\tau)$ , correspondiente a la condición inicial para el proceso estacionario en el problema homogéneo equivalente<sup>(20)</sup>. Encontramos para el factor de reducción definido en CI

$$\bar{\rho} = \frac{2}{2 + \gamma} \quad (38)$$

Los resultados correspondientes se ilustran en la figura 3 para los mismos valores de  $\gamma$  considerados en la figura 2. La curva correspondiente al límite  $\kappa \rightarrow \infty$  corresponde a  $A^P(0; t) = 0$ . Encontramos nuevamente en el comportamiento a tiempos largos que la APD disminuye para valores crecientes de  $\gamma$ . A tiempos cortos, sin embargo, encontramos un comportamiento distinto ya que la APD crece con  $\gamma$  hasta un valor máximo, que con la elección adoptada para  $\rho(\tau)$  resulta  $\gamma = 2$ , y luego disminuye para valores crecientes de  $\gamma > 2$ . El comportamiento resulta consistente con el límite  $\kappa \rightarrow \infty$ .

#### 4. Probabilidad de Supervivencia

Supongamos ahora un conjunto de caminantes en la red, distribuidos inicialmente con una concentración  $c_0(\vec{s}_0)$ . Calculamos para este problema la probabilidad de supervivencia definida como la probabilidad de que al tiempo  $t$  ninguno de los caminantes presentes en la red al tiempo  $t=0$  haya sido atrapado, que denotamos  $\Phi(t)$ . Efectuamos el cálculo sustituyendo en la propuesta de Bendler y Shlesinger<sup>(19)</sup> la FPTD por la APD

$$\Phi(t) = \exp \left[ - \int_0^t dt' \sum_{\vec{s}_0} A(\vec{s}_1 - \vec{s}_0; t') c_0(\vec{s}_0) \right] \quad (39)$$

El integrando en el exponente de (39) es la tasa de reacción. Pasando a la representación de Laplace, el exponente resulta

$$c(u) = \frac{1}{u} K(u) \quad (40)$$

siendo

$$K(u) = \sum_{\vec{s}_0} A(\vec{s}_1 - \vec{s}_0; u) c_0(\vec{s}_0) \quad (41)$$

la tasa de reacción en la representación de Laplace. Si consideramos el modelo de trampa perfecta, la sustitución de (23) en (41) da

$$K^P(u) = \sum_{\vec{s}_0 \neq \vec{s}_1} F(\vec{s}_1 - \vec{s}_0; u) c_0(\vec{s}_0) \quad (42)$$

para la tasa de reacción.

Si suponemos que la concentración inicial corresponde al estado estacionario del problema homogéneo equivalente,<sup>(2)</sup> se cumplirá la relación

$$c^E(\vec{s}) = \sum_{\vec{s}_0} P^E(\vec{s} - \vec{s}_0; t) c^E(\vec{s}_0) \quad (43)$$

siendo  $P^E$  la probabilidad condicional de desplazamiento para el proceso estacionario en el problema homogéneo equivalente. Obtenemos para esta condición inicial

$$K^{PE}(u) = c^E(\vec{s}_1) \frac{\frac{1}{u} - P^E(\vec{0}; u)}{P^G(\vec{0}; u)} \quad (44)$$

en el modelo de trampa perfecta.

Para el modelo de trampa imperfecta, la sustitución de (32) en (41) nos da a su vez

$$K^{IE}(u) = \frac{\psi^A(u) K^{PE}(u) + \epsilon(u) c^E(\vec{s}_1)}{1 - \frac{\psi_1(u)}{\psi_0(u)} F^S(\vec{0}; u)} \quad (45)$$

para la tasa de reacción donde hemos definido la función auxiliar

$$\epsilon(u) = v^{AE}(u) [1 + \Psi_1^E(u) v_1^E(u) - \psi_1^E(u) \Upsilon_1^E(u)] \quad (46)$$

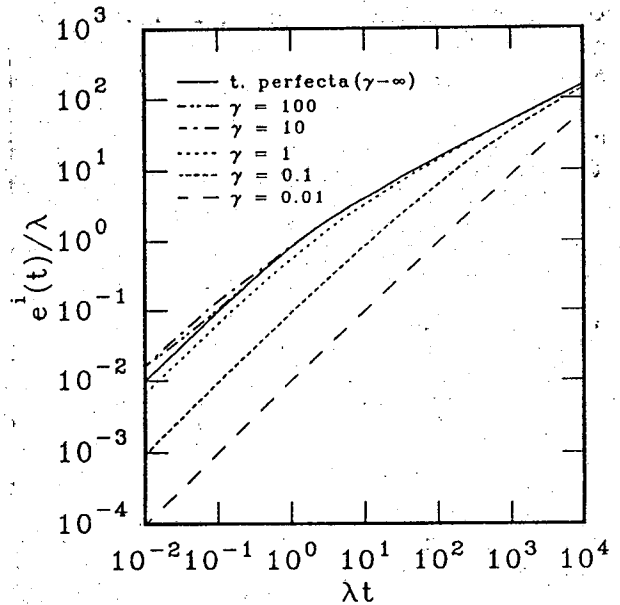


Figura 4:  $e^t(t)$  vs.  $t$  para el modelo de trampa imperfecta. El caso límite para  $\gamma (= \kappa/\lambda) \rightarrow \infty$  ha sido incluido a partir del resultado de trampa perfecta. Nótese el valor de  $e^t(t)$  ligeramente mayor que  $e^P(t)$  a tiempos cortos para valores de  $\gamma > 2$ .

Las funciones indicadas por el supraíndice  $E$  se obtienen al asumir  $\rho(\tau) = \lambda \Psi_0(\tau)$  en (25)

$$\begin{aligned} \Upsilon_1^E(t) &= \lambda e^{-\kappa t} \int_0^t d\tau \Psi_0(t+\tau) [1 - \Psi^A(\tau)] \\ v_1^E(t) &= \lambda e^{-\kappa t} \int_0^t d\tau \psi_0(t+\tau) [1 - \Psi^A(\tau)] \\ v^{AE}(t) &= \kappa \Upsilon_1^E(t) \end{aligned} \quad (47)$$

Cabe aclarar que la relación (45) entre las tasas de reacción para los modelos de trampa perfecta e imperfecta es de un carácter general, apareciendo el modelo asumido para la elección de  $t=0$  a través de  $\rho(\tau)$ .

Encontramos así una relación entre los resultados de ambos modelos. La influencia de la difusión aparece a través de los resultados de trampa perfecta:  $A^P$  en (32) y  $K^P$  en (45).

#### El ejemplo

Analizamos el exponente (40) en la representación temporal para los modelos de trampa perfecta e imperfecta para el ejemplo de la sección anterior.

Los resultados se muestran en la figura 4 manteniendo los mismos valores de  $\gamma$ .

Comparando estos resultados con los de Condat<sup>(8)</sup>, encontramos que ambos coinciden bajo la hipótesis de sincronización. Nuestra solución arroja resultados distintos a tiempos cortos, dependiendo de la suposición que se haga de la elección  $t=0$ . Las curvas ilustradas en la figura 4 corresponden a la condición inicial estacionaria para el modelo homogéneo equivalente. Esta

suposición determina un vaciamiento parcial en la concentración inicial en el sitio trampa (total en el límite  $\gamma \rightarrow \infty$ ), que toma en cuenta el flujo de probabilidad al limbo determinado por la condición radiativa (34).

Si consideramos el comportamiento del exponente en el límite  $u \rightarrow 0$ , encontramos mediante un teorema Tauberiano, a tiempos largos la tendencia

$$e^{I'}(t) \simeq c \left[ 2\sqrt{\frac{2\lambda t}{\pi}} - 1 + \frac{1}{2\sqrt{2\pi\lambda t}} \right] \quad (48)$$

para el modelo de trampa perfecta y

$$e^I(t) \simeq c \left[ 2\sqrt{\frac{2\lambda t}{\pi}} - \left( 1 + \frac{4}{\gamma(\gamma+2)} \right) + \frac{1}{2\sqrt{2\pi\lambda t}} \left( 1 + \frac{4}{\gamma^2} \frac{1+2\gamma-\gamma^2}{2+\gamma} \right) \right] \quad (49)$$

para trampa imperfecta. Hemos supuesto aquí  $u \ll \min(\lambda, \kappa)$  o equivalentemente  $t \gg \max(1/\lambda, 1/\kappa)$ , donde  $\min$  representa al menor de sus argumentos y, similarmente,  $\max$  al mayor. En particular (48) puede obtenerse de (49) en el límite  $\gamma \rightarrow \infty$ .

Encontramos así que el exponente en  $\Phi^I(t)$  es siempre menor que el exponente  $e^{I'}(t)$  a tiempos largos, disminuyendo para valores de  $\gamma$  decrecientes. Observamos además que el término dominante es el mismo, indicando que a tiempos largos el proceso de absorción está dominando por el proceso difusivo.

Para determinar el comportamiento a tiempos cortos analizamos el exponente en el límite  $u \rightarrow \infty$ . Para trampa imperfecta el límite  $u \rightarrow \infty$  equivale a suponer  $u \gg \max(\lambda, \kappa)$ . Sin embargo esta suposición no puede asumirse para  $\kappa \rightarrow \infty$  (trampa perfecta) por lo que consideramos los modelos en forma separada, suponiendo para trampa perfecta sólo  $u \gg \lambda$ . El método enunciado nos permite obtener para trampa perfecta

$$e^{I'}(t) \simeq c \left[ \lambda t - \left( \frac{\lambda t}{2} \right)^2 + \frac{2}{3} \left( \frac{\lambda t}{2} \right)^3 \right] \quad (50)$$

en tanto que para trampa imperfecta obtenemos

$$e^I(t) \simeq c \left[ \frac{2\gamma}{2+\gamma} \lambda t - \frac{\gamma^2}{2+\gamma} \left( \frac{\lambda t}{2} \right)^2 + \frac{2}{3} \gamma^3 \left( \frac{\lambda t}{2} \right)^3 \right] \quad (51)$$

Encontramos así que el valor  $\gamma = 2$  marca un cambio en el comportamiento a tiempos cortos. Para valores de  $\gamma > 2$  el exponente a tiempos cortos para trampa imperfecta supera los valores obtenidos para trampa perfecta. Para valores de  $\gamma < 2$   $e^I(t) < e^{I'}(t)$  manteniéndose esta relación en general para todo  $t$ .

## 5 Discusión

Hemos presentado en esta comunicación un tratamiento analítico en la representación de Laplace para el problema de trampa imperfecta caracterizado por la condición radiativa (34) equivalente a

la condición propuesta por Collins y Kimball<sup>(4)</sup> para el problema en el continuo. Los resultados en la representación temporal pueden obtenerse recurriendo a un método de inversión numérica como el basado en el algoritmo LAPIN<sup>(18)</sup>.

Hemos encontrado que el comportamiento a tiempos cortos está determinando por la condición inicial que se asuma, aún suponiendo una densidad de tiempo de pausa exponencial para la CTRW. La influencia del proceso difusivo en magnitudes como la densidad de probabilidad de absorción, tasa de reacción o probabilidad de supervivencia aparece en forma equivalente en ambos modelos de atrapamiento: trampa perfecta e imperfecta; como surge de las relaciones (32) y (45). Expresado en otros términos el proceso de difusión en el modelo de trampa imperfecta está contenido en las respectivas magnitudes para el modelo de trampa perfecta. Hallamos así que el comportamiento asintótico a tiempos largos de ambos modelos resulta el mismo, mostrando una clase de universalidad del esquema de reacciones químicas<sup>(3)</sup>.

Reiteramos la importancia de la condición inicial supuesta para el análisis a tiempos cortos y medios de los resultados que se obtienen de un modelo particular de atrapamiento. Remarcamos que algunos resultados en tratamientos previos del problema<sup>(8)</sup> corresponden a la condición inicial de sincronización con el primer salto, y por ejemplo en el caso finito para la relajación dieléctrica en  $t = 0$  en el modelo de Glarum aparece como consecuencia de esta hipótesis.

## Referencias

- [1] A. Blumen, J. Klafter y G. Zumofen, en "Optical Spectroscopy of Glasses". I. Zschokke (ed.). Dordrecht, Reidel (1986).
- [2] J. L. Spouge, *J. Virology* **68**, 1782 (1994).
- [3] J. L. Spouge, A. Szabo y G. H. Weiss, *Phys. Rev. E* **54**; 2248 (1996).
- [4] F. C. Collins y G. E. Kimball, *J. Coll. Sci.* **4**: 425 (1949).
- [5] R. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **29**: 129 (1917).
- [6] S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.* **33**: 1371 (1960).
- [7] P. Debye, "Polar Molecules", Dover Publications, Nueva York (1945).
- [8] C. A. Condat, *Z. Phys. B* **77**, 313 (1989).
- [9] C. A. Condat, *Phys. Rev. A* **39**, 2112 (1989).
- [10] C. E. Budde, "Aplicaciones de Caminatas Aleatorias con Estados Internos". Tesis Doctoral, Fa.M.A.F. - U.N.C. (1995).
- [11] M. O. Cáceres, C. E. Budde y M. A. Ré, *Phys. Rev. E* **52**, 3462 (1995).

- [12] N. G. van Kampen, "Stochastic Processes in Physics and Chemistry", North Holland, Amsterdam (1981).
- [13] E. W. Montroll y G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
- [14] M. A. Ré y C. E. Budde, 82<sup>a</sup> Reunión Nacional de A.F.A., San Luis, Argentina (1997).
- [15] J. K. E. Tunaley, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1037 (1974).
- [16] J. W. Haus y K. W. Kehr, *Phys. Rep.* **150**, 265 (1987).
- [17] A. J. F. Siegert, *Phys. Rev.* **81**, 617 (1951).
- [18] G. Honing y U. Hirdes, *J. Comput. Appl. Math.* **10**, 113 (1984).
- [19] J. T. Bendler y M. F. Shlesinger, in "The Wonderful World of Stochastics", Ed. M. F. Shlesinger y G. H. Weiss, Elsevier Science Publishers, B.V. (1985).
- [20] M. Lax y H. Scher, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 781 (1977).