

ATRAPAMIENTO MULTIESTADO DE TASA FINITA MEDIADO POR DIFUSION

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.fis.uncor.edu

Denominamos multiestado a una reacción química genérica $A + B \rightarrow C$, cuando uno de los reactivos, por ejemplo A , o ambos pueden asumir distintos estados caracterizados cada uno de ellos por una velocidad de reacción diferente. En esta comunicación consideramos un modelo de reacción de dos estados mediado por difusión con tasa de reacción finita para cada uno de los dos estados posibles del reactivo fluctuante. Esta formulación generaliza anteriores tratamientos teóricos. El esquema puede extenderse con relativa simplicidad a más estados. El modelo de reacción se plantea como un problema de atrapamiento en una caminata aleatoria de tiempo continuo en una red, con propiedades de difusión generales para los caminantes y una trampa que fluctúa entre dos estados que se distinguen por el tiempo medio de atrapamiento en la coincidencia trampa-caminante. Se calculan la densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento de un caminante, la tasa de reacción y la probabilidad de supervivencia. Los resultados obtenidos se expresan en función de la densidad de probabilidad para el tiempo del primer pasaje para el problema equivalente sin atrapamiento.

A generic chemical reaction $A + B \rightarrow C$ is called multistate when one of the reactives, for instance A , or both of them may assume different states, each one of them being characterized by a distinct microscopic reaction rate. We present in this communication a bistate diffusion mediated reaction model with a finite microscopic reaction rate for each one of the fluctuating reactive states. This possibility generalizes previous models of dynamic trapping. The scheme may be easily extended to more intrinsic states. The model is formulated as a trapping problem in a continuous time random walk on a lattice, with general diffusion properties for the walkers and a fluctuating trap between two states distinguished by the mean trapping time when the walker is on the trap. It is calculated the probability density for the trapping time of a walker starting at a particular position of the lattice, the reaction rate and the survival probability. All of these magnitudes are expressed in terms of the first passage time density for the equivalent random walk model without trapping.

Pacs N^o 05.40+j; 05.60.+w; 02.50+Ey; 82.20 Fd

1 Introducción

Denominamos como proceso de atrapamiento en una caminata aleatoria de tiempo continuo (CTRW) a un proceso en el que un caminante, cuando alcanza un sitio particular de la red, desaparece de la misma. La magnitud a determinar en este problema es la densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento o densidad de probabilidad de absorción (APD) para una partícula que comienza su CTRW en un sitio de la red que denominamos en general \vec{s}_0 . Esta densidad puede interpretarse como la tasa de reacción para las partículas que inicialmente se encuentran en \vec{s}_0 . En la versión más simple del problema se supone que el atrapamiento es inmediato al arribo al sitio en que está ubicada la trampa, en cuyo caso la APD coincide con la densidad de probabilidad para el tiempo del primer pasaje (FPTD).

El concepto de atrapamiento es muy general y de utilidad para la descripción de diversos fenómenos físicos, químicos o biológicos⁽¹⁾. Así por ejem-

plo cuando consideramos los procesos de reacciones químicas mediados por difusión, el atrapamiento corresponde a la desaparición de los reactivos como tales, pasando a formar parte de una nueva especie: esquemáticamente $A + B \rightarrow C$ ⁽²⁾. En estos casos el tiempo de atrapamiento corresponde al tiempo en que ocurre la reacción. También puede aplicarse el esquema de atrapamiento al estudio de procesos infecciosos en los que el atrapamiento corresponde a la introducción de un virus en una célula⁽³⁾. El tiempo de atrapamiento corresponde en este caso 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⁽⁴⁾, de interés en particular cuando la resolución temporal de los experimentos estudiados permiten apreciar dicho comportamiento⁽⁵⁾.

Distintas generalizaciones se han propuesto al esquema de atrapamiento más simple basado en la aproximación de la FPTD, pudiendo agruparse en dos categorías que denominamos de atrapamiento imperfecto^(6,7) y de atrapamiento dinámico^(8,9), pudiendo incluso combinarse ambos tratamientos. El esquema de atrapamiento imperfecto consiste en suponer que la absorción del caminante no se da necesariamente en el instante de arribo al sitio trampa sino que por el contrario existe un tiempo finito de reacción en el encuentro entre los reactivos, pudiendo estos incluso separarse sin que se produzca la reacción en un encuentro. 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 los reactivos el atrapamiento sólo tiene lugar si la trampa está en un estado activo. La transición entre los estados internos de la trampa se suponen regulados por una dinámica independiente del proceso de difusión de los caminantes. Este esquema contempla también la posibilidad de que los reactivos se separen sin que se produzca la reacción. Recientemente se ha presentado una combinación de ambos esquemas en el espacio continuo⁽¹⁰⁾. En esta aproximación la trampa puede estar en distintos estados internos con distinta tasa de reacción en cada uno de ellos. En esta comunicación presentamos una generalización del esquema de atrapamiento multiestado en redes propuesto en una comunicación anterior⁽¹¹⁾: la reacción $A + B \rightarrow C$ se produce en el encuentro entre ambas especies con una tasa de reacción microscópica dependiente del estado interno de uno de los reactivos. Esto se refleja en el modelo aquí presentado asumiendo que la trampa puede encontrarse en distintos estados internos, cada uno caracterizado por una tasa de atrapamiento diferente. Suponemos aquí por razones de simplicidad una dinámica de atrapamiento de primer orden en cada estado.

Hemos elegido trabajar en base a una CTRW en una red dado que como ya fuera mencionado este esquema permite una mejor modelación del sistema a tiempos cortos.

2 Descripción del Modelo

Consideramos una red infinita con una distribución inicial de caminantes. Cada sitio en la red se identifica por un vector entero \vec{s} , de forma tal que, por ejemplo, para una red cúbica simple con parámetro de red a la posición de un caminante está dada por $\vec{x} = a\vec{s}$. Suponemos que en $t = 0$ los caminantes están distribuidos en la red con una concentración $c_0(\vec{s})$. Cada caminante puede efectuar una CTRW, caracterizada por la densidad de probabilidad temporal de saltos $\psi(\vec{s}, \vec{s}'; t - t')$, para la transición $\vec{s}' \rightarrow \vec{s}$ al cabo de un tiempo de permanencia $t - t'$ en el sitio \vec{s}' .

Suponemos además la presencia de una trampa en la posición \vec{s}_1 de la red. La reacción $A + B \rightarrow C$ es representada en el modelo como una transición de un

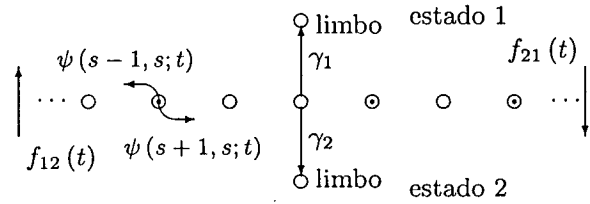


Figura 1: RW en una red unidimensional infinita en presencia de una trampa dinámica. Las transiciones entre sitios de la red quedan determinadas por la densidad de probabilidad $\psi(\vec{s}, \vec{s}'; t)$ (ver texto), independientemente del estado de la trampa. La absorción (transición al *limbo*) en el modelo se da a través de dos eventos mutuamente excluyentes: (e1) transición con la trampa en estado 1 lo que significa tasa de reacción γ_1 o (e2) el caminante en \vec{s}_1 hace una transición al limbo con la trampa en estado 2 lo que implica una tasa de reacción γ_2 . Las transiciones entre estados de la trampa están dadas por las densidades $f_{ij}(t)$.

caminante del sitio \vec{s}_1 a un estado de *limbo* del cual no puede regresar. En este trabajo consideramos una trampa multiestado, correspondiendo cada estado de la trampa a cada uno de los distintos estados posibles de activación de uno de los reactivos. Nos restringimos en esta comunicación a considerar dos estados posibles con una dinámica de reacción de primer orden en ausencia de difusión: la densidad de probabilidad condicional de atrapamiento al cabo de un tiempo t del encuentro de los reactivos es $\gamma_i \exp[-\gamma_i t]$ con un valor distinto de γ_i para cada estado de la trampa; condicionado a que el caminante ha permanecido en \vec{s}_1 . Sólo consideramos dos estados posibles para la trampa en esta comunicación, aún cuando la generalización a más estados es directa.

Los cambios de estado de la trampa están descritos por dos densidades de probabilidad $f_{ij}(t)$ para el tiempo de permanencia en el estado j previo a la transición $j \rightarrow i$. Suponemos que los cambios de estado de la trampa no afectan las propiedades de difusión de los caminantes *i.e.* la densidad $\psi(\vec{s}, \vec{s}'; t)$ es la misma para cualquiera de los estados de la trampa, salvo en el sitio \vec{s}_1 . En la posición de la trampa compiten dos procesos: la transición del caminante a un sitio vecino continuando con su CTRW y la transición al limbo o atrapamiento.

Ilustramos esquemáticamente el modelo propuesto con una versión unidimensional en la figura 1, aún cuando los resultados obtenidos son válidos para una red en general tridimensional.

El proceso de atrapamiento se produce a través de dos eventos mutuamente excluyentes: e1) el atrapamiento con la trampa en estado 1 con una tasa de reacción γ_1 y e2) el atrapamiento con la trampa en estado 2 con una tasa de reacción γ_2 . El modelo así planteado constituye una generalización del presentado en⁽¹¹⁾, en el que se consideró una situación

extrema correspondiente al límite $\gamma_1 \rightarrow \infty$; $\gamma_2 \rightarrow 0$: la trampa con un estado activo con tasa de reacción infinita (atrapamiento instantáneo) y un estado inactivo.

A continuación describimos brevemente el proceso de difusión de un caminante, el de cambio de estado de la trampa y la dinámica de reacción a fin de presentar las magnitudes que serán utilizadas en la resolución del problema.

2.1 El proceso de difusión

Resumimos aquí algunos resultados conocidos de la teoría CTRW para un caminante en una red infinita sin trampas, que denominamos el *problema homogéneo equivalente* o simplemente el *problema equivalente*, con una densidad de probabilidad de saltos $\psi(\vec{s}, \vec{s}'; t)$. Es un hecho bien establecido en la teoría^(12,13) la necesidad de considerar una densidad distinta $\nu(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$ para el primer salto.

A partir de estas magnitudes definimos la probabilidad de permanencia (*sojourn probability*)

$$\Psi(\vec{s}; t) = \int_t^\infty dt' \sum_{\vec{s}'} \psi(\vec{s}', \vec{s}; t') \quad (1)$$

en un sitio \vec{s} y para la posición inicial (primer salto)

$$\Upsilon(\vec{s}_0; t) = \int_t^\infty dt' \sum_{\vec{s}'} \nu(\vec{s}', \vec{s}_0; t') \quad (2)$$

Una magnitud central en la teoría CTRW es la probabilidad condicional $P(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$ de encontrar un caminante que comenzó su CTRW en el sitio \vec{s}_0 , en la posición \vec{s} al tiempo t . Esta probabilidad puede expresarse

$$P(\vec{s}, \vec{s}_0; t) = \Upsilon(\vec{s}_0; t) \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0} + \int_0^t dt' \sum_{\vec{s}'} P^G(\vec{s}, \vec{s}'; t-t') \nu(\vec{s}', \vec{s}_0; t') \quad (3)$$

donde P^G es la función de Green para la probabilidad para la posición en la CTRW *i.e.* la solución que se obtiene identificando

$$\nu(\vec{s}, \vec{s}_0; t) = \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0} \delta(t-0^+) \quad (4)$$

que corresponde a sincronizar el tiempo en la descripción del proceso con el instante de la transición a la posición inicial, considerada ésta como el primer salto⁽⁷⁾.

En la teoría CTRW resulta de interés para el estudio de los problemas de atrapamiento la densidad temporal de probabilidad para el tiempo del primer pasaje (FPTD) por el sitio \vec{s} : $F(\vec{s}, \vec{s}_0; t)$. Esta magnitud puede calcularse a partir de la probabilidad condicional para la posición, generalizando la ecuación en⁽¹⁴⁾ para una dinámica no markoviana

$$P(\vec{s}, \vec{s}_0; t) = \Upsilon(\vec{s}_0; t) \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0} + \int_0^t dt' P^G(\vec{s}, \vec{s}; t-t') F(\vec{s}, \vec{s}_0; t') \quad (5)$$

El primer término toma en cuenta las realizaciones en las que el caminante no se ha desplazado de su posición inicial al tiempo t . El segundo término incluye la contribución de las realizaciones restantes en las que el caminante visita el sitio \vec{s} por primera vez, arribando por primera vez al mismo en el instante t' , y se encuentra en el mismo sitio luego de transcurrido tiempo $t-t'$. Notamos que en el integrando aparece $P^G(\vec{s}, \vec{s}'; t)$, la probabilidad condicional para el caso sincronizado. Esto se debe a que suponemos que el instante de arribo para la primer visita es precisamente t' . Tomando transformada de Laplace en (5) obtenemos

$$F(\vec{s}, \vec{s}_0; u) = \frac{P(\vec{s}, \vec{s}_0; u) - \Upsilon(\vec{s}_0; u) \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0}}{P^G(\vec{s}, \vec{s}; u)} \quad (6)$$

donde indicamos la transformada de Laplace de una función del tiempo por la sustitución de la variable $t \rightarrow u$

$$g(u) = \int_0^\infty dt e^{-ut} g(t) \quad (7)$$

Señalamos que (6) es de validez general, ya que no depende de suposiciones particulares como por ejemplo markovianidad o proceso separable. La FPTD así obtenida resulta dependiente de la condición inicial asumida. En particular para el caso sincronizado (4) y dado que según (2) $\Upsilon(\vec{s}_0; t) = 0 \forall t$, obtenemos la función de Green para la FPTD

$$F^G(\vec{s}, \vec{s}_0; u) = \frac{P^G(\vec{s}, \vec{s}_0; u)}{P^G(\vec{s}, \vec{s}; u)} \quad (8)$$

Si en cambio, también para el caso sincronizado, no consideramos la transición a \vec{s}_0 como la primer visita sino la siguiente, expresado por la elección $\nu(\vec{s}, \vec{s}'; t) = \psi(\vec{s}, \vec{s}'; t)$, obtenemos

$$F^S(\vec{s}, \vec{s}_0; u) = \frac{P^G(\vec{s}, \vec{s}_0; u) - \Psi(\vec{s}_0; u) \delta_{\vec{s}, \vec{s}_0}}{P^G(\vec{s}, \vec{s}_0; u)} \quad (9)$$

Los resultados (8) y (9) sólo difieren entre sí cuando $\vec{s} = \vec{s}_0$, correspondiendo el resultado en (9) a la densidad de probabilidad de retorno al origen⁽¹⁵⁾.

Verificamos en general que

$$F(\vec{s}, \vec{s}_0; u) = \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}, \vec{s}'; u) \nu(\vec{s}', \vec{s}_0; u) \quad (10)$$

2.2 La dinámica para el cambio de estado

Denotamos por $f_{ij}(t)$ a la densidad de probabilidad para el tiempo de transición de la trampa desde el estado j : $f_{ij}(t) dt$ es la probabilidad de que la trampa haga la transición $j \rightarrow i$ entre t y $t+dt$ contado el tiempo desde que la trampa alcanzó el estado j . Para las fluctuaciones de la trampa será necesario definir además una densidad de probabilidad $h_{ij}(t)$ para la primer transición de la trampa desde la llegada del caminante al sitio \vec{s}_1 . Esta densidad de probabilidad para la primer transición deberá considerarse en cada

visita del caminante a la trampa, dado que en general en cada visita del caminante a \bar{s}_1 , habrá transcurrido un cierto tiempo (desconocido) desde que la trampa alcanzó el estado presente. A partir de estas densidades determinamos la probabilidad de mantener un estado interno de la trampa por

$$\Phi_j(t) = \int_t^\infty dt' f_{ij}(t') \quad (11)$$

y la probabilidad de mantener el estado inicial por

$$H_{i_0}(t) = \int_t^\infty dt' h_{i_0}(t') \quad (12)$$

En ambas ecuaciones hemos tenido en cuenta que en el modelo formulado la trampa sólo puede asumir dos estados posibles.

Aún cuando la ecuación central que presentamos para la resolución del problema en la próxima sección es de validez general, obtendremos un resultado analítico explícito al considerar una dinámica markoviana $f_{ij}(t) = \mu_j \exp(-\mu_j t)$, con μ_j la tasa de transiciones $j \rightarrow i$.

La simplificación introducida al suponer una dinámica markoviana se debe a que no es necesario en la teoría considerar para este caso una densidad de probabilidad distinta para la primer transición, según ya fuera discutido en⁽⁷⁾. En este caso la probabilidad condicional para encontrar la trampa en el estado i al tiempo t suponiendo j el estado inicial resulta

$$P_{ij}(t) = a_{ij} + b_{ij}e^{-\mu t} \quad (13)$$

con las definiciones

$$\begin{aligned} a &= \begin{bmatrix} \mu_- & \mu_- \\ \mu_+ & \mu_+ \end{bmatrix} \\ b &= \begin{bmatrix} \mu_+ & -\mu_- \\ -\mu_+ & \mu_- \end{bmatrix} \\ \mu &= \mu_1 + \mu_2 \\ \mu_+ &= \frac{\mu_1}{\mu} \\ \mu_- &= \frac{\mu_2}{\mu} \end{aligned} \quad (14)$$

2.3 El proceso de atrapamiento

Cuando un caminante llega al sitio \bar{s}_1 , la posición de la trampa, dos procesos entran en competencia: la transición a un sitio vecino, escapando de la trampa, y el atrapamiento o transición al limbo. Procediendo como en⁽¹¹⁾ calculamos la densidad de probabilidad temporal para ambas transiciones, suponiendo que el caminante llega a \bar{s}_1 en $t = t_0$ con la trampa en estado j . La densidad de probabilidad para el escape resulta así

$$\psi_{ij}(\bar{s}, \bar{s}_1; t - t_0) = \psi(\bar{s}, \bar{s}_1; t - t_0) C_{ij}(t - t_0) \quad (15)$$

correspondiendo a la densidad de probabilidad para el tiempo t de la transición $\bar{s}_1 \rightarrow \bar{s}$, con la trampa en estado i . Los símbolos C_{ij} en (15) se definen como

$$\begin{aligned} C_{jj}(t) &= e^{-\gamma_j t} H_j(t) + \\ &+ e^{-\gamma_j t} \Phi_j(t) \star e^{-\gamma_j t} f_{ji}(t) \star e^{-\gamma_j t} h_{ij}(t) + \\ &+ e^{-\gamma_j t} \Phi_j(t) \star e^{-\gamma_j t} f_{ji}(t) \star e^{-\gamma_j t} f_{ij}(t) \star \\ &\star e^{-\gamma_j t} f_{ji}(t) \star e^{-\gamma_j t} h_{ij}(t) + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{ij}(t) &= e^{-\gamma_i t} \Phi_i(t) \star e^{-\gamma_j t} h_{ij}(t) + \\ &+ e^{-\gamma_i t} \Phi_i(t) \star e^{-\gamma_j t} f_{ij}(t) \star \\ &\star e^{-\gamma_i t} f_{ji}(t) \star e^{-\gamma_j t} h_{ij}(t) + \\ &+ e^{-\gamma_i t} \Phi_i(t) \star e^{-\gamma_j t} f_{ij}(t) \star e^{-\gamma_i t} f_{ji}(t) \star \\ &\star e^{-\gamma_j t} f_{ij}(t) \star e^{-\gamma_i t} f_{ji}(t) \star e^{-\gamma_j t} h_{ij}(t) + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

donde el símbolo \star indica un producto de convolución entre las funciones

$$f(t) \star h(t) = \int_0^t dt' f(t-t') h(t') \quad (17)$$

En la expresión (16) $C_{jj}(t)$ es la probabilidad condicional de que la trampa se encuentre en el estado j cuando ha transcurrido un tiempo t desde la llegada del caminante a \bar{s}_1 sin que el caminante haya sido atrapado; condicionado a que no haya abandonado la posición \bar{s}_1 . Cada término en la suma corresponde a la contribución de cada una de las realizaciones en las que la trampa está en su estado inicial al tiempo t : manteniendo el estado inicial, aquellas en las que la trampa cambia de estado dos veces, etc.

Similarmente $C_{ij}(t)$ es la probabilidad condicional de que la trampa se encuentre en estado i cuando ha transcurrido un tiempo t desde que el caminante llegó a \bar{s}_1 con $i \neq j$, condicionado a que el caminante no haya dejado la posición \bar{s}_1 . En este caso cada término en la suma corresponde a la contribución de cada una de las distintas realizaciones que comienzan con la trampa en estado j y finalizan con la trampa en estado i , efectuando 1, 3, 5, ... transiciones.

Notamos que en cada término aparece la densidad de probabilidad para la primer transición de la trampa que refleja la siguiente situación: cuando la partícula alcanza la posición \bar{s}_1 en el instante $t = t_0$, el estado presente de la trampa habrá sido adquirido en general en un instante $t < t_0$ y por lo tanto la densidad de probabilidad para el tiempo de la primera transición diferirá de $f_{ij}(t)$.

Para las transiciones al limbo, en forma similar a lo discutido para el escape de \bar{s}_1 obtenemos la densidad de probabilidad

$$\zeta_{ij}(t) = \gamma_i \Psi(t) C_{ij}(t) \quad (18)$$

para el tiempo de transición al limbo con la trampa en estado i .

Debemos considerar además la situación del primer salto cuando la posición inicial del caminante es la de la trampa, $\bar{s}_0 = \bar{s}_1$, y el estado de la trampa es i_0 . En este caso la densidad de probabilidad para el tiempo del primer escape es

$$v_{ij}(\bar{s}, \bar{s}_1; t) = v(\bar{s}, \bar{s}_0; t) C_{ij}(t) \quad (19)$$

y corresponde a la densidad de probabilidad para el tiempo de la transición $\bar{s}_1 \rightarrow \bar{s}$ con la trampa en estado i .

Similarmente para el atrapamiento, sin abandonar la posición inicial, tenemos la densidad de probabilidad

$$\xi_{ij}(t) = \gamma_i \Upsilon(t) C_{ij}(t) \quad (20)$$

para el tiempo de atrapamiento o transición al limbo.

3 Densidad de Probabilidad de Absorción

Supongamos inicialmente un caminante en la posición \bar{s}_0 y la trampa con estado i_0 . Denotamos por $A_{i_0}(\bar{s}_0; t)$ la densidad de probabilidad para el tiempo de atrapamiento del caminante (APD). Para efectuar el cálculo de la APD definimos la magnitud auxiliar $F_{i_0, i_0}^{(n)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t)$: la densidad de probabilidad para el instante de arribo a \bar{s}_1 en la n -ésima visita (NPTD) con la trampa en estado i suponiendo que el caminante comienza su CTRW en \bar{s}_0 y que la trampa tiene inicialmente el estado i_0 . Para $n \geq 2$ la NPTD debe satisfacer una relación de recurrencia que refleja la siguiente condición: para que se produzca la visita n al sitio \bar{s}_1 , el caminante debe haber escapado de la posición \bar{s}_1 en su visita anterior: $(n-1)$. Si denotamos por t'' el instante de arribo en la visita $n-1$ y por t' el tiempo de escape con $t'' < t' < t$, la relación de recurrencia mencionada resulta

$$\begin{aligned} F_{i_0, i_0}^{(n)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t) &= \sum_{j_0} \int_0^t dt' P_{ij}(t, t') \times \\ &\times \sum_{\bar{s}'} F^G(\bar{s}_1, \bar{s}'; t-t') \int_0^{t'} dt'' \psi_{jj_0}(\bar{s}', \bar{s}_1; t'-t'') \times \\ &\times F_{j_0, i_0}^{(n-1)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t'') \end{aligned} \quad (21)$$

Señalamos que esta ecuación es válida en general cualesquiera sean las dinámicas que controlan los procesos de difusión o cambio de estado de la trampa. Sin embargo la resolución de la ecuación no es simple cuando consideramos dinámicas no markovianas para el cambio de estado o el atrapamiento. Así, tanto $P_{ij}(t, t')$ como $\psi_{jj_0}(\bar{s}', \bar{s}_1; t'-t'')$ dependerán del tiempo transcurrido entre el instante en que la trampa alcanza el estado j_0 y t'' , el instante de arribo del caminante a \bar{s}_1 en la visita $n-1$. Podemos aproximar la solución suponiendo que la función de dos tiempos $P_{ij}(t, t')$ puede sustituirse por una función $P_{ij}(t-t')$ de la diferencia de tiempos como en⁽⁸⁾, lo que convierte el segundo miembro de (21) en un producto de convolución, que pasa a ser un simple producto cuando consideramos la transformada de Laplace

$$F_{i_0, i_0}^{(n)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; u) = \sum_j \left[\widehat{F\psi} \right]_{ij} F_{j_0, i_0}^{(n-1)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; u) \quad (22)$$

donde denotamos por

$$\left[\widehat{F\psi} \right]_{ij} = \sum_{\bar{s}'_l} F_{il}^G(\bar{s}_1, \bar{s}'; u) \psi_{lj}(\bar{s}', \bar{s}_1; u) \quad (23)$$

y por

$$F_{ij}^G(\bar{s}_1, \bar{s}'; u) = \mathcal{L} \left[P_{ij}(t) F^G(\bar{s}_1, \bar{s}'; t) \right]$$

El resultado es exacto cuando suponemos una dinámica markoviana para los cambios de estado de la trampa, en cuyo caso $P_{ij}(t)$ toma la forma dada en (13). En este caso

$$F_{ij}^G(\bar{s}, \bar{s}'; u) = a_{ij} F^G(\bar{s}, \bar{s}'; u) + b_{ij} F^G(\bar{s}, \bar{s}'; u + \mu) \quad (24)$$

La suposición de dinámica markoviana para estos procesos simplifica los cálculos permitiendo obtener un resultado analítico.

La ecuación (21) es válida para $n \geq 2$ y se resuelve en la representación de Laplace una vez que encontramos la expresión para la FPTD ($n=1$) por el sitio \bar{s}_1 para un caminante que arranca en \bar{s}_0 . Distinguiamos aquí dos situaciones:

1) $\bar{s}_0 \neq \bar{s}_1$, en cuyo caso

$$F_{j_0, i_0}^{(1)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t) = P_{j_0, i_0}(t) F(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t) \quad (25)$$

con $F(\bar{s}_1, \bar{s}_0; t)$ la FPTD del problema homogéneo equivalente. Esta ecuación se justifica por la suposición de que las propiedades de difusión de los caminantes sólo se modifican en la posición de la trampa.

2) $\bar{s}_0 = \bar{s}_1$, cuando compiten los procesos de atrapamiento y escape. En este caso la FPTD corresponde a la densidad de probabilidad del primer retorno al origen (el caminante se escapa de la posición de la trampa en un instante t' y retorna a esta posición al cabo de un tiempo $t-t'$)

$$\begin{aligned} F_{j_0, i_0}^{(1)}(\bar{s}_1, \bar{s}_1; t) &= \int_0^t dt' \sum_{\bar{s}'_l} F^G(\bar{s}_1, \bar{s}'; t-t') \times \\ &\times P_{j_0, l}(t-t') v(\bar{s}', \bar{s}_1; t') C_{li_0}(t') \end{aligned} \quad (26)$$

Así aplicando reiteradamente la relación de recurrencia (22) y usando la expresión para la FPTD que corresponda según sea la posición inicial del caminante, obtenemos

$$F_{i_0, i_0}^{(n)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; u) = \sum_j \left[\widehat{F\psi} \right]_{ij}^{n-1} F_{j_0, i_0}^{(1)}(\bar{s}_1, \bar{s}_0; u) \quad (27)$$

Una vez resuelta la ecuación para la NPTD podemos calcular la densidad de probabilidad para el tiempo de absorción en la visita $n \geq 1$ del caminante que comenzó en \bar{s}_0 con la trampa en estado i_0 . Para que se produzca este atrapamiento el caminante deberá llegar a \bar{s}_1 en la visita n a un tiempo $t' < t$, el instante de absorción y luego efectuar la transición al limbo sin abandonar \bar{s}_1 al cabo de un tiempo $t-t'$

desde la llegada. Esto queda expresado por el producto de convolución

$$A_{i_0}^{(n)}(\vec{s}_0; t) = \sum_{ij} \zeta_{ij}(t) \star F_{j i_0}^{(n)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t) \quad (28)$$

Consideramos en forma separada la APD para la visita 0 que da cuenta de aquellas realizaciones en las que el caminante ocupa inicialmente la posición \vec{s}_1 y es absorbido sin que se produzca ninguna excursión a la red

$$A_{i_0}^{(0)}(\vec{s}_0; t) = \sum_i \xi_{i i_0}(t) \delta_{\vec{s}_0, \vec{s}_1} \quad (29)$$

Para calcular la densidad de probabilidad de absorción al tiempo t independientemente de la visita n que se produzca sumamos la contribución para todo número de visitas (eventos mutuamente excluyentes)

$$A_{i_0}(\vec{s}_0; t) = \sum_n A_{i_0}^{(n)}(\vec{s}_0; t) \quad (30)$$

Hasta aquí tenemos una expresión formal de validez general para cualquier dinámica. Si ahora pasamos a la representación de Laplace, en la aproximación de la ecuación (22), obtenemos finalmente

$$A_{i_0}(\vec{s}_0; u) = \sum_i \left\{ \xi_{i i_0}(u) \delta_{\vec{s}_0, \vec{s}_1} + \sum_{j j_0} \zeta_{ij}(u) \left[I - \widehat{F}\psi \right]_{j j_0}^{-1} F_{j_0 i_0}^{(1)}(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) \right\} \quad (31)$$

Obtenemos una forma más explícita para la dinámica markoviana (13) desarrollando los productos de matrices y distinguiendo los casos $\vec{s}_0 \neq \vec{s}_1$ de $\vec{s}_0 = \vec{s}_1$. Para la situación general, $\vec{s}_0 \neq \vec{s}_1$, la APD resulta

$$A_{i_0}(\vec{s}_0; u) = \frac{F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u) + b_{1 i_0} \pi_N(u) F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; u + \mu)}{\pi_D(u)} \quad (32)$$

con la definición de los símbolos

$$\begin{aligned} F_i^S(u) &= \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; u) \times \\ &\quad \times \left[\psi_{1i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) + \psi_{2i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) \right] \\ F_{i+}^S(u) &= \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; u + \mu) \times \\ &\quad \times \left[\mu_+ \psi_{1i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) - \mu_- \psi_{2i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) \right] \\ \pi_N(u) &= \frac{[\zeta_{11} + \zeta_{21}][1 - F_2^S] - [\zeta_{12} + \zeta_{22}][1 - F_1^S]}{[\zeta_{11} + \zeta_{21}][\mu_- + F_2^S] + [\zeta_{12} + \zeta_{22}][\mu_+ - F_1^S]} \\ \pi_D(u) &= \frac{(1 - F_1^S)(\mu_- + F_2^S) + (1 - F_2^S)(\mu_+ - F_1^S)}{(\zeta_{11} + \zeta_{21})(\mu_- + F_2^S) + (\zeta_{12} + \zeta_{22})(\mu_+ - F_1^S)} \end{aligned} \quad (33)$$

donde no hemos hecho explícita la dependencia en u de las funciones en las últimas definiciones a fin de dar más claridad a las expresiones.

Cuando $\vec{s}_0 = \vec{s}_1$, *i.e.* cuando el caminante parte de la posición de la trampa, en el cálculo hay que tomar

en cuenta la expresión particular para la densidad de probabilidad del tiempo del primer pasaje. Obtenemos en este caso

$$A_{i_0}(\vec{s}_1; u) = \frac{F_{i_0}(u) + \pi_N(u) F_{i_0+}(u)}{\pi_D(u)} + \sum_i \xi_{i i_0}(u) \quad (34)$$

con la definición de los símbolos

$$\begin{aligned} F_i(u) &= \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; u) \times \\ &\quad \times \left[v_{1i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) + v_{2i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) \right] \\ F_{i+}(u) &= \sum_{\vec{s}'} F^G(\vec{s}_1, \vec{s}'; u) \times \\ &\quad \times \left[\mu_+ v_{1i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) - \mu_- v_{2i}(\vec{s}', \vec{s}_1; u) \right] \end{aligned} \quad (35)$$

3.1 Probabilidad de Supervivencia y Tasa de Reacción

A partir de la distribución inicial $c_0(\vec{s})$ determinamos la probabilidad de que al tiempo t la reacción no se haya producido aún, equivalente a la probabilidad de que ninguno de los caminantes haya sido absorbido por la trampa⁽⁷⁾ o probabilidad de supervivencia

$$\Phi(t) = \exp \left[- \int_0^t dt' \sum_{\vec{s}_0, i_0} A_{i_0}(\vec{s}_0, t') c_0(\vec{s}_0) g_{i_0} \right] \quad (36)$$

donde g_{i_0} es la probabilidad de encontrar la trampa en el estado i_0 en $t = 0$. El integrando en el exponente de (36) corresponde a la tasa de reacción para el proceso de atrapamiento

$$k(t) = \sum_{\vec{s}_0, i_0} A_{i_0}(\vec{s}_0; t) c_0(\vec{s}_0) g_{i_0} \quad (37)$$

y puede determinarse analíticamente en la representación de Laplace a partir de (32) y (34). Denotamos por el supraíndice P la expresión correspondiente al atrapamiento en la aproximación del FPTD (el caminante es atrapado en el instante de arribo a la trampa)

$$k^P(t) = \sum_{\vec{s}_0 \neq \vec{s}_1} F(\vec{s}_1, \vec{s}_0; t) c_0(\vec{s}_0) \quad (38)$$

La exclusión de \vec{s}_1 en la suma para el modelo del primer pasaje se debe a que inicialmente la especie B no puede ocupar la misma posición que A debido a la suposición de atrapamiento inmediato en el arribo a \vec{s}_1 .

Sustituyendo la expresión para la APD, (32) y (34), en (37) y expresando el resultado en términos de la solución en la aproximación del FPTD (38) obtenemos

finalmente

$$k(u) = \frac{k^p(u) + \pi_N(u) [g_1\mu_+ - g_2\mu_-] k^p(u + \mu)}{\pi_D(u)} + \sum_{i_0} \left\{ \sum_i \xi_{i_0}(u) + \frac{F_{i_0}(u) + \pi_N(u)F_{i_0+}(u)}{\pi_D(u)} \right\} g_{i_0} c_0(\bar{s}_1) \quad (39)$$

De esta forma la solución al problema de reacciones multiestado queda expresada en función de la solución al problema en la aproximación del FPTD. Notamos además la contribución de los caminantes inicialmente en \bar{s}_1 dada por el último término.

En diversos problemas de aplicación presentes en la literatura, resulta de interés determinar la tasa de reacción (en particular su límite $t \rightarrow \infty$ o $u \rightarrow 0$) partiendo de las condiciones iniciales de equilibrio para el proceso de difusión y para el estado de la trampa

$$\frac{c^e(\bar{s})}{u} = \sum_{\bar{s}_0} P(\bar{s}, \bar{s}_0; u) c^e(\bar{s}_0) \quad (40)$$

$$g_1 = \mu_- \quad g_2 = \mu_+ \quad (41)$$

Bajo esta suposición, sustituyendo (6) y (40) en (38), obtenemos para la aproximación del atrapamiento perfecto o aproximación de la FPTD

$$k^{p,e}(u) = c^e(\bar{s}_1) \left[\frac{1}{uPG(\bar{s}_1, \bar{s}_1; u)} - \frac{\Upsilon(u)}{PG(\bar{s}_1, \bar{s}_1; u)} \right] \quad (42)$$

en tanto que para la solución con dinámica de habilitación y haciendo uso de (41)

$$k^e(u) = \frac{k^{p,e}(u)}{\pi_D(u)} + \sum_{i_0} \left\{ \sum_i \xi_{i_0}(u) + \frac{F_{i_0}(u) + \pi_N(u)F_{i_0+}(u)}{\pi_D(u)} \right\} g_{i_0} c_0(\bar{s}_1) \quad (43)$$

4 Proceso Separable y Condiciones Iniciales Sincronizadas

La expresión obtenida para la tasa de reacción puede compararse con resultados equivalentes obtenidos para el espacio continuo^(9,10). En estos trabajos se ha considerado la magnitud $\lambda(u) = [uk(u)]^{-1}$ motivado por el hecho de que los teoremas estándar⁽¹⁶⁾ para el comportamiento asintótico de una función establecen que $\lim_{t \rightarrow \infty} k(t) = \lim_{u \rightarrow 0} [uk(u)]$. Consideramos por lo tanto la expresión que se obtiene sustituyendo el resultado (43) para establecer la correspondiente comparación con los resultados de los trabajos mencionados. Aún cuando se encuentra una similitud formal, dado que en la expresión para el proceso multiestado aparece la tasa de reacción del proceso monoestado, encontramos algunas diferencias con los resultados del espacio continuo. Un aspecto propio del modelo en redes es la densidad de probabilidad diferenciada para el primer salto que

da lugar a la contribución del segundo término en la ecuación (43). En efecto, suponiendo condiciones iniciales sincronizadas (4), ya discutido en la sección 2.1, consistente en hacer coincidir el instante $t = 0$ con el instante de la transición a \bar{s}_0 , encontramos que desaparece la contribución del segundo término en (43). En esta aproximación obtenemos

$$\lambda(u) = \lambda^{p,e}(u) \pi_D(u) \quad (44)$$

Aún cuando desaparece la contribución originada en la densidad del primer salto, encontramos que la función que multiplica el resultado del caso monoestado es más compleja que la encontrada en el modelo en el continuo. Esta diferencia puede rastrearse hasta dos suposiciones en los modelos de continuo: la aproximación de regeneración del sistema en cada escape de la partícula de la posición de la trampa, y la restricción de escape en estado inactivo. Estas condiciones se consiguen en el modelo aquí propuesto en el caso particular de difusión markoviana, dada por una densidad de probabilidad separable para las transiciones entre sitios de la forma

$$\psi(\bar{s}, \bar{s}'; u) = p(\bar{s}, \bar{s}') \frac{\nu}{u + \nu} \quad (45)$$

y considerando además el caso límite $\gamma_1 \rightarrow \infty$ $\gamma_2 \rightarrow 0$. Esta última suposición es la que asegura el escape del caminante sólo en el estado inactivo. Bajo estas condiciones encontramos la coincidencia con los modelos del continuo

$$\pi_D(u) = 1 + \frac{\mu_1 \lambda^{p,e}(u + \mu)}{\mu_2 \lambda^{p,e}(u)} \quad (46)$$

Debemos señalar sin embargo que las discrepancias encontradas con los modelos formulados en el espacio continuo no invalidan los resultados aquí obtenidos, sino que por el contrario son consecuencia del mayor detalle con que ha sido formulado el problema. Como ya se mencionó, el problema del primer salto aparece en los problemas formulados en redes. Sin embargo son estos modelos los que pueden dar una mejor descripción del comportamiento del sistema a tiempos cortos. Por otra parte, salvo condiciones muy particulares, el sistema no se regenera con cada escape del caminante de una situación de atrapamiento y se consideran además las posibles fluctuaciones de la trampa en cada escape del caminante.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo hemos presentado un formalismo para el problema de atrapamiento biestado mediado por una dinámica de habilitación en una CTRW. Hemos generalizado tratamientos anteriores suponiendo una tasa microscópica de reacción finita en cada estado, para una dinámica de primer orden para el atrapamiento. El esquema resulta de utilidad por su aplicación a diversos problemas en el ámbito de la física, la química o la biología. El problema ha sido resuelto en

forma analítica para dinámicas generales en los procesos de difusión del caminante o de fluctuaciones de la trampa.

La expresión obtenida para la densidad de probabilidad para el tiempo de la n -ésima visita a \bar{s}_1 y la expresión para la densidad de probabilidad de absorción son de validez general, aún cuando la teoría depende de los modelos que se formulen para la dinámica que regula los cambios de estado interno. La solución analítica obtenida en forma explícita en esta comunicación se basa en la suposición de una dinámica markoviana de primer orden para los cambios de estado. Por otra parte el resultado obtenido es válido para un proceso difusivo en general no markoviano.

La APD ha quedado expresada en función de la FPTD para el problema homogéneo equivalente y las magnitudes que determinan la dinámica de la trampa. El resultado obtenido generaliza resultados anteriores, como puede verificarse considerando el caso límite $\gamma_1 \rightarrow \infty$, $\gamma_2 \rightarrow 0$ que nos devuelve la solución del problema de atrapamiento con dinámica de habilitación⁽⁷⁾. Asimismo, si consideramos $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ reobtenemos la solución para el problema de tasa de absorción finita⁽¹¹⁾ (trampa imperfecta).

También se han presentado las expresiones generalizadas para la probabilidad de supervivencia y la tasa de reacción. Los resultados obtenidos han sido comparados con los obtenidos por otros autores en modelos formulados en el espacio continuo. Se ha mostrado la coincidencia de ambos tratamientos en los casos particulares apropiados. Sin embargo el modelo aquí formulado presenta una mayor generalidad y considera adecuadamente las fluctuaciones de la trampa en los casos de escape del caminante. En particular es un hecho bien establecido que los modelos en redes resultan más adecuados para considerar el comportamiento a tiempos cortos en los problemas de atrapamiento, que es el caso en que resulta de mayor interés considerar estos modelos generalizados, ya que en el límite a tiempos largos los resultados son equivalentes al de un problema de atrapamiento monoestado con una tasa de reacción intermedia entre los valores considerados⁽¹⁰⁾.

Señalamos finalmente que el método de resolución propuesto constituye una buena aproximación para tratar problemas con dinámica de habilitación no markoviana. Esta línea de estudio está siendo desarrollada y pronto se comunicarán sus resultados.

Agradecimientos: Los autores agradecen el financiamiento de Agencia Córdoba Ciencia y SeCyT-UNC para este proyecto.

Referencias

[1] N. S. Goel y N. Richter-Dyn en "Stochastic Models in Biology", Academic Press, New York, 1974.
A. Blumen, en "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in glasses", Eds. Th. Dorfmueller & G. Williams, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1987.

[2] S. A. Rice, "Diffusion-Limited Reactions" en Chemical Kinetics, vol. 25, Eds. C. H. Bamford, C. F. H. Tipper y R. G. Compton, Elsevier, Amsterdam (1985).
Publicaciones de la conferencia sobre "Models of Non-Classical Reaction Rates", J. Stat. Phys. 65, n 5 y 6 (1991).

[3] J. L. Spouge, J. Virology 68, 1782 (1999).

[4] C. Aslangul, J. Stat. Phys. 94, 219 (1999).

[5] J. T. Chuang y K. B. Eisenthal, J. Chem. Phys. 62, 2213 (1975).

[6] C. A. Condat, Z. Phys. B 77, 313 (1989).

[7] M. A. Ré y C. E. Budde, Phys. Rev. E 61, 1110 (2000).

[8] C. E. Budde, M. O. Cáceres y M. A. Ré, Europhys. Lett. 32, 205 (1995).
M. O. Cáceres, C. E. Budde y M. A. Ré, Phys. Rev. E 52, 3462 (1995).
M. A. Ré, C. E. Budde y M. O. Cáceres, Phys. Rev. E 54, 4427 (1996).

[9] J. L. Spouge, A. Szabo y G. H. Weiss, Phys. Rev. E 54, 2248 (1996).
J. L. Spouge, Phys. Rev. E 55, 421 (1997).

[10] Wen-Shyan Sheu, J. Chem. Phys. 110, 5469 (1999).

[11] M. A. Ré y C. E. Budde, Anales A.F.A. 10, 33 (1999).

[12] J. K. E. Tunaley, Phys. Rev. Lett. 39, 1037 (1977).

[13] M. Lax y H. Scher, Phys. Rev. Lett 39, 781 (1977).

[14] J. W. Haus y K. W. Kehr, Phys. Rep. 150, 265 (1987).

[15] G. Pólya, Math. Ann. 84, 149 (1921).

[16] W. Feller, "An Introduction to Probability Theory and its Applications", Wiley, New York(1968).